

Apparate.

W. Bröndler, *Siedestäbchen aus Glas.* (Vgl. PIESCZEK, Chem.-Ztg. 36. 198; C. 1912. I. 1073.) Das Siedestäbchen (hergestellt von F. HUGERSHOFF, Leipzig, Carolinenstr. 13) besteht aus einem dünnen Glasstabe, der an einem Ende eine winzige zylindrische Luftkammer trägt; das andere unwirksame Ende ist durch ein Knöpfchen aus farbigem Glase kenntlich gemacht. Man stellt das „Siedestäbchen“ mit der Luftkammer nach unten schräg in die zu erhaltende Fl.; wenn die Temp. der letzteren bis nahe zum Kp. gestiegen ist, findet an der Berührungsstelle zwischen dem winzigen Luftbläschen und der Fl. eine fortgesetzte B. von rasch aufeinander folgenden Dampfbläschen statt, welche das Stoßen dauernd verhindert. — Auch dann, wenn eine Ausfällung fein suspendierter, schwerer Stoffe in sd. Lsg. vorzunehmen ist, verdient das Siedestäbchen vor einer Vorrichtung mit größerer Luftkammer den Vorzug. — Nach der Benutzung bringt man das mit W. abgespülte Siedestäbchen einige Zeit an einen über 100° warmen Ort. Es ließ sich besonders vorteilhaft verwenden, um den O-Verbrauch von W. mittels schwefelsäurehaltiger Permanganlg. zu bestimmen, weiter um Schwefelsäure u. Alkalien zu konzentrieren. (Chem.-Ztg. 37. 111. 25/1. 1913. [1/12. 1912.] Dresden.)
BLOCH.

Harold Canning Chapin, *Modifizierter Victor Meyer-Apparat.* Die Einrichtung des App. erklärt sich aus nebenstehender Abbildung (Fig. 9). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 684. September [24/6.] 1912. Troy. New-York. WALKER Lab. RENSSLAER polytechn. Inst.)
GRIMME.

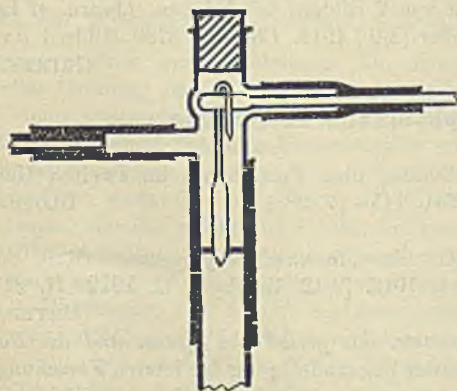


Fig. 9.

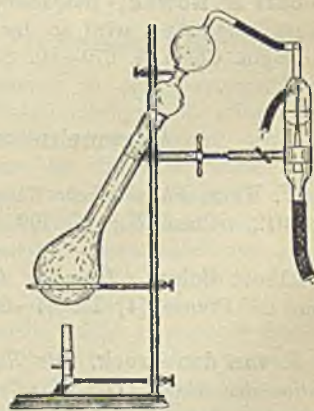


Fig. 10.

A. P. Sy, *Apparat zum geruchlosen Stickstoffaufschluß nach Kjeldahl.* Der Aufschlußkolben (siehe Fig. 10) ist mit einem Glasaufsatz verschlossen, der seinerseits
XVII 1.

mittels Gummischlauches mit einem Kondensator verbunden ist, in welchem die sauren Dämpfe kondensiert werden und nach Mischung mit W. in den Abfluß gelangen. Bezugsquelle: EIMER & AMEND, New-York City. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 680—81. September [4/6.] 1912. Buffalo. N.-Y. Univ.) GRIMME.

Frank Shedden, *Einfache Form eines Gasgenerators*. Vf. beschreibt einen WÖHLERSchen App. von großen Abmessungen, der als Gasentwickler für Laboratoriumsarbeiten dienen soll. Er kann bis 5 l Fl. und einige kg fester Substanz fassen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 3. 15/1. 1913. [31/10.* 1912.]) RÜHLE.

Lindt, *Eine Hilfsapparatur zur Erhaltung eines konstanten Titers in Titrierflüssigkeiten*. Um zu vermeiden, daß in Vorratsflaschen, die direkt mit der Bürette verbunden sind, der Titer der Lsgg. infolge Verdunstens sich ändert, läßt Vf. die Vorratsflasche nicht direkt mit der Außenluft kommunizieren, sondern schaltet eine Waschflasche ein, welche mit einer dem Zweck entsprechenden Fl. gefüllt ist. Das Verbindungsrohr zwischen beiden Flaschen taucht zweckmäßig fast ebenso tief wie das Abfüllrohr in die Titrierflüssigkeit ein und ragt oben noch ca. 25 cm (ebenso auch die Röhren der Waschflasche) über den Stopfen hinaus. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 139—40. 8/12. 1912.) GROSCHUFF.

Alexander Charles Cumming, *Eine zur Erleichterung des Füllens abgeänderte Hempelsche Doppelpipette*. Die obere Kugel des zur Aufnahme der absorbierenden Lsg. vorgesehenen Kugelpaares ist mit einem seitlichen, mit Gummistopfen verschließbaren Tubus versehen, der zum Einfüllen des Reagenses dient. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 9. 15/1. 1913. [22/10.* 1912.]) RÜHLE.

Rudolf Horch, *Eine brauchbare Hopfenzerkleinerungsmaschine fürs Brauereilaboratorium*. Zum Zerkleinern des Hopfens für die Analyse benutzt Vf. die schwedische Hackmaschine Husqvarna, eine Haushaltungsmaschine besonderer Konstruktion. (Webschr. f. Brauerei 29. 712—13. 21/12. 1912. Pfungstadt. Betriebslab. der Exportbrauerei JUSTUS HILDEBRAND.) KEMPE.

Carl A. Nowak, *Einfache und billige Leitfähigkeitszelle*. Der leicht selbst herzustellende App. wird an der Hand von 2 Bildern beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 679—80. September [8/6.] 1912. Chicago. 2739 Mildred Ave.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über Fortschritte im zweiten Halbjahr 1912. (Chem.-Ztg. 37. 109—10. 25/1. 115—17. 28/1.) BLOCH.

Albert Colson, *Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 51—60. 20/1. 1913. [9/12. 1912]. — C. 1912. II. 311.) MEYER.

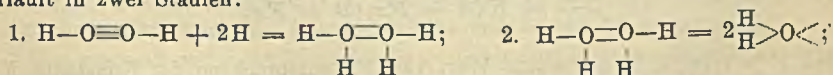
A. van den Broek, *Die Radioelemente, das periodische System und die Konstitution der Atome*. Der Vf. erörtert unter Zugrundelegung der letzten Forschungsergebnisse die Änderungen, welchen unsere Anschauungen über die Zahl und Nomenklatur der Radioelemente unterworfen wurden. Durch die Auffindung je eines neuen α -strahlenden Zwischenprod. in Fällen, wo früher komplexe α -Strahlung angenommen wurde, und durch die Entdeckung des komplexen Zerfalls von Uran, Ra C u. Th B wurde die Zahl der ins periodische System einzureihenden Radio-

elemente zu 14 für die Ra- und Th-Reihe und zu 5 für die Ac-Reihe (hierbei sind alle Zerfallsprodd. gleichen At.-Gew. zu je 1 Element zusammengefaßt worden). Von den 14 Elementen der Ra- und Th-Reihe können die 5 Nachfolger der Ra- u. Th- Emanation in die VI., VII. und VIII. Vertikalreihe des periodischen Systems aufgenommen werden, wenn auch hier die VIII. Reihe als dreistellig angenommen wird. Für die beiden Emanationen und für Radiothor mit Ionium zusammen ist die Annahme nötig, daß auch diese Reihen wie die VIII. komplex sind. Führt man diese Erweiterung des Systems dem periodischen Gesetz nach auch für die anderen großen Perioden durch, so wird die mittlere Differenz zwischen aufeinander folgenden At.-Geww. für das ganze System = 2; für die neu gebildeten Stellen kommen sowohl die neu entdeckten wie auch die nur vorläufig angegebenen seltenen Erden und mögliche neue radioaktive Elemente niedrigen At.-Gew. in Frage. Diese mittlere Differenz 2 und die darauf gegründeten theoretischen At.-Geww., die von den experimentell gefundenen Werten nur wenig verschieden sind, sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil die Zahl der intraatomischen Ladungen für jedes Atom gleich dem halben At.-Gew. zu sein scheint, also allen Elementen die Formel e_n^{\pm} ($n = 1, 2 \dots 118$) zukommt. Mit dieser allgemeinen Formel steht u. a. im Einklang, daß beim Wasserstoff (und nur hier) niemals mehr als eine, beim Helium niemals mehr als 2 Ladungen pro Atom beobachtet wurden. Auch die THOMSONSchen Anschauungen über die drei inneren Regionen des Atoms lassen sich mit obiger Formel gut vereinbaren. (Physikal. Ztschr. 14. 32—41. 1/1. 1913. [15/11. 1912].) BUGGE.

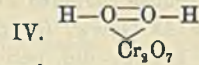
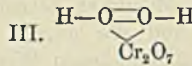
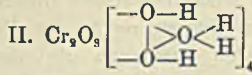
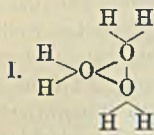
Pierre Duhem, *Über die adiabatische Stabilität des Gleichgewichtes*. Einige thermodynamische Darlegungen zu den Betrachtungen JOUGUETS (S. 584) über die Stabilität des Gleichgewichtes eines adiabatischen Systems. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 181—84. [20/1.*].) MEYER.

E. Orlow, *Zur Kinetik chemischer Anlagerungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen*. II. (I. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1524; C. 1912. I. 767.) Bei der Durchrechnung der experimentellen Resultate der Arbeit von SPITALSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1085 u. Ztschr. f. anorg. Ch. 69. 179; C. 1911. I. 377), bzgl. der *katalytischen Zers. des H_2O_2 durch Chromsäure*, findet Vf., daß diese Vorgänge

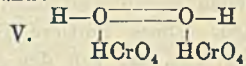
nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A - Fx)(B + fx)$ verlaufen. Hier findet ein Übergang einer monomolekularen Rk. erster Ordnung in eine monomolekulare zweiter Ordnung statt. Dieser Übergang wird bedingt durch die B. während der Rk. einer *intermediären Oxydform*, welche katalytisch erst dann wirkt, wenn das H_2O_2 bis zu einer gewissen Konzentration schon zers. ist. Die Wrkg. dieser Oxydform wird dadurch kompliziert, weil der Übergang nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt, wodurch das Auftreten des Koeffizienten f in der Differentialgleichung zu Beginn der Rk. erklärt wird. Das Auftreten desselben Koeffizienten zum Schluß der Rk. ist bedingt durch den Verbrauch von H_2O_2 über eine gewisse Grenze (es verbleibt nur $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{8}$ der anfänglichen Menge H_2O_2), dadurch wird die Oxydation des O-Überträgers Cr^{III} zu Cr^{IV} erschwert, und dieselbe erfolgt dann über $Cr(OH)_7$. Hieraus schließt der Vf., daß die chemischen Vorgänge bestrebt sind, so zu verlaufen, daß hiermit der kleinste Zeitverlust verknüpft ist. Zur Erklärung der reduzierenden Eigenschaften des H_2O_2 wird angenommen, daß der O in dieser Verb. vierwertig ist: $H-O\equiv O-H$. Die Oxydation des H' durch H_2O_2 verläuft in zwei Stadien:



die erste Rk. verläuft langsam, die zweite momentan. In der wss. Lsg. werden Komplexe des W. etwa der Zus. (I.) angenommen, welche reduzierende Eigenschaften besitzen. Dem intermediären Oxyd bei der Rk. zwischen Chromsäure u. H_2O_2 wird die Zus. (II.) oder $Cr(OH)_7$ zugeschrieben, dasselbe bildet den O-Überträger in der genannten Rk. Sind die H' an H_2O_2 angelagert, so bilden die nunmehr freien $(Cr_2O_7)^{2-}$ mit dem überschüssigen H_2O_2 gleichfalls Anlagerungsprodd. (III.), welche in den Verss. von SPITALSKI sehr unbeständig (in $Cr_2O_7^{2-}, 2H^+ + O_2$ zerfallend) sind, beständiger dagegen, wenn die Verss. ohne Rühren u. bei Zimmer-



und:



temp. ausgeführt werden. Wenn die katalytische Zers. des H_2O_2 durch $K_2Cr_2O_7$ bewirkt wird, so resultieren die beständigen Prodd. (IV.) u. (V.), und der Vorgang verläuft dann nach der Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B+x)$. (Journ.

Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1576-97. 8/12. 1912. Charkow. Technologisches Inst.)
FISCHER.

E. Orlow, Zur Kinetik chemischer Anlagerungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen. III. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk.: $2HJ + H_2O_2 = 2H_2O + J_2$ ist bezüglich der Ordnung, nach welcher dieselbe verläuft, noch nicht genügend aufgeklärt, trotz mehrfacher Bemühungen. Vf. ist bemüht, die Frage nach dem Mechanismus der Zers. des H_2O_2 zu lösen, sowie auch diejenige der Zers. des HJ u. KJ. Zu diesem Zwecke werden untersucht: 1. Die Zers. des KJ durch Natriumperborat, $(Na_2B_4O_7)_2H_2O_2$, mit 3,2% aktiven Sauerstoffs in saurer Lsg.; die Rk. verläuft monomolekular nach der Gleichung a:

$\frac{dx}{dt} = K(A-x)$, dieselbe wurde

verfolgt durch Titration einer herauspipettierten Probe mit $Na_2S_2O_3$. Die Temp. variierte bei den einzelnen Verss. zwischen 12 und 19,5°. 2. Die Zers. des KJ durch $(Na_2B_4O_7)_2H_2O_2$ in neutraler Lsg.; hier wurde die Rk. verfolgt durch Messen des entwickelten O-Volumens im Azotometer nach KNOOP-WAGNER; vor jeder Ablesung wurde das Reaktionsgefäß $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Rk. nach der üblichen Gleichung für monomolekulare Rkk. berechnet, so tritt in den Konstanten ein Gang auf; eine völlige Konstanz wird

erhalten, wenn die Verss. nach der Gleichung b: $\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B+x)$ be-

rechnet werden, wobei die Größe B durch Rechnung gefunden werden muß. Dieses letzte Ergebnis befindet sich im Widerspruch mit den Unterss. von WALTON (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 185; C. 1904. I. 933), welcher gefunden hat, daß die Rk. monomolekular verläuft. Der Unterschied in der Arbeitsweise des Vfs. und derjenigen von WALTON und BREDIG besteht darin, daß ersterer das Reaktionsgefäß nur vor der Ablesung schüttelte, die Abweichungen könnten durch die schnellere Diffusion des O aus dem Reaktionsgemisch bedingt sein. Entsprechende Verss., wo das Reaktionsgefäß nicht geschüttelt wurde, ergaben, daß die Rk. durch dasselbe Gesetz geregelt wird, nur verläuft sie jetzt entsprechend der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - Fx)(B + Fx),$$

wobei $F > 1$ ist, d. h. der wahre Wert von Fx entsprechend der Konstante FK

ist etwas größer als x . Wenn die Zers. des H_2O_2 , ohne Schütteln des Reaktionsgefäßes erfolgt, so bedingt die langsamere Diffusion des O, daß von 10–25' die abgelesenen Volumina (x) des O kleiner werden — $F > 1$. Ist die Rk. zur Hälfte abgelaufen, 25–45', so ist $F = 1$ und $Fx = x$. Nach 45' wird die verlangsamte Diffusion wieder bemerkbar, und F wird abermals größer als 1; die nach der üblichen Reaktionsgleichung erster Ordnung berechneten Konstanten durchlaufen ein Maximum. Nach der Annahme des Vfs. verläuft auch dieser Vorgang unter intermediärer B. eines Oxyds; dieselbe wird gestützt durch die Unters. der *Thermokinetik* der Rk. Als Reaktionsgefäß wird ein DEWARSCHES Gefäß benutzt, und die bei der Rk. freiwerdende Wärme gemessen; die verlangsamte Diffusion wird ohne Einfluß auf die B. dieses Zwischenoxyds sein, und aus den nach bestimmten Zeitabschnitten abgelesenen Temp. des Reaktionsgemisches läßt sich gleichfalls die Ordnung der Rk. berechnen. Auch hier ist der Verlauf nach Gleichung b berechenbar. WALTON u. BREDIG wenden bei ihren Verss. intensives Rühren an, wodurch das sich als Zwischenprodd. bildende Oxyd zerstört wird, und die Rk. monomolekular verläuft. Vf. folgert aus diesen Verss., daß die katalytische Zers. des H_2O_2 durch jodwasserstoffsäure Salze als eine monomolekulare zweiter Ordnung (nach Gleichung b berechenbar) zu betrachten ist. Die Zers. des H_2O_2 durch KJ, welche als eine monomolekulare zweiter Ordnung zu betrachten ist, steht nicht vereinzelt da, denn die von BREDIG und IKEDA (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260) studierte Zers. des H_2O_2 durch molekulares Pt, verläuft gleichfalls nach der angegebenen Gleichung b; desgleichen die Zers. des H_2O_2 durch $K_2Cr_2O_7$ nach SPITALSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1090 und Ztschr. f. anorg. Ch. 69. 179; C. 1911. I. 377).

Es folgen die Ansichten des Vfs. über die Konstitution der Zwischenprodd., welche sich bei den Rkk.: $H_2O_2 + KJ$, $H_2O_2 + Pt$, $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7$ bilden, dieselben lassen sich im Referat nicht wiedergeben u. können nur kurz dahin zusammengefaßt werden, daß: „Die Ionen des betreffenden Salzes bilden mit H_2O_2 Ionenkomplexe, welchen die Fähigkeit zukommt, sich unter intermediärer B. nichtionisierter Komplexe in Ionenkomplexe anderer Art umzuwandeln (die nichtionisierten Komplexe zerfallen hierbei unter Sprengung der doppelten Bindung). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1598–1623. 8/12. 1912. Charkow. Technologisches Inst.) FISCHER.

E. Orlow, *Zur Kinetik chemischer Anlagerungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen*. IV. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. des Vfs. haben gezeigt, daß die Rk. zwischen H_2O_2 u. den Jodiden in saurer Lsg. monomolekular nach der Gleichung:

$$mk = 1/t \ln \frac{A}{A - mx}$$

verläuft, wobei m durch Rechnung gefunden werden muß. Die Größe m ist abhängig von der Konzentration des Jodids u. nicht von derjenigen des H_2O_2 , dagegen ist die Natur der S. von Einfluß. mK ist bei gleichen Konzentrationen von H_2O_2 und KJ und den stark dissoziierten SS. (H_2SO_4 , HCl) fast gleich. K ist proportional der Konzentration des KJ und H_2O_2 , wenn die S.-Konzentration sich proportional der Konzentration des KJ verändert. Bei gleichen Konzentrationen von H_2O_2 , KJ u. den angewandten SS. (H_2SO_4 , HCl) ist K fast gleich, m ist abhängig von der J_2 -Menge, welche mit KJ Komplexe bildet und die Konzentration des KJ erniedrigt. Die Rk. zwischen H_2O_2 und Jodiden ist eine chemische Rk. erster u. nicht zweiter Ordnung, wie dies von NOYES und BRODE behauptet wird.

Des weiteren wird die Rk.: $HBrO_3 + HJ$ bezüglich ihrer Kinetik untersucht,

auch hier erweist es sich, daß dieselbe nicht bimolekular, wie von vielen Autoren angenommen wird, sondern monomolekular nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - mx)$$

verläuft. Hier wird die Rk. dadurch kompliziert, daß das freiwerdende J einen Teil des HJ als HJ_3 bindet und die Konzentration des HJ in der Lsg. erniedrigt. Die Größe m ist abhängig von der Menge des $KBrO_3$, u. unabhängig von der Konzentration des HJ. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Rk. zwischen As_2O_3 , sowie $HBrO_3$ in Ggw. von HBr. Bei der Rk. zwischen $HBrO_3 + HJ$ stellt sich ein falsches Gleichgewicht ein, bedingt durch die B. von Komplexen HJ_3 , welche die weitere Oxydation des H' hindern. Der Koeffizient m der oben genannten Gleichung ist gleich dem Verhältnis der Gesamtkonzentration der an der Rk. beteiligten H', zu den bereits reagierten.

In der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(A - mx)$ findet Vf. einen allgemeinen Ausdruck für die Darst. der *Wrkg. positiver und negativer Katalysatoren*. Die diesbezüglichen mathematischen Ableitungen lassen sich im Referat nicht wiedergeben, und es muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1623 - 58. 8/12. 1912. Charkow. Technologisches Inst.)

FISCHER.

Wo. Ostwald, Über den emulsoiden Zustand, nebst Bemerkungen zur allgemeinen Systematik der Kolloidzustände. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; 3. 28; C. 1907. II. 120; 1908. II. 842; Kolloidchem. Beihefte 3. 185; C. 1912. I. 1603.) In der Literatur wird vielfach angenommen, daß „emulsoid“ und „lyophil“ identisch sind. Nach Vf. ist jedoch „emulsoid“ ein viel weiterer Begriff als „lyophil“. Es gibt auch lyophile Emulsioide. Ein einwandfreier experimenteller Nachweis der emulsoiden Beschaffenheit besteht in der Koagulierbarkeit zu zwei nicht dispersen Flüssigkeitsschichten (Gelatine, Casein, Seifen, Lipoide, Kieselsäure). Da ein und dasselbe Kolloid in verschiedenen Kolloidzuständen je nach Temp., Konzentration etc. existiert, so ist es nicht möglich, eine chemische Kolloidspezies durch einen einzigen Kolloidzustand erschöpfend zu charakterisieren. Die Kolloidchemie u. dementsprechend auch die Systematik der Kolloide behandelt nach Vf. die Kolloidzustände und nicht chemische Stoffe, die gelegentlich kolloide Eigenschaften zeigen können. Das Wort „Kolloid“ ist daher nur in demselben Sinne wie das Wort „Krystall“ zu gebrauchen, d. h. ohne Rücksicht auf die spezielle chemische Zus., ähnlich die Bezeichnung „emulsoid“, „suspensoid“. Von dieser eigentlichen oder physikalischen Kolloidchemie (Lehre von den kolloiden Zuständen) unterscheidet Vf. die spezielle Kolloidchemie, welche die Kolloideigenschaften der einzelnen Spezies beschreibt, und deren Systematik nicht eine physikalische, sondern eine chemische ist.

Vf. diskutiert ferner die bisher vorgeschlagenen Klassifikationsprinzipien der kolloiden Systeme, resp. Zustände. Am besten eignen sich solche Eigenschaften, deren Variation eine gleichzeitige Änderung möglichst verschiedener anderer Eigenschaften zur Folge hat, wie z. B. Dispersitätsgrad, Formart, Lyophilie. Unter „*Lyophilie*“ wird im allgemeinen die Bindung des Dispersionsmittels an der dispersen Phase verstanden. Bei Molekulardispersoiden nennt man diese Erscheinung „*Solvatation*“. Da keinerlei prinzipielle Verschiedenheiten zwischen Solvatation u. Lyophilie bestehen, vielmehr gerade hier die Übergangerscheinungen zwischen kolloiden und molekular dispersen Systemen sehr deutlich sind, so schlägt Vf. vor, die unbestimmte Bezeichnung „Lyophilie“ durch die bestimmtere Solvatation („lyo-

phil“ durch „solvatisiert“, „lyophob“ durch „nicht solvatisiert“) zu ersetzen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 230—39. November 1912. Leipzig.)
GROSCHUFF.

Maurice Prud'homme, *Über die Dichten beim kritischen Punkte*. Wenn man in der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung das Volumen durch die Dichte ersetzt, erhält man die Gleichung $D^3 - \frac{m}{b} D^2 + \frac{m^2}{a} \left(P + \frac{RT}{b} \right) D - P \frac{m^3}{ab} = 0$. Bezeichnet man die Wurzeln dieser Gleichung mit d_1 , d_2 und d_3 , so ergibt sich $d_1 + d_2 + d_3 = \frac{m}{b} = \text{konstant}$. Demnach ist die Summe der drei Dichten konstant und unabhängig von der Temp. Im kritischen Punkte ist $d_1 + d_2 = d_3$. Da hier ferner $d_1 + d_2 = 2D_c$ ist, wenn D_c die kritische D. bedeutet, so ist hier auch $d_1 + d_2 + d_3 = 4D_c$. Es werden in einer Tabelle für *Methylformiat* die Werte von $d_1 + d_2$ nach Verss. von YOUNG wiedergegeben, ferner die Werte für d_3 , die nach der Gleichung $d_3 = 2 \frac{D_c}{T_c} \cdot T$ berechnet wurden. Es ergibt sich, daß die Summe $d_1 + d_2 + d_3$ zwischen $T = 313^\circ$ und $T_c = 487^\circ$ tatsächlich konstant bleibt. Der mit Hilfe dieser Zahlen berechnete Wert für die kritische Dichte fällt mit dem experimentell gefundenen nahe zusammen.

Die Änderungen von d_1 , d_2 , d_3 , $d_1 + d_2$, $d_1 + d_2 + d_3$ und $d_1 + d_2 - d_3$ mit der Temp. werden zum Schluß graphisch dargestellt. (Journ. de Chim. physique 10. 636—39. 31/12. [Juni.] 1912. Paris.)
MEYER.

C. Christiansen, *Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität)*. (1. u. 2. Teil.) Die von LENARD als *Wasserfallelektrizität* bezeichnete Erscheinung nennt der Vf. *Balloelektrizität*. Das von ihm zur Unters. benutzte „Ballometer“ besteht im wesentlichen aus einer Capillare, durch welche Luft und W. gesaugt wird. Das abtropfende W. schlägt gegen ein weiteres Glasrohr, daß mit einem Gefäß kommuniziert, in welchem ein mit dem Elektrometer verbundener Pt-Draht steckt. Destilliertes W. zeigt am Elektrometer sehr verschiedene Werte, besonders hohe, wenn es lange an der Luft stand, oder wenn es mit einem Gegenstand in Berührung kommt, der an der Luft lag (z. B. Papier). Hierdurch wird stets eine starke Erhöhung der Balloelektrizität herbeigeführt. Zusätze zum W. rufen z. T. ebenfalls starke Wirkungen hervor. Der Vf. unterscheidet folgende *Gruppen von Lösungen*: 1. Aballische, mit schwachem Effekt. Hierzu gehören die meisten Elektrolyte, Salze, Basen u. SS. 2. Autokataballische, die das Pt stark positiv aufladen, nämlich wss. Lsgg. von Ölen u. W., das mit Luft in Berührung stand. 3. Autoanaballische, die das Pt negativ aufladen, nämlich Lsgg. von Chinin, Anilin u. vielen organischen Stoffen. Eine Reihe von Mischungen, die diesen beiden Gruppen angehören, geben viel mehr Balloelektrizität als die einzelnen Komponenten; diese werden als hyperballische bezeichnet, z. B. Mischungen von Äthylalkohol und KCl etc. Die Abhandlung enthält zahlreiche Tabellen, die die Beobachtungen wiedergeben.

Die zweite Abhandlung berichtet über Verss. mit zahlreichen organischen Stoffen. Die chlorierten Essigsäuren z. B. sind anaballisch, ihre Balloelektrizität ist der Anzahl der Cl-Atome proportional. Die Balloelektrizität der Amide u. Amine ist geringer; stets steigt sie in der Reihenfolge $X \cdot OH$, $X \cdot NH_2$, $XCOOH$. Solche Salze, die in gleichen Äquivalentkonzentrationen die gleiche Balloelektrizität geben, werden als „isoballisch“ bezeichnet. Elektrolyte, die bei Vermischung mit einem hyperballischen Körper isoballisch sind, sind auch allen anderen hyperballischen Körpern gegenüber isoballisch.

Die Balloelektrizität ist auch abhängig von dem Gas, welches die Flüssigkeitströpfchen fortführt; in CO_2 ist sie kleiner, in Leuchtgas u. H_2 größer als in Luft. Der steigende Einfluß des Druckes scheint bei allen Lsgg. der gleiche zu sein. (Ann. der Physik [4] 40. 107—37. 31/12. 1912. 233—48. 4/2. 1913. [7/10. 1912].) SACKUR.

J. Guyot, *Über die scheinbaren Kontaktpotentialunterschiede zwischen einem Metall und elektrolytischen Lösungen.* Es war früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 867—69; C. 1912. I. 108) gezeigt worden, daß sich die scheinbare Potentialdifferenz zwischen einem vergoldeten Drahtnetz und einer elektrolytischen Lsg. L , in die eine reversible Elektrode M taucht, durch den Ausdruck $V = V_0 \pm K \log C$ wiedergeben läßt, wo $K = 2,30 \frac{K \cdot T}{n \cdot F}$ und C die Konzentration der Lsg. ist. Es soll untersucht werden, von welchen Umständen die Konstante V_0 abhängt. Das bisherige Versuchsmaterial wurde dahin erweitert, daß die Natur des Elektrolyten, nicht aber die der reversiblen Elektrode verändert wurde. Dabei ergab sich, daß die EMK. der Kette Gold-Luft-Elektrolyt-Elektrode gleiche Werte annimmt, wenn die verschiedenen Elektrolytlsgg. von gleicher Konzentration sind und alle das der Elektrode M entsprechende Ion enthalten. Es wurden Lsgg. von KCl , NaCl , HCl , LiCl , NH_4Cl , CuCl_2 u. CdCl_2 gegen eine Quecksilberkalomelektrode, von AgNO_3 , Ag_2CO_3 und Ag_2SO_4 gegen eine Silberelektrode, von CuSO_4 , CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gegen eine Kupferelektrode, von ZnSO_4 und $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ gegen eine Zink- u. von CdSO_4 und CdCl_2 gegen eine Cadmumelektrode untersucht. Es ist demnach die wahre Potentialdifferenz Luft-Elektrolyt bei verd. Lsgg. unabhängig von der Natur und der Konzentration des Elektrolyten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 220 bis 222. [20/1.*]) MEYER.

S. J. Bates, *Das Jodcoulometer und der Wert des Faraday. Eine Korrektur.* In der früheren Arbeit (WASHBURN, BATES, S. 678) ist die Vakuumkorrektur falsch berücksichtigt worden. Wird das richtiggestellt, so ergibt sich für das elektrochemische Äquivalent des Jods 1,31491 mg per Coulomb und als Wert für ein Faraday 96 524 Coulomb. Unter Benutzung eines Wertes von BAXTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1602; C. 1911. I. 293) für das Verhältnis Silber : Jod an Stelle der internationalen Atomgewichte für 1912 ergibt sich als elektrochemisches Äquivalent des Silbers 1,11755 mg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1515. Nov. 1912.) LEIMBACH.

George W. Todd, *Weitere Experimente über die Beweglichkeit des positiven Ions bei niederen Drucken.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 653; C. 1912. II. 1860.) Vf. bestimmte wie früher mittels eines App., der eine größere Oszillationsstrecke der Ionen ermöglichte, die Beweglichkeit der positiven Ionen aus erhitztem Aluminiumphosphat in Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Die Messungen wurden bei Drucken bis hinab zu $\frac{1}{30}$ mm ausgeführt. Die Ggw. von Wasserdampf beeinflußt die Beweglichkeit bei niederen Drucken beträchtlich. Die zahlenmäßigen Resultate der Messungen müssen im Original eingesehen werden. Aus Verss. bei konstantem Druck, bei denen die Frequenz des angewandten Feldes variiert wurde, ergaben sich interessante Beziehungen zwischen Frequenz und Beweglichkeit; bei niederen Drucken war eine Zunahme der Beweglichkeit beim Überschreiten eines gewissen Frequenzwertes zu konstatieren, während bei höheren Drucken bei der benutzten Versuchsanordnung eine Zunahme der Beweglichkeit bei irgend einer Frequenzzahl nicht erhalten werden konnte. (Philos. Magazine [6] 25. 163—71. Januar 1913. [15/11. 1912.] Birmingham.) BUGGE.

Arthur Partzsch, *Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen*. Nach Unterss. von STOLETOW, RIGHI, TOWNSEND u. a. wächst der lichtelektrische Strom zwischen parallelen Platten in Gasen bei konstanter EMK. mit abnehmendem Druck bis zu einem Maximum u. nimmt dann allmählich bis zu dem im Vakuum geltenden Werte ab. Zur Berechnung der Stromstärke als Funktion der maßgebenden Bedingungen sind mehrere Theorien aufgestellt worden, zwischen denen die vorliegende Unters. eine experimentelle Entscheidung herbeiführen will. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe fiel auf zwei Zellen, von denen die eine konstante K-Zelle zur Messung der Lichtintensität diente, während die andere den zu untersuchenden Kondensator in verschiedenen Gasen bei veränderlichem Druck enthielt. Die Verss. wurden in Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd u. Gemischen dieser Gase angestellt, und es konnte eine allgemein gültige Gleichung aufgestellt werden, die die Abhängigkeit der jeweiligen Stromstärke von den während der Verss. variierten Größen wiedergibt. Mit ihrer Hilfe konnte auch die *freie Weglänge* der Gasionen bei kleinen Drucken berechnet werden, u. es ergab sich, daß diese bei allen Gasen etwa 11 mal so groß ist wie die freie Weglänge der Gasmolekel (Ann. der Physik [4] 40. 157—93. 31/12. [9/11.] 1912. Dresden, Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. Partzsch und W. Hallwachs, *Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität*. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß die lichtelektrische Wrkg. auf dünne Metallblättchen in der Richtung des einfallenden Lichtes eine größere ist als in der dem einfallenden Strahl entgegengesetzten Richtung. Zur Unters. dieser „longitudinalen“ Wrkg. des Lichtes werden eingehende Vers. über die *Lichtabsorption dünner Platinschichten*, die durch Kathodenzerstäubung auf Quarzplatten hergestellt wurden (von 1—50 μ Dicke), angestellt. Außerdem wurden auch die reflektierten Lichtmengen gemessen. Es ergab sich, daß beim Lichtdurchgang „von hinten“ 40% mehr Licht in der Schicht stecken bleiben als bei solchem „von vorn“. Diese optischen Verhältnisse erklären den oben erwähnten Befund, so daß also kein Grund vorliegt, einen derartigen longitudinalen Effekt des Lichtes anzunehmen. Aus der Größe des Absorptionskoeffizienten des Lichtes u. der Elektronen konnte berechnet werden, daß die Eindringungstiefe der lichtelektrischen Wrkg. nur Bruchteile einer Wellenlänge beträgt. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. 64. 147—66. [21/10.* 1912.] Dresden, Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Dember, *Über die Bestimmung der Loschmidtschen Zahl durch Messung der Absorption des Sonnenlichtes in der Atmosphäre*. Nach der Theorie von RAYLEIGH rührt die blaue Farbe des Himmels von einer Beugung des Sonnenlichtes an den Luftmolekeln her, u. man kann durch Best. des sogen. „Transmissionskoeffizienten“ die Zahl der Molekeln im ccm berechnen. Da die älteren Werte dieses Koeffizienten stark schwanken, so hat der Vf. eine Neubestimmung vorgenommen, u. zwar auf dem Monte Rosa, um den Einfluß von Staub auszuschalten. Seine Verss. ergeben für diesen Koeffizienten im Mittel 0,4, u. daraus berechnet sich die Anzahl N der Molekeln im Mol zu $2,8 \cdot 10^{23}$, ein wahrscheinlich zu kleiner Wert. Den aus der Ladung des Elektrons x resultierenden Wert von $6 \cdot 10^{23}$ würde man erhalten, wenn man den Transmissionskoeffizienten zu 0,64 annimmt. Wahrscheinlich wird die Differenz durch den Einfluß sehr kleiner Schneekristalle oder von Wasserdampf oder Ozon auf die Zerstreuung des Lichtes hervorgerufen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 64. 259—65. [14/11.* 1912.] Dresden, Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Dember, *Über lichtelektrische Photometrie*. Gewöhnlich nimmt man an, daß die Stärke des lichtelektrischen Stromes proportional der Intensität des erregenden Lichtes ist. Der Vf. hat dagegen gefunden, daß in gaserfüllten Kaliumzellen bei starken Intensitäten der lichtelektrische Strom etwas langsamer ansteigt als die Intensität des Lichtes; denn zwei gleichzeitig auffallende Quecksilberlampen geben einen etwas kleineren Effekt, als sich durch Addition der Einzelwrkgg. berechnen läßt. Wird die Intensität der Lampen vermindert, so zeigt sich ein rein additives Verhalten. Es tritt bei großen Intensitäten eine Art Sättigungsstrom ein, und es bleibt die Frage offen, ob dies auch bei Vakuumzellen der Fall sein wird. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 64. 266—69. [14/11.* 1912.] Dresden, Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Th. Svedberg, *Über den Nachweis von spontanen Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Gasen*. Im wesentlichen schon referiert; vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 25; C. 1912. II. 995. — Es erscheint dem Vf. bei dem jetzigen Stand der experimentellen Forschung kaum möglich, spontane Konzentrationschwankungen in anderen als radioaktiven Lsgg. oder Gasen nachzuweisen. (Physikal. Ztsehr. 14. 22—26. 1/1. 1913. [16/11. 1912.] Upsala. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

O. W. Richardson, *Die asymmetrische Emission sekundärer Strahlen*. Der Vf. erörtert den Mechanismus der sekundären Emission von *Elektronen* unter dem Einfluß von *X-Strahlen* und *Licht*. Die von ihm aufgestellte elektromagnetische Theorie dieser Erscheinung steht im Einklang mit dem experimentellen Resultat, daß die Zahl der in einer gewissen Zeit von einem bestimmten Material durch Strahlen bestimmter Frequenz sekundär emittierten Elektronen proportional der Intensität der einfallenden Strahlen ist. Genaueres siehe im Original! (Philos. Magazine [6] 25. 144—50. Jan. Princeton Univ. Palmer Phys. Lab.) BUGGE.

D. C. H. Florance, *Eine Untersuchung der von β - und γ -Strahlen bei hohen Drucken erzeugten Ionisation*. Durch Verss. bei hohen Drucken (bis zu 80 Atmosphären) wurde der (scheinbare) Absorptionskoeffizient der β -Strahlen aus Uran X zu $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (Luft) gefunden. Berechnet man diesen Koeffizienten aus dem bekannten Absorptionskoeffizienten im Aluminium, so erhält man $\lambda = 0,0064 \text{ cm}^{-1}$. Die Differenz zwischen beiden Werten verschwindet, wenn man die Streuung und mehrfache Reflexion der β -Strahlen im Ionisationsgefäß berücksichtigt. Durch Abänderung der Versuchsanordnung gelang es, den experimentell gefundenen Wert für den Absorptionskoeffizienten der β -Strahlen aus U X auf 0,007 zu reduzieren. Die „Emergenz“- β -Strahlen, die durch γ -Strahlen aus Radium C erzeugt werden, besitzen einen Absorptionskoeffizienten $\lambda = 0,046 \text{ cm}^{-1}$ (Luft); für die „Inzidenz“- β -Strahlen ist $\lambda = 0,056 \text{ cm}^{-1}$ (Luft). Die Emergenz- β -Strahlen besitzen ein ähnliches Durchdringungsvermögen wie die β -Strahlen aus U X. Die auf die γ -Strahlen zurückzuführende Ionisation kann (bei einem Plattenabstand von 1 cm) bei Atmosphärendruck vernachlässigt werden, während sie bei einem Druck von 80 Atmosphären ca. 25% der Gesamtionisation ausmacht. (Philos. Magazine [6] 25. 172—83. Jan.) BUGGE.

E. Marsden und **H. Richardson**, *Die Verlangsamung der α -Teilchen durch Metalle*. Der Betrag, um welchen eine Metallfolie die Reichweite der α -Strahlen (beispielsweise aus Radium C) in Luft bei Atmosphärendruck herabsetzt (das „Luftäquivalent“ der Folie), ist verschieden, je nachdem sich die Folie direkt über dem RaC befindet oder einige cm von der Strahlenquelle entfernt ist (BRAGG, TAYLOR etc.). Die Luftäquivalente variieren mit der Geschwindigkeit der α -Strahlen

um Beträge, die Funktionen des Atomgewichts des betreffenden Metalls sind. Da die Änderung des Luftäquivalents einer Folie mit ihrer Entfernung vom Ausgang der Strahlen bisher nur nach der Ionisationsmethode untersucht worden ist, wurde von den Vf. die Szintillationsmethode auf die Ermittlung der Luftäquivalente angewendet. In der folgenden Tabelle finden sich die Werte der Massen ($m \times 10^3$ g) pro Flächeneinheit Metallfolie, die bei 15° u. 760 mm die Reichweite der α -Strahlen aus RaC in Luft um 1 cm verkürzen, für verschiedene Teile der Reichweite (vom Ende der Reichweite gerechnet):

Material	Atom- gew.	$m \times 10^3$ g						
		0—1 cm	1—2 cm	2—3 cm	3—4 cm	4—5 cm	5—6 cm	6—7 cm
Aluminium . . .	27,1	190	171	165	164	163	162	162
Kupfer	63,6	2,26	...
Silber	107,9	3,805	3,28	3,10	3,01	2,93	2,86	2,81
Zinn	119,0	3,17	...
Platin	195,2	4,4	...
Gold	197,2	6,10	4,84	4,44	4,25	4,06	3,96	3,91
Quarz	1,43	...

Für die Reichweite der α -Strahlen des RaC wurde der Wert 7,04 cm (20° , 760 mm) gefunden; gelegentlich konnten Szintillationen noch in einer Entfernung von 7,10 cm von der Strahlungsquelle konstatiert werden. Gewisse schwache Szintillationen am Ende der Reichweite werden von den Vf. so gedeutet, daß sie auf γ -Strahlen zurückzuführen sind, die von den α -Strahlen erzeugt werden (vgl. folgendes Ref.). (Philos. Magazine [6] 25. 184—93. Januar.) BUGGE.

J. Chadwick, *Die Erregung von γ -Strahlen durch α -Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 24. 594; C. 1912. II. 1803.) Der Vf. konnte die Richtigkeit der schon früher geäußerten Vermutung, daß α -Strahlen imstande seien, beim Auftreffen auf Materie γ -Strahlen zu erzeugen, experimentell nachweisen. Als Strahlungsquelle der α -Strahlen diente Radiumemanation und ihr aktiver Beschlag, die in einem sehr dünnwandigen Glasröhrchen enthalten waren. Dieses Röhrchen befand sich in einer Aluminiumröhre, die dick genug war, um alle α -Strahlen anzuhalten, und die ihrerseits von einer weiteren Röhre aus Gold umgeben war. Die von den γ -Strahlen erzeugte Ionisation wurde gemessen, und die Messung wiederholt, nachdem die Au-Röhre an Stelle der Al-Röhre (und umgekehrt) gebracht worden war. Passierten die γ -Strahlen bei ihrem Eintritt in die Ionisationskammer eine 1 cm dicke Al-Platte, so war ein Unterschied in der Ionisation nicht zu entdecken. Bei Anwendung einer 1 mm dicken Al-Platte konnte festgestellt werden, daß die Ionisation etwas größer war, wenn die innere Röhre aus Au bestand, als im anderen Falle (Al innen). Mittels einer besonderen Versuchsanordnung konnte die von den erregten γ -Strahlen produzierte Ionisation im Verhältnis zu der von den primären γ -Strahlen erzeugten Ionisation verstärkt werden; die in der Kammer gemessene Ionisation war, wenn sich die Au-Röhre innen befand, um 5% größer, als wenn die innere Röhre aus Al bestand. Durch besondere Verss. ließ sich feststellen, daß die beobachteten γ -Strahlen nicht etwa sehr weichen γ -Strahlen ihre Entstehung verdanken, sondern nur auf α -Strahlen zurückgeführt werden können. (Philos. Magazine [6] 25. 193—97. Januar.) BUGGE.

Emil Fischer, *Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang. II.* (I. Mitteilung vgl. LIEBIGS Ann. 381. 123; C. 1911. II. 127.) Die Einwände von BILLMANN (LIEBIGS Ann. 388. 330; C. 1912. I. 1747), die dieser zu den in der ersten Mit-

teilung dargelegten Anschauungen gemacht hat, werden einer eingehenden Kritik unterzogen. Diese Einwände erklären sich größtenteils daraus, daß BILLMANN sich nur mit dem vom Vf. vorgeschlagenen Modell und mit der von ihm als Beispiel gewählten Umwandlung der aktiven α -Brompropionsäure in Alanin beschäftigt. Für die Erklärung der WALDENSchen Umkehrung darf die Thermodynamik nicht herangezogen werden, da optische Antipoden den gleichen Energiegehalt und mithin die gleiche Stabilität besitzen, für ihre B. also gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden ist. Es ist höchstwahrscheinlich, daß die Loslösung des Halogens vom Kohlenstoff und die Anlagerung des Amids, bezw. des Ammoniaks eng miteinander verknüpfte Vorgänge sind und gleichzeitig verlaufen. Die früher angegebenen Gründe für die Wanderung der Substituenten werden durch die Annahme erweitert, daß die hypothetische B. der Polymoleküle nicht durch Anlagerung des NH_3 am asymmetrischen Kohlenstoffatom, sondern an einem der 4 Substituenten vor sich gehen kann. Bei der späteren Ablösung des Halogens vom Kohlenstoff und der gleichzeitigen Anlagerung des schon im Molekül vorhandenen NH_3 an ihn ist die Beweglichkeit der 3 anderen Substituenten so weit beschränkt, daß die ursprüngliche Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt, während die Konfiguration zu wechseln vermag. Die Natur der Substituenten könnte von großem Einfluß für die Stelle sein, die das Ammoniak im Polymolekül einnimmt.

Die von A. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 873; LIEBIGS Ann. 386. 65; C. 1911. I. 1493) entwickelte Hypothese, nach der nur dann WALDENSche Umkehrung eintritt, wenn die Anziehung des Kohlenstoffatoms nach derjenigen Fläche stattfindet, die dem austretenden Substituenten entgegengesetzt ist, umfaßt nach Ansicht des Vfs. nicht das ganze Phänomen. Nach seinem Dafürhalten können außer der Anziehung des zentralen Kohlenstoffatoms die Anziehung, welche die vorhandenen Substituenten auf die neu eintretende Gruppe ausüben und die Raumerfüllung durch die vorhandenen Substituenten mitwirken. Die Bemerkung BILLMANNs, daß bei der B. von Polymolekülen keine Teilung des NH_3 in NH_2 und H angenommen werden darf, wird hinfällig, da aus den früheren Erörterungen des Vfs. hervorgeht, daß er vom strukturehemischen Standpunkte aus diese Spaltung für veraltet hält. Die vom Vf. zusammen mit RASKE dargestellten Dibromide der Hydrobromide von Asparaginsäure u. ihren Estern sind die ersten Perbromide, die von aliphatischen SS. erhalten sind, u. stellen das erste isolierbare Zwischenprod. bei dem Übergang von den Aminosäuren zu den Bromsäuren dar.

Die von BILLMANN für die *Verwandlung der α -Bromfettsäuren in Oxysäuren* gezogenen Schlußfolgerungen stehen im direkten Gegensatz zu denen von WALDEN. Nach Ansicht des Vfs. läßt sich das Phänomen nicht durch die einfache Annahme deuten, daß die Wrkg. des Silberoxyds bezw. die Zers. des Silbersalzes ohne, diejenige der Alkalien mit Änderung der Konfiguration verläuft. Die Ausnahmen lassen sich dann nur durch künstliche Konstruktionen erklären. Im besonderen scheint Vf. die Ähnlichkeit zwischen Chlorbernstensäure und Chlorglutarsäure so groß zu sein, daß auch bei der Substitution ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist, wenn dieses von den von BILLMANN angenommenen Faktoren abhängt.

Der von W. A. NOYES u. R. S. POTTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1067; C. 1912. II. 1025) eingeschlagene Weg zur Beurteilung der WALDENSchen Umkehrung bei der Umwandlung der aminodihydrocampholytischen S. in die hydroxydihydrocampholytische S. scheint dem Vf. gangbarer. Die Konfiguration der SS. wird von ihnen aus der verschiedenen Leichtigkeit der Anhydridbildung abgeleitet, und es wird der Schluß gezogen, daß die Umwandlung der cis-Aminoverb. in die trans-Hydroxyverb. durch salpetrige S. stattfindet. Da die beiden SS. schon recht komplizierte Substanzen mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind, ist es nicht möglich, die benutzte Methode der *Konfigurationsbestimmung* auf die einfachen

Amino- u. Oxyssäuren direkt zu übertragen. Die von NOYES u. POTTER gemachte Annahme, daß Vf. das Kohlenstoffatom vorübergehend als fünfwertig ansehen wolle, wird dadurch entkräftet, daß die Bindung des NH_3 an das Kohlenstoffatom der Einfachheit halber durch eine Nebenvalenz angenommen wurde, die aber ausdrücklich als unwesentlich für die ganze Betrachtung angesehen wurde. Die von B. HOLMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2997; C. 1912. II. 2061) behandelte Frage, ob bei der Verseifung einer am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Estergruppe Konfigurationswechsel erfolgen kann, für die er bei der l-Acetyläpfelsäure zu einem negativen Schluß kommt, ist durch die zahlreichen Verss. bei den Acetylderivaten der Zucker u. Glucoside längst entschieden.

Die *Phenylpropionsäure* wird bei der Reduktion durch Wasserstoff u. Palladium in *Allozimtsäure*, bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in gewöhnliche *Zimtsäure* verwandelt. Die Addition von Wasserstoff in sterischer Beziehung hängt somit ganz von den Versuchsbedingungen ab, so daß die früher übliche sterische Interpretation der Umwandlung von Acetylen- in Äthylenkörper hier ebensowenig den Tatsachen entspricht, wie bei der Addition von Halogenen. Die Anwesenheit der freien Säure bei der Reduktion bedingt nicht den Verlauf der Rk., da auch in alkalischer u. ammoniakalischer Lsg. Zimtsäure erhalten wird, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 150-fachen Menge h. W. den F. 135–136° (korr.) zeigt. In ammoniakalischer Lsg. geht die Reduktion der Phenylpropionsäure zu Zimtsäure langsamer vonstatten. — Allozimtsäure, in gleicher Weise mit Zinkstaub u. Natronlauge behandelt, geht nicht in Zimtsäure über, sondern bleibt unverändert. — Die neuesten Beobachtungen von STÖRMER u. HEYMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3099; C. 1912. II. 2089) über die Beziehungen der Allozimtsäure zum *Cumarin* erscheinen dem Vf. als ausreichender Beweis, daß sie die cis-Verb. ist. Ungeachtet dessen bleiben Substitutions- wie Additionsrkk. vor der Hand für Konfigurationsbest. im allgemeinen unbrauchbar. (LIEBIGS Ann. 394. 350–62. 27/12. [3/11.] 1912. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Frederick Gray Jackson, *Die spezifischen Wärmen krystallisierter Salze*. Die spezifische Wärme von 11 Salzen und von Eis zwischen -190° und $+22^\circ$, sowie zwischen $-78,4^\circ$ und $+22^\circ$ wurde adiabatisch bestimmt. Innerhalb dieses Temperaturintervalls betrug die spezifische Wärme für *Kupfersulfatpentahydrat*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0,236 \pm 0,01$, bezw. $0,202 \pm 0,006$, für *wasserfreies Kupfersulfat*, CuSO_4 , $0,127 \pm 0,008$, bezw. $0,120 \pm 0,003$, für *Kupferammoniumsulfathydrat*, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,249 \pm 0,008$, bezw. $0,230 \pm 0,004$, *Kupferkaliumammoniumsulfathydrat*, $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,086 \pm 0,010$, bezw. $0,153 \pm 0,003$, *Ammoniumsulfat*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,330 \pm 0,001$, bezw. $0,283 \pm 0,003$, *Natriumsulfat*, Na_2SO_4 , $0,197 \pm 0,006$, bezw. $0,167 \pm 0,002$, *Kaliumsulfat*, K_2SO_4 , $0,171 \pm 0,003$, bezw. $0,147 \pm 0,006$, *Zinksulfatheptahydrat*, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,287 \pm 0,001$, bezw. $0,215 \pm 0,003$, *Cadmiumsulfathydrat*, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0,168 \pm 0,001$, bezw. $0,135 \pm 0,001$, *Ferrosulfatheptahydrat*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,292 \pm 0,002$, bezw. $0,234 \pm 0,002$. Die spezifischen Wärmen für das Intervall -190 bis $-78,4^\circ$ wurden aus den gegebenen Daten berechnet. Die spezifische Wärme für *Eis* im Intervall $-78,4$ bis 0° betrug im Durchschnitt $0,424 \pm 0,002$, im Intervall -188 bis 0° $0,337 \pm 0,001$. Aus den spezifischen Wärmen werden dann noch die *Molekularwärmen* berechnet und gezeigt, daß außer beim Kupferkaliumsulfat die Summe der Molekularwärmen der Faktoren innerhalb der Fehlergrenzen mit den Molekularwärmen der Prodd. übereinstimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1470–80. Nov. [30/8.] 1912. Cambridge. Mass.)

LEIMBACH.

A. Leduc, *Latente Verdampfungswärmen und Druckmaxima*. (Vgl. S. 92.) Während die experimentelle Best. der Verdampfungswärme beim Kp. gut über-

einstimmende Resultate liefert, sind die Unsicherheiten bei anderen Temp. recht erheblich. Auch die Bestst. der Tensionen der Fll. liefern bei verschiedenen Beobachtern abweichende Ergebnisse. Trotzdem soll versucht werden, die Verdampfungswärme L mit Hilfe der CLAPEYRONschen Formel aus den Tensionen F' zu berechnen: $L = \frac{T}{J} (\mu' - \mu) \frac{dF}{dT}$. Indessen muß dabei für das Volumen μ' des gesättigten Dampfes nicht der schwierig zu bestimmende experimentelle Wert eingesetzt werden, sondern derjenige, der sich aus der LEDUCSchen Zustandsgleichung $MF \cdot \mu' = RT\varphi$ ergibt. Es werden die Verdampfungswärmen des *Wassers* bei 100, 130 und 160°, des *Äthers* bei 10, 30 und 50° und des *Benzols* bei 60, 80 und 100° berechnet und mit den experimentell gefundenen verglichen. Die Übereinstimmung ist beim W. erträglich, bei den anderen Fll. mäßig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 225—27. [20/1.*.]) MEYER.

Wilhelm Prandtl, *Zwei Vorlesungsversuche über Diamant*. Darst. künstlicher Diamanten nach MOISSAN. Man gibt in eine Blechbüchse, deren Wandung mit Flußspatpulver ausgekleidet ist, ein Gemisch von Eisenthermit u. Koks-pulver u. stellt sie auf einen eisernen Ring etwa 80 cm hoch über einen Holzkübel, in welchem sich eine mehrere cm hohe Schicht Quecksilber und eine 15—20 cm hohe Schicht W. befindet. Nach dem Entzünden des Thermitgemenges sammelt sich das C-haltige fl. Fe am Boden der Blechbüchse, schm. diesen durch und fällt in den Kübel. Die erstarrte Schmelze wird mit HCl u. Königswasser, hierauf mit KClO₃ und HNO₃, dann mit HF, H₂SO₄ und HNO₃ behandelt und schließlich mit Na-Disulfat geschm. U. Mk. zeigt der in Methylenjodid untersinkende Anteil des Rückstandes zwei verschiedene Arten zerfressener Krystalle: doppelt brechende, hexagonale Tafeln (Carborundum?) und einfach brechende Krystalle, anscheinend Oktaeder; das Pulver ritzt Glas. — Die Verbrennung von Diamant in O₂ führt Vf. in einem Reagirrohr aus durchsichtigem Quarzglas aus. Der O₂ wird aus einer Bombe zugeführt, die Abgase passieren eine Waschflasche mit Kalk- oder Barytwasser. Zur Entzündung erhitzt man die Stelle des Quarzrohrs, an welcher der Diamant liegt, mit einer kleinen Stiefelflamme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 216—17. 8/2. [8/1.] München. Chem. Lab. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss.) JOST.

Douglas F. Twiss, *Ein einfacher Versuch zur Demonstrierung der Lumineszenz des Phosphors*. Ein vertikales Glasrohr (2—2½ cm innerer Durchmesser, 120 cm lang) steht unten durch einen Gummistopfen in Verbindung mit einer ebenso langen, parallelen Glasröhre von kleinerem Durchmesser. Die weitere Röhre wird mit einer Lsg. von Phosphor in Olivenöl nicht ganz gefüllt; mittels einer mit dem oberen Teil dieser Röhre verbundenen Pumpe wird Luft durch das engere Rohr angesaugt, die in prachtvoll phosphoreszierenden Blasen in dem Öl aufsteigt. (Chem. News 107. 16. 10/1.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

Luigi Rolla, *Über die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure*. (Gazz. chim. ital. 42. II. 432—44. — C. 1912. II. 1607.) BYK.

E. Briner und Bubnow, *Chemische Reaktionen in komprimierten Gasen: Untersuchung der Zersetzung des Stickoxyds*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 389—414; C. 1912. I. 188.) Es wurde der Mechanismus der Zers. des Stickoxyds bei Drucken zwischen 50 und 700 Atm. u. bei Temp. zwischen —80° und

+300° untersucht. Ein bestimmtes Volumen des Gases wurde in Glaseapillaren kondensiert, die sich in fl. Luft befanden und dann zugeschmolzen wurden. Aus dem Verhältnis des fl. Teiles zum gasförmigen wurde dann der in der Capillare herrschende Druck berechnet. Der Inhalt der Capillaren wurde analysiert. Es ergab sich, daß zwei Rkk. nebeneinander vorgehen: $\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ und $2\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Der abgespaltene Sauerstoff bildet dann mit dem NO noch N_2O_3 , NO_2 u. N_2O_4 . Durch Temperaturerhöhungen werden die Umsetzungen beschleunigt, und zwar beträgt der Temperaturquotient 1,2—1,3. Außerdem wird die zweite Rk. begünstigt und außerdem auch die B. von NO_2 . Die Beschaffenheit der Capillarwandung scheint auf die Geschwindigkeit der Umsetzung ohne Einfluß zu sein. Die Ordnung der Rk. konnte reaktionskinetisch nicht festgestellt werden. Für das Auftreten eines Polymeren (NO)₂ war kein Anhaltspunkt vorhanden. Die Wrkg. des Druckes beruht darauf, daß die Konz. des NO erhöht u. dadurch eine Zers. in stabilere Verbb. beschleunigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 228 bis 230. [20/1.*].) MEYER.

Alon W. C. Menzies und Paul D. Potter, *Das Zweikomponentensystem Wasser-Arsenpentoxyd*. Von den Verbb. des Arsenpentoxyds mit W. sind isolierbar nur das Hydrat $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und das Hydrat $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zur Herst. des ersten Hydrats wird die Lsg. der As_2O_5 in destilliertem W. durch Asbest filtriert und auf einen Kp. von ca. 150° konzentriert. Nach dem Abkühlen impft man diese Lsg. mit Krystallen, welche aus einer kleinen Menge der Lsg. beim Impfen mit $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten worden sind. Es scheidet sich dann beim Stehen über Nacht ein Netzwerk von feinen Nadeln des Hydrats $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Mutterlauge wird weiter verarbeitet. Das Hydrat $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird aus dem ersten Hydrat durch Schmelzen und Eindampfen bei 100° bis zur Trockne, Zerreiben der Krystalle und nochmaliges Erhitzen des Pulvers auf 100° erhalten. An der Richtigkeit der angegebenen Zus. kann auf Grund der Analysen nicht mehr gezweifelt werden.

Für die Titration der Arsensäure wird eine neue Methode ausgearbeitet, die den Endpunkt sicherer als bisher bestimmen läßt. Man versetzt eine Probe Arsensäurelsg., welche genügt, um 30—40 ccm n. Alkalilsg. zu verbrauchen, mit 15 ccm gesättigter BaCl_2 -Lsg., verdünnt auf 250 ccm, kocht 15 Minuten zur Entfernung des CO_2 , kühlt ab und titriert mit Phenolphthalein als Indicator. Das Alkali, das zweckmäßig $\text{Ba}(\text{OH})_2$ enthält, um die Abwesenheit l. Carbonate zu gewährleisten, wird unter Umrühren zugesetzt, bis der lokal gebildete Nd., wahrscheinlich tertiäres Bariumarsenat, sich langsam wieder auflöst. Die Titration ist fertig, wenn beim Kratzen der Gefäßwände glänzende Kryställchen sich zeigen, und die Lsg. blaßrot gefärbt ist. Angesichts der Genauigkeit, mit der jetzt der Endpunkt der Titration bestimmt werden kann, schlägt Vf. vor, den Titer der Normalalkalilsgg. nach den leicht mit scharfem Titer herstellbaren Arsensäurelsgg. zu richten.

Für die beiden Arsensäurehydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden die Löslichkeitskurven bestimmt; außerdem wird die Erniedrigung des Gefrierpunktes des W. durch Arsensäure graphisch dargestellt. Als F. des Hydrats $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde $36,14 \pm 0,05$ ° bestimmt. Auffallend war, wie lange trotz Ggw. von Hydratkrystallen die hohe Übersättigung einer wss. As_2O_5 -Lsg. anhält.

In einer Reihe besonderer Entwässerungsverss. wurde festgestellt, daß das W. des Hydrats $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ keine Oberflächenfeuchtigkeit ist, und daß es auch nicht in Hohlräumen enthalten ist. Es ist aber auch kein Hydratations- oder Krystallisationswasser, vielmehr ist es in fester Lsg. oder sonstwie im Innern der Körner, aus denen es entweicht, vorhanden. Die Verss. ergeben auch, daß feuchte Luft zur Entwässerung sich bisweilen besser eignet als völlig trockene Luft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1452—70. November [30/8.] 1912. Chicago. Kent

L. Vanino und A. Schinner, *Eine neue Wasserstofftabelle*. Die Vf. haben eine neue *Wasserstofftabelle* berechnet, welche den neuesten Wert für Wasserstoff und eine in unserem Klima öfter vorkommende höhere Temp. berücksichtigt. Die Tabelle kann bei allen gasvolumetrischen Analysen, sowie bei der Dampfdichtebest. nach V. MEYER verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 55—56. 24/1. 1913. [21/10. 1912.]) JUNG.

Hubert Frank Coward, Charles Cooper und Christopher Henry Warburton, *Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Entladung*. Als Maß der Entzündbarkeit eines brennbaren Gasgemisches wurde der kleinste zur Erzeugung einer Flamme notwendige Gasdruck bestimmt. Bei Verss. mit *Knallgas* erwies sich dieser Druck als stark abhängig von der Art der zur Entzündung benutzten elektrischen Entladung, besonders von der Elektrizitätsmenge und der Beschaffenheit der Elektroden. Der Entzündungsdruck ist also ein Maß der Zündungskraft eines bestimmten Funkens. Der Druck ist, abgesehen von sehr kleinen Drucken oder kleinen Gefäßen, von Gestalt und Größe des Gefäßes oder von der Stellung der Elektroden im Gefäß unabhängig. Bei bis auf die Enden mit Glas bekleideten Elektroden, besonders auch solchen mit verbreiterten Enden genügt ein kleinerer Druck als bei freien oder spitzen; neue Elektroden verlangen eine höheren Druck als oft gebrauchte. Bei der Verlängerung der Funkenstrecke sinkt der Druck zunächst, um dann wieder zu steigen. Als kleinster Entzündungsdruck wurden 5 mm (vgl. FISCHER, WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2956; C. 1911. II. 1674) bei einem kugelförmigen Gefäß von 570 ccm beobachtet; in einem Zylinder von 2 m Länge wurde eine durch das Gefäß gehende Flamme bei 8 mm beobachtet. Die Best. des wahrscheinlich unter dem kühlenden Einfluß der Gefäßwände unverbrannt bleibenden Gases ergab für kugelförmige Gefäße die Beziehung, daß die auf die Oberfläche bezogene Schichtdicke des unverbrannten Gases beim Multiplizieren mit dem Anfangsdruck eine Konstante gibt; es ist wohl möglich, daß die Richtung, in welcher die Flamme die Gefäßwand trifft, auf die Menge des unverbrannten Gases einen Einfluß hat. Extrapoliert man die obige Beziehung auf den gewöhnlichen Druck, so würden 0,01% Knallgas unverbrannt bleiben und eine Schicht von 0,002 mm bilden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2278—87. Dez. 1912. Manchester. Univ. Technologische Fakultät.) FRANZ.

D. Meneghini, *Thermische Analyse binärer Gemische von Alkalinitriten mit anderen Salzen der gleichen Metalle. Kaliumnitrit und Kaliumnitrat*. Das Nitrit konnte nicht rein erhalten werden; der Grad der Verunreinigung mit Nitrat wurde rechnermäßig berücksichtigt. Der realisierbare Teil des Schmelzdiagramms besteht aus einer kontinuierlichen Kurve mit einem Minimum bei 12—15% KNO_2 , das der Abscheidung einer einzigen Art von Mischkrystallen entspricht. Der Umwandlungspunkt des Nitrats wird durch Zusatz von Nitrat erheblich heruntersetzt. Als Resultat ergibt sich, daß man bei der Krystallisation geschmolzener Gemische von Nitrit und Nitrat zwischen 10 und 100% Nitrit eine ununterbrochene Serie von Mischkrystallen erhält; in dem gleichen Konzentrationsintervall existiert bei gewöhnlicher Temp. keine Mischbarkeit. *Natriumnitrit und Natriumchlorid, bzw. -bromid*. Sehr kleine Mengen der Halogenide bewirken eine Schmelzpunktsniedrigung des Nitrits; diese ist merklicher und erstreckt sich über ein größeres Konzentrationsintervall beim Bromid als beim Chlorid. In den zugänglichen Konzentrationsgrenzen gibt das Nitrit mit den Halogeniden feste Lsgg. (Gazz. chim. ital.

42. II. 472—79. 9/11. [10/7.] 1912. Padua. Hüttenmänn. u. Technolog. Lab. der Scuola di Applicazione per gli ingegneri.)

Cavazzi, *Das gelatinöse Calciumsulfat und das Festwerden des Gipses*. Bereits in einer früheren Arbeit, die er im Mai 1907 vor der Akademie der Wissenschaften zu Bologna vorgetragen, hat Vf. die Ansicht vertreten, daß der *schwach gebrannte Gips* in Berührung mit W. in ein Hydrat übergeht, welches viel mehr W. enthält und viel leichter l. ist als Selenit, und welches mit dem überschüssigen W. in dem Mörtel eine stark übersättigte Lsg. bildet. Dieses Hydrat, welches ein gummiartiges Aussehen hat, verwandelt sich sehr rasch in das kristallisierte $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit diesem *kolloidalen* Zustand des *Calciumsulfates* hat sich Vf. auch in der vorliegenden Arbeit weiter beschäftigt, und er spricht die Ansicht aus, daß dieser gelatinösen Form die Hauptrolle beim *Erhärten des Gipses* wie auch aller anderen *zementartigen Materialien* zufällt. Die Existenz dieses gelatinösen Zustandes geht einwandfrei aus folgenden Verss. hervor. Man entwässert feingepulvertes Selenit im Ölbad bei $130\text{--}140^\circ$ und schüttelt etwa $\frac{1}{2}$ g des erhaltenen Pulvers. 5 Minuten lang mit ca. 25 ccm kalten W. (unterhalb 15°). Filtriert man dann rasch und versetzt das klare Filtrat mit etwa der gleichen Menge vorgekühltem A., so erhält man einen gelatinösen Nd. Bei sofortiger Prüfung unter dem Mikroskop findet man keine Spur von Krystallen, läßt man ihn aber einige Minuten bei gewöhnlicher Temp. stehen, so findet man, daß dieselbe Substanz sich vollständig in eine M. von ganz kleinen nadelförmigen Krystallen umgewandelt hat. Entwässert man weiter die so erhaltenen Krystalle bei 140° und bringt sie in einer transparenten Fl. mit einigen Tropfen W. zusammen, so beobachtet man unter dem Mikroskop die B. einiger weniger Stäbchen und Tafeln, bezw. rundlicher Körner. Daneben bilden sich an der Berührungsstelle des W. mit dem gebrannten Gips transparente Tröpfchen, welche nichts anderes sind als eine *übersättigte Lsg. des gelatinösen Gipses*, und die nach kurzer Zeit in die nadelförmigen Krystalle übergehen, während die Stäbchen, Tafeln und Körner relativ viel beständiger sind. Durch diese Tatsachen werden auch die Ansichten WEIMARNS bestätigt, die in einer MICHAELISSchen Abhandlung (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 9; C. 1909. II. 2048) niedergelegt sind. Vollzieht sich nämlich der Übergang einer Verb. in den festen Zustand in einer übersättigten Lsg., so scheidet sich die Substanz, wenn sie nicht swl. ist, in der Form von Nadeln ab. Ist sie dagegen swl., so scheidet sie sich im kolloidalen Zustand aus. WEIMARN führt sogar als Beispiel das Verhalten des Gipses an. Demgegenüber erklärt Vf., daß er zu seinen Schlüssen gekommen sei, noch bevor er die Arbeiten WEIMARNS gekannt habe.

Den Beweis, daß der gelatinöse Gips auch durch direkte Hydratation des entwässerten Selenites entsteht, hat Vf. im folgenden erbracht. Rührt man eine kleine Quantität des entwässerten Materiales in einem Mörser bei Temp. unterhalb 15° an, so verhält es sich zuerst wie gewöhnliches unlösliches Material, z. B. wie Sand. Nach einiger Zeit aber wird die M. teigig, schwillt fühlbar an und nimmt ein Aussehen wie Stärke an. Bringt man in diesem Augenblick ein wenig u. Mk., so kann man sehen, wie die M. nach wenigen Minuten kristallinisch wird, sie zeigt also dasselbe Verhalten, wie der aus der übersättigten Lsg. durch A. gefällte anorphe Gips. Man muß analog wie bei allen übrigen Kolloiden annehmen, daß das *gelatinöse Calciumsulfat* mehr W. enthält, als das Dihydrat; eine analytische Best. ist natürlich wegen der Labilität des kolloidalen Zustandes nicht möglich. Auch die Volumvermehrung beim Abbinden des Gipses hat Vf. zur Bestätigung seiner Ansichten herangezogen (vgl. Löslichkeit, Übersättigung u. Festwerden des Gipses, vorgetragen vor der Akad. d. Wiss. zu Bologna 1908). Vf. kommt zu dem Schluß, daß, wenn die kristallinische Abscheidung des Gipses direkt aus der über-

sättigten Lsg. erfolgte, die Volumzunahme beim Festwerden des Gipses viel größer sein müßte, als die bisher beobachtete von etwa 1%. Läßt man nämlich eine stark übersättigte Gips-lsg. 4 Tage stehen, bis sich möglichst aller Gips krystallinisch abgeschieden hat, so beobachtet man eine Volumzunahme, aus der sich für 100 g auskrystallisierten $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ eine Zunahme von 20,86 ccm berechnen läßt, also eine weit höhere als die beim Abbinden des Gipses direkt beobachtete. Daraus geht hervor, daß die Krystalle nur entstanden sein können durch Umwandlung eines ungelösten gelatinösen Körpers, der reicher an W. ist, und welcher plötzlich krystallisiert, indem er sich in W. und $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ spaltet. Eine Stütze für diese Ansicht bietet auch die Tatsache, daß man z. B. auch aus dem amorphen CaCO_3 , erhalten durch Eingießen einer Lsg. von Alkalicarbonat in eine Ca-Salzlsg., durch einfaches Entwässern ein krystallinisches Pulver erhalten kann. Eine ähnliche Erklärung dürfte wohl auch für das Verhalten der Zemente zu geben sein. In diesem Falle werden sich wohl auch die Ca-Silicate primär als Hydrogele abscheiden. Diese Ansicht stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen KEISERMANN'S (Kolloidchem. Beih. 1. 423; C. 1910. II. 1338) gut überein. (Gazz. chim. ital. 42. II. 626—32. 14/12. [28/10.] 1912.)

CZESNY.

Loth. Wöhler, *Über die Glüherscheinung beim Erhitzen von Chromoxyd und anderen Substanzen.* (Vortrag vor dem Bezirksverein Frankfurt und dem Ober-rheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, 2/11. 1912, Darmstadt.) Gemeinsam mit A. Wehrung stellte Vf. fest, daß die bereits von BERZELIUS beobachtete Glüherscheinung beim Erhitzen von naß gefälltem Chromoxyd einer starken Verminderung der besonders großen Oberflächen (d. h. freier Oberflächen-energie) zuzuschreiben ist. Die Glührk. tritt bei 540° ein; die Temp. steigt bei 1 g Chromoxyd um 50— 100° . Bei etwa derselben Temp. zeigen auch Hydrogele von *Eisenoxyd*, *Zirkondioxyd*, *Oxyde der Edelmetalle* und andere Hydrogele eine ähnliche *Glüherscheinung*. Die Glührk. tritt in allen indifferenten Gasen ein. Alle Bedingungen, welche die Hydrosolbildung begünstigen, verstärken das Verglühen, während im übrigen die zur Darst. benutzte Rk. gleichgültig ist. Eine Gewichts-abnahme der bereits entwässerten Substanzen findet beim Verglühen nicht statt. Bei langem Erhitzen des Nd. unterhalb der Auslösungstemp. wird die Oberfläche allmählich statt plötzlich vermindert, bis schließlich das Verglühen bei höherer Temp. ganz ausbleibt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 241—42. Nov. 1912. Darmstadt.)

GROSCHUFF.

Kôtarô Honda und Hiromu Takagi, *Über die Umwandlungen des Eisens und Stahles bei höheren Temperaturen.* Vf. untersuchten verschiedene Stahl- u. Eisenproben (0,14—1,5% C, sowie Tungstenstahl) thermisch und gleichzeitig (nach der magnetometrischen Methode) magnetisch. Bei reinem Eisen verläuft die β - α -Umwandlung in einem Temperaturintervall. Mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration nimmt das Intervall für die β - α - oder γ - α -Umwandlung immer mehr zu. Für Stähle ist keine Wärmeabgabe bei der polymorphen Umwandlung zu bemerken. Die eutektische Ausscheidung des α -Eisens aus Mischkrystallen ist von großer Wärmeabgabe und Magnetisierungszunahme begleitet. Die Temp. der eutektischen Umwandlung ist beim Erhitzen 30 — 40° höher als beim Abkühlen. Die Recalescenz ist auf Wärmeabgabe bei der eutektischen Ausscheidung des Eisens aus Mischkrystallen, nicht auf die polymorphe β - α - oder γ - α -Umwandlung des Eisens zurückzuführen. (The science reports of the Tôhoku imperial university [1] 1. 207—17; Sep. von Vf. 1912.)

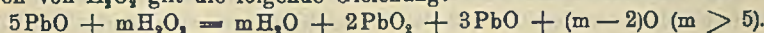
GROSCHUFF.

Arrigo Mazzucchelli und Olga Greco d'Alceo, *Absorptionsspektren einiger Salze des Urans.* Vf. haben in Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (vgl. S. 687) die dort

beschriebenen Resultate durch Photographien der Absorptionsspektren erweitert u. ihre Annahme bestätigt gefunden, daß in den Fällen, in denen sich chemisch die B. einer Komplexverb. nicht nachweisen ließ, dies auch auf dem physikalischen Wege der Photographie der Absorptionsspektren nicht möglich ist. Damit fällt auch jede Möglichkeit, daß die gesuchte Komplexverb. nur in der Lsg. existiert, sich dagegen chemisch nicht isolieren läßt, fort. Die Aufnahmen wurden in der gewöhnlichen Weise mittels eines Spektroskopes unter Verwendung einer 16 kerzigen Nernstlampe als Lichtquelle gemacht. Die Lsgg. befanden sich in einer BALYSchen Röhre und wurden in Schichtendicken von 5, 7,4, 10, 14,2, 20, 28,4, 40, 50, 65 u. 80 mm untersucht. Zur Ausmessung diente das Heliumspektrum, das vor der ersten u. hinter der letzten Aufnahme direkt auf die Platte photographiert wurde. Das betreffende Uransalz wurde in $\frac{1}{20}$ -n. Lsg. verwendet. Nach der ersten Aufnahme wurden derselben Lsg. die organische Base zugefügt und dann die zweite Aufnahme gemacht, wobei der dadurch erfolgten Vergrößerung des Volumens durch entsprechende Vergrößerung der Schichtendicke Rechnung getragen wurde.

Untersucht wurde *Uranynitrat* für sich und in Ggw. von *Aminoessigsäure* (5 Mol.). Die beiden Spektren sind fast identisch u. haben dieselben Banden, nur sind diese bei Anwesenheit des Glykokolls ein wenig schärfer und etwas nach Rot zu verschoben. Man muß also annehmen, daß keine Komplexsalzbildung stattgefunden hat. Bei Verwendung von *Uranylsulfat* statt des Nitrates macht sich die Anwesenheit des Glykokolls noch weniger fühlbar, was in Übereinstimmung mit der geringeren Dissoziation des Sulfates steht. Bei *Natriumuranyloxalat* hat die Ggw. von *Pyridin* den Einfluß, daß die Banden etwas verschoben sind u. in ihrer Breite ein wenig zugenommen haben. Es läßt sich also in diesem Falle eine gewisse Einw. konstatieren, dagegen erscheint die B. eines Komplexes ausgeschlossen, da sich sonst ein ganz anderes Absorptionsspektrum ergeben müßte, die geringe Veränderung ist nach Ansicht der Vff. vielmehr lediglich dem Einflusse der jetzt alkalisch gewordenen Lsg. zuzuschreiben. Dasselbe ist auch bei *Natriumuranyloxalat* u. *Hexamethylentetramin* der Fall. Die Absorptionsbanden sind nur etwas schwächer geworden. Auch *Natriumuranylmalonat* ergab mit *Pyridin* ziemlich dasselbe Spektrum wie für sich allein. Zur Kontrolle haben Vff. noch einen Fall untersucht, bei dem zweifellos Komplexbildung eintritt, nämlich den des *Uranyltartrates*, $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na})_2$, mit u. ohne Ggw. von *Pyridin*. Hier ist in der Tat das Spektrum ein ganz anderes geworden, woraus man schließen muß, daß auch die in der Lsg. vorhandenen Körper andere geworden sind. Betreffs näherer Einzelheiten der Spektren s. das Original, woselbst auch einzelne Originalphotographien reproduziert sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 850—54. 15/12. 1912.) CZENSNY.

V. Zotier, *Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die alkalischen Bleioxydlösungen*. Bei dieser Rk. entsteht PbO_2 , aber kein höheres Oxyd. In verd. Lsgg. bildet sich kolloidales PbO_2 , welches später zu Boden fällt. In allen Fällen wird ein Teil des vorhandenen H_2O_2 durch das gebildete PbO_2 zers. Die Menge an entstehendem PbO_2 unterliegt dem Einfluß von 4 Faktoren, nämlich demjenigen des H_2O_2 , der Temp., der Verdünnung u. des Verhältnisses $\text{NaOH}:\text{Pb}$. Bezüglich des Einflusses des H_2O_2 ergab sich, daß mit steigender H_2O_2 -Menge die PbO_2 -Menge bis zu einer gewissen Grenze zunimmt, um dann konstant zu bleiben. Nachdem diese Grenze erreicht ist, ist die PbO_2 -Menge unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen proportional der vorhandenen Pb-Menge. An dem Punkte, wo die PbO_2 -Bildung ihre Grenze erreicht hat, läßt sich die Rk. durch die Gleichung: $5\text{PbO} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{PbO}_2 + 3\text{PbO} + 3\text{O}$ ausdrücken. Für größere Mengen von H_2O_2 gilt die folgende Gleichung:



Mit steigender Temp. nimmt die Menge an PbO_2 ab. Der Einfluß der Verdünnung ist gering. In dem Maße als das Verhältnis $\text{NaOH}:\text{PbO}$ zunimmt, sinkt die Menge an PbO_2 .

Den Mechanismus der Rk. kann man in folgender Weise zum Ausdruck bringen. Bleibt die vorhandene H_2O_2 -Menge unter dem oben bezeichneten Grenzwert, so reagiert dieselbe in zweierlei Weise. Ein Teil des H_2O_2 bildet mit dem PbO PbO_2 , der andere Teil wird durch das NaOH festgelegt. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, der sich nach den relativen Mengen an NaOH u. PbO einstellt. Hierauf reagiert das PbO_2 mit dem durch das NaOH festgelegten H_2O_2 . Höchst wahrscheinlich bildet das NaOH hierbei Na_2O_2 , welches sich allmählich unter Rückbildung eines Teiles oder der Gesamtmenge des ursprünglichen H_2O_2 zers. Ist ein Überschuß an H_2O_2 vorhanden, so stellt sich zunächst das Gleichgewicht wie oben ein, u. der H_2O_2 -Überschuß wird durch das PbO_2 katalysiert, wobei jedoch ein Teil des PbO_2 in PbO verwandelt wird. Hierdurch wird das ursprüngliche Gleichgewicht gestört, worauf es durch eine neue B. von PbO_2 wieder hergestellt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis der Überschuß an H_2O_2 verschwunden ist, worauf die Rk. weiter wie oben verläuft. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 61—66. 20/1.)

DÜSTERBEHN.

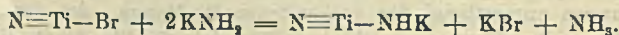
Jaroslav Milbauer, *Physikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige. Zwei vorteilhafte Verfahren zur technischen Herstellung von Mennige*. Alle bisher durchgeführten Verss. zur Darst. von Mennige ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Steigerung der Temp. bis zu einer gewissen Grenze vergrößert werden kann. Der Gleichgewichtszustand verschiebt sich jedoch im ungünstigen Sinne, so daß das Endprod. mennigeärmer wird. Für den technischen Betrieb kommt nur eine kleine Temperaturgrenze von $450\text{--}550^\circ$ in Betracht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt oberhalb 450° ungewöhnlich stark zu. Läßt man nämlich die erste Reaktionsphase bei 500° bis zu dem entsprechenden Gleichgewichtszustand verlaufen, läßt sodann die Temp. auf die optimale (460°) sinken und bei dieser Temp. die Rk. beendigen, so erhält man ein Endprod., welches mit demjenigen, das direkt vom Anfang an beim Optimum entstand, vollkommen identisch ist. Ein zweites vorteilhaftes Verf. zur Mennigedarst. im großen aus technischer Bleigliätte mittels komprimierter Luft ergibt sich aus den Verss. über die Einw. von Sauerstoff unter Druck auf Bleioxyd (S. 381). Die hierüber angestellten Verss. wurden bei 460° ausgeführt und lieferten sehr gute Resultate. (Chem.-Ztg. 37. 97. 23/1. Lab. der K. K. Techn. Hochsch. Prag.)

JUNG.

G. Fowles, *Einige basische Kupferverbindungen*. Vf. weist unter Angabe der Literatur darauf hin, daß die Untersuchungsergebnisse von ERMEN (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 312; C. 1912. I. 1978) zum Teil bereits früher veröffentlicht worden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 9. 15/1. 1913. [6/12.* 1912].)

RÜHLE.

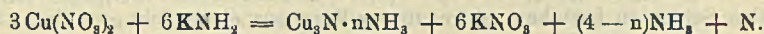
Edward C. Franklin und Thomas B. Hine, *Kaliumammonotitanat, $\text{N}\equiv\text{Ti}-\text{NHK}$* . Es wird gezeigt, daß Kaliumamid in flüssigem Ammoniak mit Titanitridbromid reagiert, um Kaliumammonotitanat, einen weiteren Repräsentanten der ziemlich kleinen Gruppe von Ammonosalzen anorgan. Ammonosäuren (Amer. Chem. Journ. 47. 298; C. 1912. II. 15), zu bilden nach der Gleichung:



Kaliumammonotitanat ist ein ziemlich dichtes, ziegelrotes Pulver, unl. in Lsgg. sowohl von Kaliumamid als auch von Ammoniumbromid in fl. Ammoniak. Trotzdem ändert sich unter dem Einfluß des Ammoniumbromids die Farbe des Nd. von

Rot in Gelb, wahrscheinlich infolge einer mehr oder minder vollständigen Umwandlung in Titanitrid oder -imid oder Titanitridbromid. Titan scheint als basenbildendes Element zu schwach zu sein, um die B. von Titanbromid in Ggw. eines Überschusses von ammoniakal. HBr zu gestatten. In W. ist das Salz stark hydrolysiert. Mit wenig W. kann die Temp. der reagierenden M. sich bis zur Weißglut steigern; explosiv, wie viele Ammoniakderivate der Schwermetalle, ist es nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1497—1501. Nov. [Juli] 1912. Washington, U. S. Public Health and Marine Hospital Service, Hygien. Lab.) LEIMBACH.

Edward C. Franklin, *Die Wirkung von Kaliumamid auf Kupfernitrat.* (Cuproimid, Cupronitrid und Kaliumammonocuprit.) Bei der Einw. von Kaliumamid auf eine Lsg. von Kupfernitrat in fl. Ammoniak entsteht *Cupronitridammoniak* nach der Gleichung:



Der frische Nd., wahrscheinlich noch Cuproamid, ist dunkelolivgrün, wird mit der Zeit aber ziegelrot. Beim Erhitzen des $\text{Cu}_3\text{N}\cdot n\text{NH}_3$ im Vakuum bei Zimmertemp. verwandelt sich der Nd. in *Cuproimid*, Cu_2NH , bei 160° aber in *Cupronitrid*, Cu_3N . Cuproimid ist dunkelbraun, Cupronitrid schwarz. Die grünen und roten Ndd., Cuproimid und Cupronitrid, lösen sich leicht in Lsgg. von Ammoniumnitrat in fl. Ammoniak und bilden Cupronitrat; in Lsgg. von Kaliumamid bilden sie Kaliumammonocuprit. In Ggw. von W. sind sie leicht hydrolysiert. HCl löst die Hydrolyseprodd. und bildet Cuprochlorid und Ammoniumchlorid; mit H_2SO_4 entsteht Cuprisulfat, metallisches Cu und Ammoniumsulfat. Cupronitrid ist explosiv, aber nicht so empfindlich wie manche andere Nitride. Wenn der rote Nd. gewaschen wird, bis er frei von Elektrolyten ist, so geht er in kolloidalem Zustand in Lsg. Beim Auflösen des roten oder grünen Cupronitridammonats, $\text{Cu}_3\text{N}\cdot n\text{NH}_3$ in einer Lsg. von Kaliumamid in fl. Ammoniak entsteht eine klare, farblose Lsg., aus der sich bei hinreichender Konzentration und niedriger Temp. sll., farblose, zerfließliche Krystalle abscheiden. Es ist das *Kaliumammonocuprittriammonat*, $\text{CuNK}_2\cdot 3\text{NH}_3$. Im Vakuum bei Zimmertemp. entsteht daraus eine Verb. der Formel $\text{CuNK}_2\cdot 2\text{NH}_3$, bei höheren Temp. schwarzes $\text{CuNK}_2\cdot \text{NH}_3$. Die geringste Spur Luft läßt die $\text{CuNK}_2\cdot 3\text{NH}_3$ -Krystalle sofort braunrot werden, wahrscheinlich infolge der Oxydation von Cuprokupfer. Lsgg. von Ammoniumnitrat in fl. Ammoniak erzeugen in der Lsg. des Kaliumammonocuprits einen weißen Nd., der bei weiterem Zusatz des Ammoniumsalzes als Cupronitrat in Lsg. geht. Das schwarze $\text{CuNK}_2\cdot \text{NH}_3$ löst sie in fl. Ammoniak wieder farblos. Kaliumammonocuprit ist explosiv. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1501—7. Nov. [30/8.] 1912. Washington, U. S. Public Health and Marine Hospital Service. Hygien. Lab.) LEIMBACH.

N. Parravano, *Die ternären Legierungen Nickel-Mangan-Kupfer.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 367; C. 1912. II. 2039.) Übersicht über die Literatur der binären Teilsysteme. Legierungen der drei genannten Elemente, wie Konstantan, Argentan, Manganin, haben auch technisches Interesse. Methode und Resultate sind im wesentlichen die gleichen wie im ternären System Fe-Ni-Mn. Doch treten infolge der hohen Viscosität häufig ungenügende Mischungen ein, die eine Wiederholung einzelner Verss. erforderlich machen. Auch die Mikrophographien zeigen die mangelnde Homogenität der Mischungen, die sich um so mehr geltend macht, je breiter das Krystallisationsintervall ist. (Gazz. chim. ital. 42. II. 385—94. 9/11. 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

N. Parravano, *Die ternären Legierungen Eisen-Mangan-Kupfer.* (Vgl. vorst. Ref.) Für das genannte ternäre System ist eine Mischungslücke im festen Zustande

bei einem der binären Teilsysteme charakteristisch, nämlich dem System Fe-Cu. Im Zusammenhang hiermit senkt sich die Kurve univarianten Gleichgewichts von der Fe-Cu-Fläche des Konzentrationstetraeders beim Eintritt ins Innere des Tetraeders, während sie bei ternären Gleichgewichten ohne Mischungslücke wie Fe-Ni-Cu ansteigt. Die Theorie ist eine Spezialisierung der früher allgemein gegebenen (PARRAVANO und SIROVICH, Gazz. chim. ital. 41. I. 417; C. 1911. II. 1192). Vier Fälle werden unterschieden, wobei je nach der Zus. der Mischung die Abkühlungskurve zwei, bezw. drei und in zwei Fällen vier Knicke aufweist. Da in praxi sich das Gleichgewicht nicht immer rechtzeitig einstellt, wird die Unters. wie üblich mikrographisch ergänzt. Um die Einstellung der Gleichgewichte zu erleichtern, werden die Legierungen wiederholt geschmolzen. Vf. diskutiert die verschiedene Wrkg. eines solchen Verf., je nachdem die Legierungen innerhalb oder außerhalb der Mischungslücke liegen. Ein Krystallkorn muß, wie es sich auch bestätigt, aus folgenden Schichten bestehen: ein neutraler Kern aus einer nicht gesättigten festen Lsg., die reich an Fe ist, dann eine an Cu gesättigte feste Lsg., eine an Fe gesättigte f. Lsg. und endlich eine Reihe ungesättigter fester Lsgg., die reich an Cu sind. Die beiden gesättigten festen Lsgg. setzen der Wanderung des Fe von innen nach außen und des Cu in umgekehrter Richtung einen starken Widerstand entgegen und verlangsamen so die Homogenisierung durch Diffusion erheblich. In praxi lassen sich die der Fe-Mn-Seite benachbarten Legierungen durch erneute Schmelzung homogen machen, während dies auf der Seite Cu-Mn kaum möglich ist. Der Teil der die Mischungslücke begrenzenden Linie, welcher von der binären festen, an Cu gesättigten Lsg. ausgeht, läßt sich festlegen; dagegen ist das nicht möglich für den von der binären festen, an Fe gesättigten Lsg. ausgehenden Teil. Die Linie univarianten Gleichgewichts läßt sich auch nur ungefähr zeichnen. Die Wrkg. der wiederholten Schmelzung auf die Homogenität wird an einzelnen Beispielen mikrographisch belegt. (Gazz. chim. ital. 42. II. 513—31. 9/11. 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

Organische Chemie.

W. Fomin und N. Sochanski, *Über die Wasserabspaltung aus Pinakolinalkohol und über Tertiärbutyläthylen*. COUTURIER (thèses, Paris 1891) erhielt bei der Dest. des Bromids des Pinakolinalkohols mit KOH neben Tetramethyläthylen einen bei 57° sd. KW-stoff, der Br entfärbt, bei der Oxydation mit Permanganat ein fl. Hexylenglykol gibt u. als Tertiärbutyläthylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}_3$, angesprochen wird. Die Konstitution und Einheitlichkeit dieses KW-stoffs erscheinen fraglich. Die Vf. haben daher das Tertiärbutyläthylen nach einem einwandfreien Verf. dargestellt. — Der Pinakolinanzanthogensäuremethylester, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$, wird erhalten, wenn man die K-Verb. des Pinakolinalkohols, die durch Kochen von Amylenhydrat mit K in Toluollsg. und durch Zugabe von Pinakolinalkohol zu der h. Lsg. dargestellt wird, mit CS_2 und CH_3J auf dem Wasserbade erwärmt. Kp._{12} 100°, D._{18} 1,0228. — Beim Erhitzen auf 160—175° zerfällt der Xanthogensäureester in Methylmercaptan, Kohlenoxysulfid und Tertiärbutyläthylen. Letzteres stellt eine schwach riechende Fl. dar, Kp._{760} 41,2°, D._{18} 0,6549, $n_D = 1,37667$; entfärbt Br und Permanganat und gibt mit Tetrannitromethan eine Gelbfärbung. Bei der Oxydation mit 4%ig. Permanganat entsteht Trimethylessigsäure. Bei der Reduktion des KW-stoffs mittels H in Ggw. von Platinschwarz wird das Trimethyläthylmethan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, erhalten; Fl., Kp._{700} 49,1°, D._{20} 0,6494, $n_D = 1,3688$. Der KW-stoff ist identisch mit dem von SIMONOWITSCH aus Äthylzinkjodid und tert. Butyljodid dargestellten (Kp._{760} 49,6—49,7°, D._{20} 0,6488). — Das von COU-

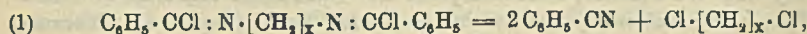
TURIER beschriebene, bei 56—59° sd. Hexylen ist jedenfalls nicht als ein einheitliches Tertiärbutyläthylen anzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 244—48. 8/2. 1913. [23/12. 1912.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Technol. Inst.) SCHMIDT.

Adolf Franke und O. Kienberger, *Untersuchungen über die Bildung vielgliedriger Ringsysteme*. Mit Rücksicht auf die besonders von WILLSTÄTTER öfter beobachtete Tendenz zur Ringverengerung bei Rkk., die zur Schließung vielgliedriger Ringe führen sollten, erscheint die Struktur der von ALBERTI und SMIECIUSZEWSKI (Monatshefte f. Chemie 27. 411; C. 1906. II. 596) als 1,10-Dekamethylenoxyd beschriebenen Verb. zweifelhaft. Bei Nachprüfung der Arbeit ergab sich zunächst, daß das aus 1,10-Dekamethylenglykol (aus Sebäcinsäureester nach BOUVEAULT und BLANC; Nadeln aus h. W.; F. 72,5°) mit HCl entstehende Chlorhydrin, $C_{10}H_{21}OCl$ (wasserhelle Fl., Kp., 147,5—149°), ca. 15% Dichlorid enthält, von dem es durch Fraktionierung nicht völlig zu trennen ist. Bei längerem Kochen mit 2 n-Na₂CO₃ liefert das Chlorhydrin 1,10-Dekamethylenglykol zurück. — Beim Erhitzen von Dekamethylenchlorhydrin mit feingepulvertem NaOH und Sand entsteht anscheinend ein Gemenge hochmolekularer Substanzen, die bei höheren Temp., wie sie bei der Darst. nach ALBERTI und SMIECIUSZEWSKI angewandt wurden, flüchtige Zersetzungsprodd. geben. Die Darst. der Isomeren $C_{10}H_{20}O$ (l. c.) gelang nicht, da die Abspaltung von HCl wohl nicht intramolekular, sondern zwischen mehreren Molekülen stattfindet.

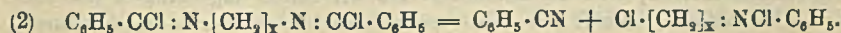
1,10-Dibromdekan setzt sich mit Sodaslg. erst nach 49-stdg. Kochen zu 97,65% unter B. des Glykols um, während bei den niedrigen Homologen dieser Reihe mit gerader Kette die Umsetzung bereits nach einigen Stunden vollständig ist. Bei längerem Kochen des Dibromids mit Zinkstaub und wss. A. wurde an Stelle des erwarteten Cyclodekans n-Decylalkohol, $C_{10}H_{22}O$, erhalten. Kupferpulver erwies sich ebenfalls nicht geeignet, das Halogen zu entziehen; auch metallisches Na liefert beim Erhitzen auf 200° ohne Lösungsmittel noch stark halogenhaltige Prodd. Einw. von Na in wasserfreiem Ä. führt zur B. von n-Decan, auch wenn Ä. und Bromid von jeder Spur A. und Feuchtigkeit befreit worden waren; ferner entsteht bei dieser Rk. eine Verb. der Zus. $C_{30}H_{40}$, weiße Nadelchen (aus h. Ä.-A.), F. 36°, Kp.₁₀ 200—250°, addiert kein Br u. reagiert nicht mit Permanganat. Ob n-Eikosan, für das der F. spricht, oder eine cyclische Verb. $C_{20}H_{40}$, mit der die Analysendaten besser übereinstimmen, vorliegt, ließ sich nicht sicher entscheiden. Der Destillationsrückstand der Verb. vom F. 36° enthielt eine Verb. $C_{40}H_{80}$ oder $C_{40}H_{82}$; weiß, undeutlich krystallinisch (aus h. Ä.-A.), F. 72°; addiert kein Br, reagiert nicht mit Permanganat. — Das außerdem aus dem Dibromid mit Na in Ä. entstehende indigoblaue Pulver enthält noch höhere KW-stoffe, F. 93—98°. (Monatshefte f. Chemie 33. 1189—1203. 2/12. [20/6.*] 1912. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

P. Carré, *Über die Glycerotriphosphorsäure von Contardi*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 66—69. 20/1. — C. 1913. I. 601.) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun und H. Deutsch, *Darstellung höhermolekularer, aliphatischer, gechlorter Amine*. Die Bisimidechloride, die aus benzylierten Diaminen, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_x \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, mittels PCl_5 entstehen, zerfallen beim Destillieren sowohl entsprechend der Gleichung:



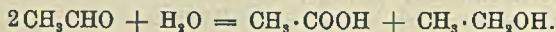
als auch nach der Gleichung:



Während bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum der Wasserstrahlpumpe der Zerfall nach (2) gar nicht oder nur in geringem Umfange eintritt, erfolgt er reichlich beim Arbeiten im ganz hohen Vakuum. Die auf diese Weise gewonnene Benzoylverb. chlorhaltiger Basen lassen sich dann zu den entsprechenden Chloraminen verseifen. Das Verf. wird in der Heptan-, Octan- und Dodecanreihe geprüft. — Schmilzt man Dibenzoyloctomethylendiamin, das man durch Reduktion von Korksäuredinitril mittels $\text{Na} + \text{A}$. und durch nachfolgendes Benzoylieren der entstehenden, rohen Base gewinnt, mit PCl_5 unter gelindem Erwärmen zusammen und destilliert das Reaktionsgemisch mit Hilfe der WOHL-LOSANITSCHSchen Apparatur bei einem Druck von ca. 0,1 mm, so erhält man neben Benzonitril und Dichloroetan das *Benzoylchlorooctylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{Cl}$. Blättchen, aus Ä. + PAe., F. 65°, ll. in A. — *8-Chlorooctylamin*, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{NH}_2$. Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit HCl auf 150°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. F. 193 bis 194° (Zers.), swl. in W. — Das salzsaure Chlorooctylamin wird durch Alkalien leicht intramolekular unter B. einer pyrrolidinähnlich riechenden Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ verändert, deren gelbes Pt-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, bei 197° schm. — Analog verläuft die Dest. des Dibenzoyldiaminoheptans und des Dibenzoyldiaminododecans mit PCl_5 : bei ersterem verflüchtigt sich unter 0,1 mm die Hauptfraktion bei ca. 165° u. liefert bei weiterer Verarbeitung das bereits früher in ganz geringer Menge isolierte *7-Chlorheptylbenzamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{Cl}$, beim Dodecamethylenprod. liegt der Kp. der Hauptfraktion bei ca. 220°, und es resultiert das gleichfalls bereits in kleiner Quantität früher erhaltene *12-Chlorododecylbenzamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{Cl}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 228—31. 8/2. [16.1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Einwirkung der Strahlen des mittleren und äußersten Ultravioletts auf den Acetaldehyd: Säurebildung, Polymerisation, Verharzung*. (Forts. von S. 694.) Während reiner Acetaldehyd bei Luftabschluß unter dem Einfluß des beginnenden Ultravioletts bei 18—20° keine S. bildet, entsteht bei der Einw. von Strahlen kürzerer Wellenlänge (mittleres und äußerstes Ultraviolett) neben CO_2 , Essigsäure, aber keine Ameisensäure. Diese B. von Essigsäure unter Ausschluß des Luftsauerstoffs kommt offenbar so zustande, daß eine teilweise Verharzung des Acetaldehyds W. frei macht, und dieses W. den Aldehyd teils oxydiert, teils reduziert:



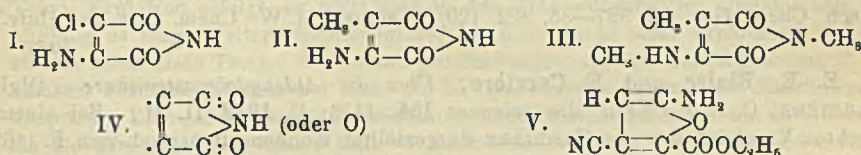
Das mittlere u. äußerste Ultraviolett ($\lambda < 0,25 \mu$) ruft ferner eine Polymerisation des Acetaldehyds zu Paraldehyd, Metaldehyd u. stärker kondensierten Prodd. hervor. Gleichzeitig treten unter den gasförmigen Prodd. der Rk. an Stelle von Methan kondensierte KW-stoffe, vor allem Äthan auf. Außerdem wird bei der Einw. des mittleren u. äußersten Ultravioletts ein Teil des Acetaldehyds verharzt. — Wendet man an Stelle von reinem Acetaldehyd eine wss. Lsg. desselben an, so beobachtet man ein Ausbleiben der Polymerisation u. Verharzung, dafür aber eine B. caramellierter, in W. l. Prodd. Andererseits wird die Säurebildung begünstigt u. neben Essigsäure eine nahezu gleichgroße Menge von *Ameisensäure* gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 233—36. [20/1.*])

DÜSTERBEHN.

H. Ley und W. Fischer, *Lichtabsorption und Fluorescenz aliphatischer Säureimide*. (Fluorescenzerscheinungen bei nichtaromatischen Verbindungen. I.) Während die Imide der gesättigten zweibasischen SS. vom Typus des Succinimids erst im Ultraviolett absorbieren, sind die Aminoderivate der Imide ungesättigter SS. vom Typus des Maleinimids lebhaft gelb. Interessant sind letztere Verbb. noch dadurch,

daß sie zu der nicht großen Zahl von fluoreszierenden Verbb. gehören, die keinen Benzolkern im Molekül enthalten. — Die Lichtabsorptionen der untersuchten Stoffe werden im Original durch Abbildungen der Absorptionskurven veranschaulicht. — *Succinimid* absorbiert erst an der Grenze des meßbaren Bereichs. Noch durchlässiger ist das Succinimidion; Magnesiumsuccinimid (Krystalle, in wss. Lsg. weitgehend dissoziiert) absorbiert in 0,1-mol., wss. Lsg. erst von der Schwingungszahl 4000 ab. Um den Einfluß der Doppelbindung zu untersuchen, wurde *Dimethylmaleinsäureimid* (*Pyrocinchonimid*) (F. 118°) gemessen, das durch deutliche selektive Absorption ausgezeichnet ist. Da erfahrungsgemäß der Einfluß von Methylgruppen auf die Absorption nicht groß ist, so dürften dem Maleinsäure- und Methylmaleinsäureimid (*Citraconimid*) ähnliche Absorptionskurven zukommen.

Auch durch die Einführung von Bromatomen in das Mol. des Maleinsäureimids wird die Absorption nach längeren Wellen verschoben. Untersucht wurden *Monobrommaleinimid* u. *Dibrommaleinimid*. Von wesentlichem Einfluß ist dagegen die Einführung der Aminogruppe; die Absorption erfährt eine beträchtliche Verschiebung nach Rot u. gelangt bis in den sichtbaren Teil des Spektrums; zugleich erleidet das Band eine starke Vertiefung. Dies wurde zuerst beim *Chloraminomaleinsäureimid* (I.) festgestellt; Darst. nach CIAMICIAN (vereinfacht) aus Dichlormaleinimid und NH_3 ; beim Krystallisieren aus h. W. erhält man dünne, feine Nadeln, gelb bis rötlich-gelb, oder millimeterstarke Nadeln mit einem starken Stich ins Rote (in pulverisiertem Zustande sind die Farben gleich); F. 219°. Ähnliche Absorptionskurven zeigen das *Aminocitraconimid* (II.) und das von den Vff. erhaltene *Methylaminocitraconsäuremethylimid* (III.); dieser Befund deutet auf übereinstimmende Struktur.



Auf Zusatz von S. zu den Lsgg. der Aminoimide wird die Absorption nach kürzeren Wellen und größeren Schichtdicken verschoben; alkoh. und wss. Lsgg. der drei letztgenannten Imide sind bei genügendem Überschuß von starken Mineralsäuren fast farblos; Zusatz von Alkali bewirkt wieder Gelbfärbung. Sehr wahrscheinlich ist die Salzbildung mit einer Umlagerung verknüpft. — *Diphenylmaleinsäureimid* absorbiert wesentlich stärker als Dimethylmaleinimid (bathochromer Effekt der Phenylgruppen).

Methylaminocitraconsäuremethylimid wird gewonnen durch Erwärmen von Methylalolessigester in A. mit wss. Methylaminlg.; intensiv gelbe Krystalle aus h. W.; F. 140°; wl. in k. W., leichter in A. und Ä.; unl. in k. NaOH; sd. NaOH zers. — Zur Darst. des Diphenylmaleinsäureimids bereitet man aus Benzylcyanid und Brom Stilbencyanid, verseift direkt mit alkoh. KOH, erwärmt das gelbe *Diphenylmaleinsäureanhydrid* mit Cu-Acetat in überschüssigem, 20%ig. NH_3 und zers. das n. Cuprisalz durch schwaches Erwärmen mit verd. S. Cuprisalz, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$, grüne Blättchen; löst sich etwas in h. A. und läßt sich daraus umkrystallisieren. Das feste Salz bildet mit trockenem NH_3 ein blaues Ammoniakat, das an der Luft unter Rückbildung des grünen Salzes NH_3 verliert. — Fluorescenz der Imide. Diphenylmaleinsäureimid ist durch prächtige, grüne Fluorescenz ausgezeichnet, die auch an den durch Sublimation gewonnenen Nadelchen zu bemerken ist. Auch das Diphenylmaleinsäureanhydrid fluoresciert sichtbar. Es ist möglich, daß außer den Phenylgruppen auch die im aliphatischen Teil des Moleküls vorhandene Atomgruppierung (IV.) mitbestimmend auf die Fluores-

zenzerscheinung wirkt. Indessen konnte beim Dimethylmaleinimid nach STARKS Methode keine ultraviolette Fluorescenz erkannt werden; dadurch ist ihre Abwesenheit jedoch noch keineswegs festgestellt.

Mit der Einführung einer Aminogruppe in das Mol. des Maleinimids ist unter gleichzeitiger wesentlicher Änderung des Absorptionsspektrums eine Lichtemission verbunden. Wie Aminochlormaleinimid fluorescieren auch die beiden anderen Aminoimide deutlich grün. Die Beobachtung geschah mit dem schon früher benutzten App. unter Verwendung von Kohle- oder Hg-Bogenlicht. Bei sämtlichen untersuchten Verb. ist die Farbe, sowie die Fluorescenz von der Natur des Lösungsmittels abhängig; auch die Fluorescenzintensität wechselt mit dem Medium. Z. B.:

	W.	A.	Ä.	Bzl.
Aminochlormaleinimid.	undeutlich	gelbgrün	blaugrün	blau
Methylaminocitraconsäuremethylimid	gelblich	gelbgrün	blaugrün	—
Diphenylmaleinsäureanhydrid	—	grün	blau	blauviolett
Diphenylmaleinsäureimid.	—	grün	blau	blaugrün

Die Lösungsmittel vom Wassertypus verschieben nach längeren Wellen. — Auch Äthylencyanidoxalester fluoresciert sichtbar (W. WISLICENUS), obwohl er keinen Benzolkern enthält. Nach DIECKMANN ist die Verb. nach V. zu formulieren, enthält also eine konjugierte Doppelbindung in Verb. mit der auxofloren Amino- u. der Cyangruppe. Die den Verb. V., sowie I—IV. zugrunde liegenden Systeme können mithin in Ggw. der NH_2 -Gruppe zu Fluorescenz Veranlassung geben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 327—35. 8/2. [20/1.] Münster i. W. Chem. Inst. der Univ.)
JOST.

E. E. Blaise und E. Carrière, *Über die Aldehydobernsteinsäure*. (Vgl. CARRIÈRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1173; C. 1912. II. 21.) Bei einem direkten Vergleich des von CARRIÈRE dargestellten Kondensationsprod. vom F. 146° u. des Polymeren vom F. 167° mit den von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2583; C. 1912. II. 1432) erhaltenen Prodd. haben Vf. festgestellt, daß die Angaben von CARRIÈRE richtig sind, und daß insbesondere das Polymere der Aldehydobernsteinsäure ein Trimeres ist u. den F. 167° (Hg-Bad) besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 239—41. [20/1.*])
DÜSTERBEHN.

Walther Löb, *Über die photochemische Synthese der Kohlenhydrate. Schlußbemerkungen zu den Arbeiten von Stoklasa, Šebor und Zdobnický*. Zurückweisung der von STOKLASA, ŠEBOR u. ZDOBNIČÝ (S. 388) gegen den Vf. geführten Polemik. (Biochem. Ztschr. 48. 257—58. 25/1. 1913 [18/12. 1912].)
RIESSER.

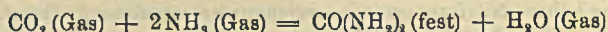
H. Tedesco, *Untersuchungen über Nitrocellulose*. Zweck der Unters. war, festzustellen, inwieweit der Nitrierungsvorgang u. die Stabilität der Nitrocellulose von der Zus. des Nitriergemisches abhängig sind. Verwendet wurden nach DRP. 64878 dargestellt Holzcellulose und reine Verbandwatte; das Verhältnis von Cellulose zu Säuregemisch war stets 1:40, die Nitrierdauer 3 Stdn., die Temp. nicht über 23°; es wurde bis zum Aufhören der sauren Rk. gewaschen, dann 5 Stdn. mit reinem W. gekocht und schließlich bei ca. 40° mehrere Tage getrocknet; Trocken bei höherer Temp. oder im Vakuum bewirkt bereits geringe Zers. — Verwendung von rauchender Schwefelsäure (103%, Monohydrat) beeinflusst die Nitrierung von Watte ungünstig, da man mit der gewöhnlichen konz. H_2SO_4 (92,2%, Monohydrat) stets einen höheren Stickstoffgehalt der Nitrocellulose erreicht. Wahrscheinlich wirkt die H_2SO_4 bei der hohen Konzentration nicht nur wasserentziehend,

sondern greift die Cellulose an; die Nitrocellulose ist dann auch bedeutend härter als normale. — Im Gegensatz zur H_2SO_4 läßt eine höhere Konzentration der Salpetersäure eine höhere Nitrierungsstufe erreichen; es ist also zur Darst. von Schießbaumwolle die Verwendung einer HNO_3 von mindestens der D. 1,5 nötig. — Die Nitrierung wird auch durch eine relativ zu große Menge H_2SO_4 beeinträchtigt; die besten Resultate wurden bei einem Verhältnis der SS. 1 : 1 erreicht. — Bei Holzcellulose beeinflussen Konzentration und Mischungsverhältnis die Rk. in derselben Weise wie bei Watte, dagegen begünstigt Evakuierung die Nitrierung nicht wie bei letzterer, da die Holzcellulose keine so feinen Capillaren hat wie Watte. Rauchende H_2SO_4 wirkt bei Holzcellulose noch ungünstiger, gewöhnlich konz. H_2SO_4 in bezug auf den Stickstoffgehalt noch günstiger als bei Watte.

Bei der Stabilitätsprüfung zeigten die meisten der dargestellten Nitrocellulosen bis 115° nur geringe Zers., bedeutend stärker bei 125° , bezw. 135° ; wird dann die Temp. nicht mehr gesteigert, so nimmt die Zers. allmählich ab und sinkt schließlich auf den Anfangswert. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Nitrocellulosen Gemische verschieden hoch nitrierter Cellulosen sind, die sich auch in Stabilität unterscheiden. Bei einem Mischungsverhältnis von $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 2$ ist die Zers. stärker als bei $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$; am geringsten war sie bei einem Verhältnis 1 : 1. Beim Nitrieren im Vakuum steigt die Stickstoffabspaltung bedeutend. — Die aus Holzcellulose dargestellten Prodd. erwiesen sich durchweg als stärker zersetzlich wie die aus Watte. — Zur Best. der Entzündungs- oder Verpuffungstemperatur erhitzt man wenig Nitrocellulose in einem dickwandigen Reagensglas im Ölbad so, daß die Temp. pro Minute um 5° steigt; ist bei einer bestimmten Temp. Explosion erfolgt, so wirft man in das Glas während der allmählichen Abkühlung so lange weitere Nitrocellulose, bis diese nicht mehr explodiert, und bestimmt auch diese Temp.; die beiden Entzündungstemp. (1. bei langsamem, 2. bei raschem Erhitzen) können um mehr als 25° auseinander liegen. Die Entzündungstemp. der Nitrocellulosen aus Holzcellulose liegen durchschnittlich um 40° niedriger als die analoger Prodd. aus Watte. — Nach dem Waschen 5 Stdn. gekochte Nitrocellulose zeigte nach dem Trocknen bei 45° u. 7-tägigem Lagern keine Zers., nach 14 Tagen Abspaltung von 0,07% N, während der Stickstoffgehalt von nur bis zur neutralen Rk. gewaschener Nitrocellulose während des Trocknens um 0,315%, nach 7 Tagen um 0,635%, nach 14 Tagen um 0,975% zurückgegangen war. — 40%ig. Schwefelsäure löst Nitrocellulose bei 1-stdg. Kochen fast völlig auf, während durch 1-stdg. Kochen mit 20- oder 10%ig. H_2SO_4 keine wesentliche Veränderung des Stickstoffgehalts bewirkt wird. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 474—77. 1/12. 1912. Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule u. Berlin. Baum-schulenweg.) HÖHN.

Gilbert N. Lewis und George H. Burrows, *Die freie Energie organischer Verbindungen. I. Die reversible Synthese von Harnstoff und Ammoniumcyanat.* Nur wenn der Unterschied der freien Energie der Faktoren und der Prodd. Null ist, besteht wahres chemisches Gleichgewicht. Um die freie Energie einer organischen Verb. zu erfahren, ist es nötig, sie aus ihren Elementen zusammzusetzen durch eine Reihe von Prozessen, bei denen allen ein wahres chemisches Gleichgewicht besteht. Wenn solche „reversible Syntesen“ für ein paar typische Verbb. ausgeführt werden, dann kann durch ein Studium schon bekannter Gleichgewichte, an denen diese Verbb. beteiligt sind, leicht eine sehr große Anzahl von Werten für freie Energie erhalten werden. Die *Synthese von Harnstoff und Ammoniumcyanat aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser*, für die alle drei die freie Energie schon bestimmt worden war, wurde in vorliegender Arbeit genau untersucht.

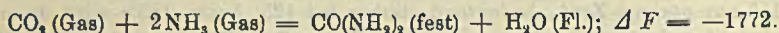
Wenn a_1, a_2, a_3 und a_4 die Aktivitäten von CO_2 , NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und H_2O in dem Mischungs-gleichgewicht:



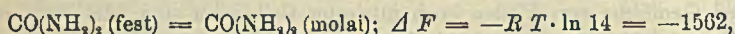
bedeuten, dann kann man für die Änderung der freien Energie unter den normalen Bedingungen schreiben: $\Delta F = -RT \cdot \ln a_3 a_4 / a_1 a_2^2$. Nun wurde gefunden: $a_1 = 0,0179$, $a_2 = 0,0454$, $a_3 = 0,000965$, $a_4 = 0,0235$; also ist:

$$\Delta = -RT \cdot \ln 0,615 = -288 \text{ cal.}$$

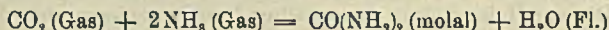
Beziehen wir die freie Energie auf fl. statt auf gasförmiges W., wobei wir die Gleichung: $\text{H}_2\text{O}(\text{Gas}) = \text{H}_2\text{O}(\text{Fl.})$; $\Delta F = -RT \cdot \ln 0,031 = -2060 \text{ cal.}$ benutzen, so erhalten wir durch Kombination beider Gleichungen:



Kombiniert man mit dieser letzten Gleichung die Gleichung:



so erhält man für die Änderung der freien Energie einer molalen Lsg. des Harnstoffs in W. nach der Gleichung:

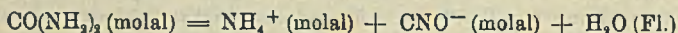


den Wert $\Delta F = -3334$.

Unter der Annahme, daß das Ammoniumcyanat in sehr verd. Lsgg. völlig dissoziiert ist, hat die Gleichgewichtskonstante der Rk.:



in der sich 0,1-molaler Harnstoff zu ca. 6,5% in Ammoniumcyanat verwandelt, den Wert $K = 0,00045$. Aus der bekannten Reaktionswärme 7500 cal. berechnet sich mittels der VAN'T HOFFSchen Gleichung bei 25°: $K = 0,000035$. Daraus ergibt sich: $\Delta F = -RT \cdot \ln K = 6100$. Für die Rk.:



ist $\Delta F = 2766$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1515–29. Nov. [5/9.] 1912. Boston, Mass. Research Lab. of Physical Chemistry. Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

E. E. Walker, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XX. Die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff, besonders unter dem Einflusse von Alkoholen.* (Vgl. Chem. News 103. 97–99; C. 1911. I. 1667.) Der Einfluß der Alkohole auf chemische Umsetzungen ist schon vielfach untersucht worden, aber meistens in ungenügender Weise, indem der Alkohol nicht die einzige Variable bei den Verss. war. Die von J. WALKER und KAY (Transactions of the Chemical Society, London 1892. 489; C. 1897. II. 9) untersuchte Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff in wässrigem Alkohol führt daher auch zu wenig durchsichtigen Ergebnissen. Denn während Ammoniumcyanat bei Abwesenheit von W. recht stabil ist, wird die Umwandlung in diesem Lösungsmittel durch Zusatz reichlicher Mengen Alkohol nicht etwa verzögert, sondern soll nach WALKER und KAY zu Ggw. von 90% Alkohol ungefähr 30 mal schneller verlaufen als in reinem W. Es empfiehlt sich daher, eine einwandfreie Unters. in der Weise vorzunehmen, daß in einer Lsg., in welcher das Verhältnis von Cyanat u. W. konstant gehalten wird, steigende Mengen von Alkoholen hinzugegeben werden, und die Umwandlungsgeschwindigkeit, die bimolekularer Natur ist und zu einem Gleichgewichte führt,

bestimmt wird. Rechnet man die Verss. von WALKER und KAY so um, daß das Verhältnis von W. zu Cyanat konstant bleibt, so variiert die Geschwindigkeitskonstante mit wachsendem Alkoholzusatz auch nicht mehr um das 30 fache, sondern nur um das 3 fache.

Da sich der Harnstoff nach WALKER u. KAY in zweiter Stufe in Ammoniumcarbonat weiter umsetzt, so erhält man eine komplizierte kinetische Gleichung, die Vf. durch Anwendung graphischer Methoden zu umgehen sucht. Die experimentelle Unters. wurde so ausgeführt, daß Silbercyanat u. Ammoniumchlorid in wss. Lsg. gemischt u. auf die Versuchstemp. 40° erwärmt wurden. Nach bestimmten Zeiten wurde eine gewisse Menge der Lsg. herauspipettiert u. in überschüssige AgNO₃-Lsg. gegeben, die dann zurücktitriert wurde.

Es wurde zuerst der Einfluß der Reaktionsprodd. untersucht, da sich herausstellte, daß das Ammoniumcarbonat den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten beeinflusste. Auch Harnstoff wirkt auf die Konstante ein, vermutlich deshalb, weil er sofort etwas (NH₄)₂CO₃ bildet. Die *Wrkg. verschiedener Mengen Äthyl-, Propyl- und i-Butylalkohols auf die Geschwindigkeit der Cyanatumsetzung* wird graphisch dargestellt. Die Ergebnisse weichen von denen WALKERS u. KAYS etwas ab, da die Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit der zugesetzten Alkoholmenge proportional, die Gesamtzunahme aber nicht bedeutend ist. Von den drei Alkoholen wirkt der Äthylalkohol am wenigsten, i-Butylalkohol am meisten. Es ist dieselbe Reihenfolge, die sie als Lösungsmittel für Salze haben.

Zur Erklärung des Verhaltens der Alkohole wird die Hydroltheorie von ARMSTRONG herangezogen. (Proc. Royal Soc. London, A. 87. 539—54. 23/12. [29/7. 3/12.*] 1912.) MEYER.

F. P. Worley, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXI. Die Hydrolyse des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren.* Bei ihren Unterss. über Enzymwrkg. haben E. F. ARMSTRONG u. R. J. CALDWELL (Proc. Royal Soc. London, A. 74. 195; C. 1904. II. 1609) festgestellt, daß bei kleinen Enzymmengen die umgesetzte Menge Rohrzucker keine logarithmische, sondern eine lineare Funktion der Zeit ist. Sie glaubten, daß die Verhältnisse bei sehr kleinen Mengen hydrolysierender SS. dieselben wären. Die vorliegende Unters. führt aber zu anderen Ergebnissen. Es wurde die Inversion von Rohrzucker polarimetrisch bestimmt, indem der Polarisationswinkel α einer Lsg. von 1 Mol. Rohrzucker in 200 Mol. W. und $\frac{1}{10}$ Mol. Schwefelsäure zu bestimmten Zeiten t abgelesen wurde. Um die Versuchsfehler zu vermindern, wurde die monomolekulare Differenzenformel:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\alpha - x_1}{\alpha - x_2}$$

angewendet. Es ergab sich bei diesen u. bei ähnlichen Rohrzuckerlsgg., daß die in gleichen Zeiträumen invertierten Rohrzuckermengen mit der Zeit immer kleiner werden, also keine lineare Funktion der Zeit sind. Demnach ist zwischen der *Wrkg. der Enzyme u. der Säuren* ein scharfer Unterschied vorhanden.

Eine Umrechnung der früheren Versuchsergebnisse von ARMSTRONG und CALDWELL mit Hilfe der monomolekularen Differenzenformel zeigt ebenfalls, daß dann die damals vermutete Proportionalität zwischen umgesetzter Menge und Zeit nicht vorhanden ist.

Zum Schluß polemisiert Vf. gegen M. A. ROSANOFF, R. H. CLARK u. R. L. SIBLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1911—24; C. 1912. I. 1102.), die das Steigen und Fallen der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Zuckerhydrolyse in den Unterss. von JUL. MEYER und von ARMSTRONG u. CALDWELL auf ungenaue

Anfangskonzentrationen zurückgeführt hatten. (Proc. Royal Soc. London, A. 87. 555—63. 23/12. [29/7. 5/12.*] 1912.) MEYER.

F. P. Worley, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXII. — Die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Schwefelsäure; mit einer Bemerkung über die Anwendungen polarimetrischer Apparate.* In einer früheren Abhandlung (Journ. Chem. Soc. London 99. 349—71; C. 1911. I. 1506) war die Hydrolyse des Rohrzuckers durch einbasische SS. untersucht worden. Es war wünschenswert, das Versuchsmaterial durch Anwendung der zweibasischen Schwefelsäure zu erweitern. Die Geschwindigkeit der Inversion wurde polarimetrisch nach der monomolekularen kinetischen Differenzformel $K \cdot \log e = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha - \alpha_2}$ berechnet. Aus den K -Werten, die mit der Konzentration variieren, wurde wie in der früheren Abhandlung die scheinbare molekulare Hydratation der Schwefelsäure berechnet und in den konzentrierteren Lsgg. zu 12,2, in den verdünnten zu 16,0 gefunden. Die molekulare hydrolytische Aktivität der Säure nimmt dagegen mit der Verdünnung etwas ab.

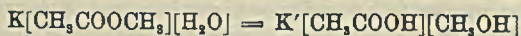
Es wird dann die *Wrkg. der Mutarotation der Reaktionsprodukte der Rohrzuckerinversion* auf den Polarisationswinkel der Drehung betrachtet und festgestellt, daß sich eine *Wrkg.* nur ganz am Beginn der Hydrolyse bemerkbar machen kann. Diese *Wrkg.* muß sich in einem Ansteigen der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, während JUL. MEYER (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 59; C. 1908. I. 2147) ein Fallen beobachtet hatte.

Zum Schluß wird die Apparatur beschrieben, die zur Messung des Drehungswinkels der Zuckerlsgg. bei konstanten Temp. gedient hatte. (Proc. Royal Soc. London 87. A. 563—81. 23/12. [29/7. 5/12.*] 1912.) MEYER.

F. P. Worley, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXIII. — Die Hydrolyse von Methylacetat durch Säuren.* Es wurde die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methylacetat bei 25° in verd. wss. Lsgg. unter dem katalytischen Einfluß von Salzsäure in der Absicht untersucht, nach einer früher (Journ. Chem. Soc. London 99. 349—71; C. 1911. I. 1506) benutzten Methode die scheinbare Hydratation der S. zu bestimmen. Es sollte ferner die Abhängigkeit der Größe der scheinbaren Hydratation der S. und einiger Salze von der Natur des Hydrolyten untersucht werden. Die Lsgg. enthielten 1 Mol. Methylacetat auf 120 Mol. W., während der Säuregehalt von 0,6—4 variierte.

Es wurde festgestellt, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Hydrolyse 95% des Methylacetats nicht überschreitet, so daß die kinetische Gleichung einer umkehrbaren Rk. $\frac{dx}{dt} = K(a - x) - K'x^2$ zur Berechnung herangezogen werden muß. Die Menge des nicht hydrolysierten Methylacetats ist um so kleiner, je größer bei gleichen Verhältnissen von W. u. Acetat die Chlorwasserstoffkonzentration ist.

Es wird ausgeführt, daß die übliche Gleichgewichtsgleichung:

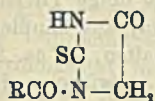


insofern immer falsch aufgefaßt wird, als man unter $[\text{H}_2\text{O}]$ die Konzentration des gesamten W. versteht, während man richtiger nur das aktive W. in Rechnung setzen darf, d. h. das an den hydratisierten Katalysator gebundene W. Das übrige W. dient nur als Verdünnungs- und Lösungsmittel. Die von JONES u. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 99. 1427—32; C. 1911. II. 851) aus ihren Vers. gezogenen Schlüsse können die Vf. nicht für richtig halten. Die scheinbare mole-

kulare Hydratation des Chlorwasserstoffes erwies sich beim Methylacetat viel kleiner als beim Rohrzucker und bei der Raffinose. (Proc. Royal Soc. London 87. A. 582 bis 602. 23/12. [29/7. 5/12.*] 1912.) MEYER.

H. E. Armstrong und F. P. Worley, *Untersuchungen über Vorgänge in Lösungen. XXIV. — Die Natur des hydrolytischen Prozesses.* Es wird auszuführen versucht, daß die Erscheinungen, welche bei den Unterss. hydrolytischer Prozesse beobachtet worden sind, sich durch die Ionentheorie nicht vollkommen und zufriedenstellend erklären lassen. Viel besser scheint folgende *Assoziationstheorie* zu sein. W. ist eine Mischung von Polymeren des Hydrons H_2O , die sich im Gleichgewichte befinden. Diese Gleichgewichtsverhältnisse werden durch aufgelöste Stoffe verschoben. Salze und andere Stoffe vereinigen sich in der Lsg. mit Hydrion in Verhältnissen, welche mit den Versuchsbedingungen konstant variieren. Dabei wird das W. aus seiner Rolle als Lösungsmittel herausgedrängt. Diese Hydrionverb. treten in verschiedenen Typen auf, von denen aber nur einige chemisch aktiv sind. Salze sind in Lsgg. nicht ionisiert, sondern, vor allem in konz. Lsgg., polymerisiert und werden bei der Verdünnung in verschiedener Weise hydratisiert. (Proc. Royal Soc. London 87. A. 604—23. 23/12. [29/7. 5/12.*] 1912.) MEYER.

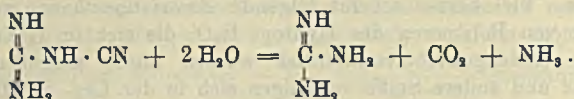
Treat B. Johnson, *Über Hydantoine. Die Einwirkung von Thiocyanaten auf α -Aminosäuren.* (20. Mitteilung; 19. vgl. JOHNSON, CHERNOFF, S. 19.) Acylderivate von α -Aminosäuren, $RCO \cdot NHCH_2CO_2H$, z. B. Hippursäure, reagieren nach den Verss. des Vfs. u. seiner Mitarbeiter mit Thiocyanat in Ggw. von Essigsäureanhydrid u. Eg. u. bilden damit Acylthiohydantoine (vgl. nebenstehende Formel). Von den geprüften Aminosäuren haben nur Glutaminsäure u. Asparaginsäure nicht zu den erwarteten Verb. geführt. Wechselnde gute u. schlechte Ausbeuten bei den gleichen Verss. haben zur Entdeckung geführt, daß Reagensflaschen unrichtig etikettiert waren, u. daß demgemäß die mit guten Ausbeuten erhaltenen Verb. (vgl. JOHNSON, NICOLET, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1974; JOHNSON, Journ. of Biol. Chem. 11. 97; JOHNSON, GUEST, Amer. Chem. Journ. 47. 242; 48. 103; C. 1912. I. 1104. 1450. 1909; II. 1530) statt mit Kaliumrhodanid mit Ammoniumrhodanid erhalten worden sind. (Amer. Chem. Journ. 49. 68—69. Januar 1913. [11/11. 1912.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.



D. B. Dott, *Zinkquecksilbercyanid.* Nach Verss. des Vfs. ist die Zus. von LISTERs Cyanid (Zinkquecksilbercyanid) nicht konstant, sondern schwankt sehr nach der Herst. Eine große Fehlerquelle wird bedingt durch das Auswaschen der gesammelten Krystalle, da Verss. ergaben, daß mit Leichtigkeit die größte Menge $HgCN_2$ durch W. ausziehbar ist. Außerdem bilden sich immer Beimischungen von Oxycyanid, wodurch der Hg-Gehalt erhöht sein kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 98—99. 25/1.) GRIMME.

Hj. Lidholm, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyandiamid.* Beim Verdampfen mit SS. geht Dicyandiamid durch Wasseraddition in *Dicyandiamidin* über (vgl. HAAG, LIEBIGs Ann. 122. 22). Dieser Körper wurde von BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1766) als *Guanylharnstoff* aufgefaßt. Vf. hat die Kinetik dieser Rk. studiert. Dabei zeigte es sich zur quantitativen Verfolgung des Reaktionsverlaufes als unerläßlich, entweder das *Dicyandiamid* oder den Guanylharnstoff quantitativ zu bestimmen. Vf. fand nun, daß Guanylharnstoff eine so starke Base ist, daß er direkt mit H_2SO_4 unter Benutzung von Methylorange als Indicator

titriert werden kann. Die Rk. verläuft bimolekular, und zwar ist die Rk. eine Folge der katalytischen Wrkg. der Wasserstoffionen; diese Angaben haben nur für verd. SS. Gültigkeit. Konz. H_2SO_4 ruft eine Rk. hervor, die mit reichlicher Gasentw. und unter beträchtlicher Wärmeerw. stürmisch vonstatten geht. Dabei geht die Hälfte des im Dicyandiamid vorhandenen Kohlenstoffs u. ein Viertel des N als CO_2 , bezw. NH_3 fort, u. Guanidin wird gebildet. Nimmt man für *Dicyandiamid* die POHLsche Strukturformel (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 533; C. 1908. II. 151) an, so läßt sich der Abbau des Moleküls folgendermaßen formulieren:



Daß *Guanylharnstoff* dieselbe Rk. gibt, ist erklärlich, da er durch die H_2SO_4 in seine beiden Komponenten, Guanidin und Harnstoff, gespalten wird, welcher letzterer verseift wird. So ist die Rk. gleichzeitig ein neuer Beweis für die POHLsche Formel für Dicyandiamid, das als *Guanidinoameisensäurenitril* aufgefaßt werden kann.

Experimenteller Teil. Zur *Titrierung des Guanylharnstoffs* wurde luft-trockenes Guanylharnstoffsulfat, nach HAAG dargestellt, in W. gel. u. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ die H_2SO_4 genau ausgefällt. Die Titration mit n. H_2SO_4 unter Verwendung von Methylorange als Indicator zeigte befriedigende Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Da ferner ein Zusatz von Dicyandiamid auf den Farbumschlag nicht die geringste Wrkg. zeigte, wurde daraus geschlossen, daß obige Titrierung auch bei Ggw. von Dicyandiamid genau ist. Das *Dicyandiamid*, aus käuflichem Kalkstickstoff in der üblichen Weise durch Kochen mit W. erhalten, F. ca. 205°. Vf. hat zwei Versuchsreihen bei 100° mit $\frac{1}{10}$ -n. und $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , sowie eine dritte mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei 80° angestellt (vgl. das Original).

Die Rk. verläuft quantitativ und läßt sich zur *quantitativen Bestimmung von Dicyandiamid* verwenden. Die Reaktionsfl. gab stets die Biuretreakt. Aus konz. Lsgg. krystallisierte beim Erkalten *Guanylharnstoffsulfat*, $(\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, mit 2 H_2O aus.

B. von Guanidin. Wird Dicyandiamid mit immer stärkerer H_2SO_4 behandelt, so bemerkt man bei lauwarmer 60°/ig. S. das Entweichen einiger Gasblasen. Wird konz. S. (D. 1,84) verwendet, so erhitzt sie sich mit dem Dicyandiamid, u. es findet eine sehr stürmische Rk. statt. Dieselbe Rk. gibt Guanylharnstoff, nur viel weniger stürmisch. Das bei der Rk. entweichende Gas ist CO_2 und entspricht der Hälfte des C vom angewendeten Dicyandiamid. Wird das Prod. der Rk. mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ destilliert, so entweicht NH_3 , das einem Viertel des vorhandenen N entspricht. Außerdem war *Guanidin* gebildet worden, das vermittelt seines Pikrates (F. 333°) isoliert u. nachgewiesen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 156–60. 18/1. 1913. [24/12. 1912.] Chem. Lab. d. Alby Carbidfabrik [Schweden].) CZENSZNY.

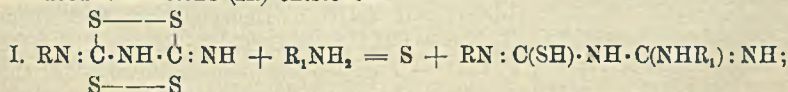
C. Loring Jackson und Webster N. Jones, Jodtribromnitrobenzol. 2,4,6-Tribrom-3-nitroanilin schm. nach KÖRNER (Gazz. chim. ital. 1874. 348) bei 102,5°, nach REMMERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 351) bei 214–215°. Nach der von KÖRNER angewandten Methode (Einw. von Bromdämpfen auf m-Nitroanilin) erhielten Vf. ebenso wie NÖLTING u. COLLINS (C. 75. 347) u. BENTLEY (Amer. Chem. Journ. 20. 472; C. 98. II. 292) die von KÖRNER beschriebene Verb. (F. 101,5°). *Tribromnitroacetanilid* konnte BENTLEY (l. c.) durch Einw. von HNO_3 aus Tribromacetanilid entsprechend den Angaben von REMMERS nicht erhalten. Nach einigen Schwierigkeiten gelang den Vf. die Überführung von Tribromacetanilid in Tribromnitroacetanilid dadurch, daß sie nur bis zum ersten Auftreten der roten Dämpfe (weniger

als 1 Minute lang) auf dem Wasserbade erwärmt. 2,4,6-Tribrom-3-nitroacetanilid schm. bei 208—209° und ist, wie REMMERS angibt, schwer verseifbar. Die von REMMERS als Tribromnitroanilin angesprochene Verb. F. 214—215° war wahrscheinlich unverändertes Acetanilid. Durch Erhitzen mit wss. NH₃ im Rohr konnte das Acetanilid F. 208—209° in das KÖRNERsche Tribromnitroanilin (F. 101,5°) übergeführt werden. Das 2,4,6-Tribrom-3-nitrodiaacetanilid von REMMERS schm. bei 168—169° und ist wahrscheinlich die bei dieser Temp. schm. Verb., die von WHEELER (Amer. Chem. Journ. 17. 702; C. 96. I. 36) als das Monoacetanilid beschrieben worden ist. Das Monoacetanilid schm., wie angegeben, bei 208—209°. 1-Jod-2,4,6-tribrom-3-nitrobenzol, F. 144—145°, reagiert bei gewöhnlicher Temp. mit alkoh. NaOC₂H₅-Lsg. unter B. von NaBr, NaJ, NaNO₂ und eines Gemisches org. Prodd., aus dem nur ein Joddibromnitrophenetol (F. 121°) isoliert werden konnte. Vorläufige Verss. über die Einw. von Natriumalkoholaten auf 2,4,6-Tribrom-3-nitroanilin, 2,4,6-Tribrom-3-nitrobenzol, 2,4,6-Tribrom-1-jod-3-nitrobenzol und 2,4,6-Tribrom-1,3-dinitrobenzol zeigten, daß, den Erwartungen entsprechend, die Aminogruppe einen verzögernden, das Jodatome einen beschleunigenden Einfluß auf die Rk. ausübt. Natriummethylat reagiert langsamer, als das Äthylat. Gegen Anilin sind alle diese Verbb., mit Ausnahme des Tribromdinitroanilins, sehr inaktiv. Tribromdinitroanilin wird bei kurzem Erhitzen mit Anilin in *Trianilinodinitrobenzol* (Amer. Chem. Journ. 11. 448) übergeführt. Beim 2,4,6-Tribrom-1,3,5-trinitrobenzol wird schon in der Kälte alles Brom durch die Anilinogruppe ersetzt. Dies zeigt, daß die Aminogruppe, Wasserstoff oder Jod einen weit weniger lockernen Einfluß auf die Bromatome ausüben, als die Nitrogruppen.

Experimentelles. 2,4,6-Tribrom-3-nitrodiaacetanilid, C₆HBr₃(NO₂)[N(C₂H₃O₂)₂], aus Tribromnitroanilin beim Kochen mit Acetylchlorid und etwas entwässertem Natriumacetat in Eg., Oktaeder oder Dodekaeder (aus A.), F. 168—169°, l. in Aceton, wl. in k. Chlf., Bzl., Eg., swl. in k. A., fast unl. in Lg., W. Geht beim Erwärmen mit NaOH in 2,4,6-Tribrom-3-nitroacetanilid, C₆HBr₃(NO₂)(NHC₂H₅O), über, das auf diese Weise leichter erhalten werden kann, als durch Einw. der ber. Menge Acetylchlorid auf Tribromnitroanilin. Weiße rhombische Krystalle (aus A.), F. 208—209°, l. in Eg., wl. in A., Aceton, unl. in k. Ä., Lg., W. Ist gegen NaOH und Natriumalkoholat sehr beständig. — 1-Jod-2,4,6-Tribrom-3-nitrobenzol, C₆HBr₃J(NO₂), B. durch Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. von Tribromnitroanilin in Eg., weiße, rechtwinklige Platten (aus A.), F. 144—145°, sl. in Chlf., l. in k. Bzl., Ä., wl. in k. A., Eg., unl. in Lg., W. Joddibromnitrophenetol, C₆HJBr₂(OC₂H₅)(NO₂), durch Einw. von 4 Mol. NaOC₂H₅ in absol. A. auf Jodtribromnitrobenzol in trockenem Bzl., lange, weiße, rechtwinklige Prismen (aus A.), F. 121°, sl. in Ä., Chlf., Eg., l. in A., Lg., unl. in W. (Amer. Chem. Journ. 49. 46—55. Jan. 1913. [14/10. 1912]. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

Emil Fromm, *Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen; über Abkömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete.* (Nach Arbeiten von Richard Heyder, Adolf Jung und Margret Sturm.) I. Einw. von aromatischen Aminen auf Thiurete. Wie alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen werden auch die Thiurete durch Amine unter Abspaltung von Schwefel zerlegt. Die Spaltung kann so vor sich gehen, daß entweder Arylguanidoarylsulfharnstoffe (I.) oder Diarylguanidosulfharnstoffe (II.) entstehen:



In der Regel gelingt es, beide Spaltungsprodd., wenn auch in schlechter Ausbeute, zu erhalten, wenn dasjenige Amin verwendet wird, dessen Rest bereits im Thiuret enthalten ist, wenn also z. B. *o*-Anisylthiuret durch *o*-Anisidin zerlegt wird. In einem Falle, nämlich bei der Spaltung des *o*-Tolylthiurets durch *o*-Toluidin, erhielt man neben den beiden erwarteten Spaltungsprodd. ein drittes, und zwar als Hauptprod. Letzteres erwies sich als Tri-*o*-tolylbiguanid.

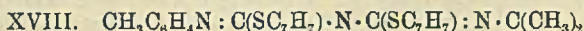
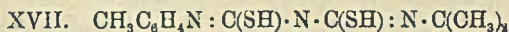
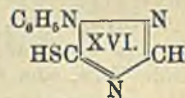
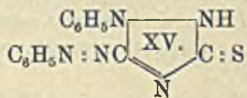
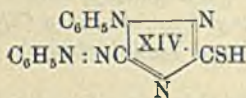
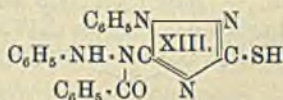
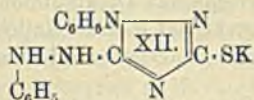
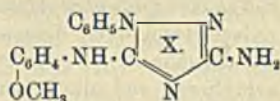
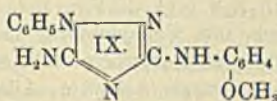
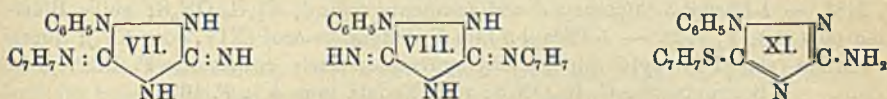
o-Anisylthiobiuret, $C_9H_{11}ON_3S_2$; aus Persulfocycansäure und *o*-Anisidin auf dem Wasserbade; gelblichweiße Nadeln (aus verd. A.); F. 153°; liefert beim Kochen mit $FeCl_3$ und HCl *o*-Anisylthiuretschlorhydrat, $C_9H_9ON_3S_2 \cdot HCl$ (vgl. I.); krystallwasserhaltige Nadeln (aus W.); F. 220°; schm. wasserfrei bei 235°; liefert beim Kochen mit A. u. *o*-Anisidin S u. *o*-Anisylguanido-*o*-anisylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}O_2N_4S = CH_3OC_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$; Krystalle; geht mit Benzylchlorid, $NaOH$ und A. über in *o*-Anisylguanido-*o*-anisyl- ψ -thiobenzylharnstoff, $C_{23}H_{24}O_2N_4S = CH_3OC_6H_4N : C(SC_7H_7) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$; F. 116°. — *Di-o-anisylguanidothioharnstoff*: Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}O_2N_4S \cdot HCl = (CH_3OC_6H_4 \cdot NH)_2C : N \cdot CS \cdot NH_2 \cdot HCl$; beim Schütteln der Mutterlauge von *o*-Anisylguanido-*o*-anisylthioharnstoff mit W. und Ä. und HCl ; Krystallpulver; F. 205°; geht beim Kochen mit alkoh. Bleioxydnatronlsg. über in *Di-o-anisylidicyandiamid*, $C_{16}H_{18}O_2N_4 = (CH_3OC_6H_4 \cdot NH)_2C : N \cdot CN$; Nadeln (aus A.); F. 168°.

Di-p-phenetylguanidothioharnstoff, $(C_2H_5OC_6H_4 \cdot NH)_2C : N \cdot CS \cdot NH_2$; aus salzsaurem *p*-Phenetylthiuret (I.) mit A. und *p*-Phenetidin; Nadeln (aus h. A.); F. 142°. — $C_{18}H_{22}O_2N_4S \cdot HCl$; schm. krystallwasserfrei bei 167°; geht mit Bleioxydnatron in A. über in *Di-p-phenetylidicyandiamid*, $C_{18}H_{20}O_2N_4 = (C_2H_5OC_6H_4NH)_2C : N \cdot CN$; Nadeln (aus verd. A.); F. 176°. — In der Mutterlauge des Thioharnstoffs findet sich *p*-Phenetylguanido-*p*-phenetylthioharnstoff, $C_{18}H_{22}O_2N_4S = C_2H_5OC_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_4OC_2H_5$; Nadeln, F. 172°; gibt beim Kochen mit Benzylchlorid, $NaOH$ und A. *p*-Phenetylguanido-*p*-phenetyl- ψ -thiobenzylharnstoff, $C_{22}H_{28}O_2N_4S = C_2H_5OC_6H_4N : C(SC_7H_7) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_4OC_2H_5$; F. 180° aus A. — *Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}ON_4S = C_6H_5OC_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5$; Nadeln (aus verd. A.); F. 184° (nicht 170° wie früher, FROMM, VETTER, LIEBIGS Ann. 356. 178; C. 1907. II. 1796 angegeben); das Benzylderivat schm. bei 168°, nicht bei 166°. In der Mutterlauge findet sich der *Phenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff*, $C_2H_5OC_6H_4NH \cdot C(NHC_6H_5) : N \cdot CS \cdot NH_2$; HCl -Salz, $C_6H_5ON_4S \cdot HCl \cdot H_2O$; Krystalle; F. 113—114°. Die freie Base hat F. 137°. — *p*-Phenetylguanido-phenylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}ON_4S = C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_4OC_2H_5$; schm. nicht bei 168°, sondern bei 158°. — HCl -Salz; F. 168°.

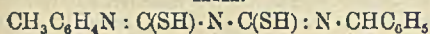
o-Tolylthiobiuret, $C_9H_{11}N_3S_2$; schm. rein bei 173,5°; liefert beim Kochen mit $FeCl_3$ u. HCl *o*-Tolylthiuretschlorhydrat, $C_9H_9N_3S_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$; Krystalle (aus verd. HCl); F. 175°; geht beim Erhitzen mit *o*-Toluidin u. A. über in *Tri-o-tolylbiguanid*, $C_{23}H_{25}N_5 = (CH_3C_6H_4NH)_2C : N \cdot C \cdot (NH) \cdot NHC_6H_4CH_3$; F. 179° aus A. — $C_{23}H_{25}N_5 \cdot HCl$; Nadeln (aus A.-Ä.); F. 233°. — In der äth. Mutterlauge des Biguanids findet sich *Di-o-tolylguanidothioharnstoff*, $C_{10}H_{18}N_4S = (CH_3C_6H_4NH)_2C : N \cdot CS \cdot NH_2$; Krystalle (aus A.); F. 172°. — *o*-Tolylguanido-*o*-tolylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}N_4S = CH_3C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_4CH_3$; entsteht in wesentlich verdünnterer Lsg.; Krystalle mit 1 Mol. C_2H_5OH (aus A.); F. 178°; spaltet mit Bleioxydnatron keinen H_2S ab. — *Phenylguanido-*o*-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3C_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5$; aus Tolylthiuret u. Anilin in sd. alkoh. Lsg.; Krystalle (aus A.); F. 135°. — $C_{15}H_{16}N_4S \cdot HCl$; F. 183°. Liefert mit $NaOH$ u. Benzylchlorid *Phenylguanido-*o*-tolyl- ψ -thiobenzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3C_6H_4N : C(SC_7H_7) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5$; gelbe, oktaedrische Krystalle; F. 124°. — *Phenyl-*o*-tolylguanidothioharnstoff*, $C_6H_5N : C(NHC_6H_4CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; aus Phenylthiuret, *o*-Toluidin u. A. beim Erhitzen; Nadeln (aus verd. A.); F. 111°. — $C_{15}H_{16}N_4S \cdot HCl \cdot H_2O$; Nadeln; F. 89°. — *Di-o*-

tolylthioharnstoff, $C_{15}H_{16}N_2S$; entsteht bei derselben Rk. mit nur wenig A.; F. 159°. — HCl-Salz; F. 146°.

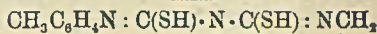
II. Einw. von Phenylhydrazin auf Thiurete. Bei dieser Rk. können die folgenden Verbindungen entstehen: III. $C_6H_5NHNH \cdot C(:NR) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, IV. $C_6H_5N(NH_2) \cdot C(:NR) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, V. $RNH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(NH_2)C_6H_5$, VI. $RNH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHNHC_6H_5$. Alle vier Verbindungsarten können unter der Einw. von SS. oder Alkalien H_2S abspalten u. sich in Triazolderivate verwandeln. Die Verbb. III u. V liefern 3-Arylamino-5-aminotriazole, die Verbb. IV und VI dagegen 3-Amino-5-arylaminotriazole. Die Verbb. IV u. V kondensieren sich mit Aldehyden, die anderen nicht. — *Anilguanido-o-tolylthioharnstoff* oder *Anil-otolylguanidothioharnstoff*, $C_{15}H_{17}N_5S = CH_3C_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHNHC_6H_5$ oder $C_6H_5NHNH \cdot C(NHC_6H_4CH_3) : N \cdot CS \cdot NH_2$; aus o-Tolylthiureterchlorhydrat mit Phenylhydrazin und Alkohol beim Erhitzen (aus A.); F. 157°; liefert beim Kochen mit wenig alkoholischer NaOH 1-Phenyl-3,5-(5,3)-o-toluidaminotriazol, $C_{15}H_{15}N_5$ (VII. oder VIII.); Krystalle (aus verdünntem A.); F. 143°. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf o-Anisylthiuret entstehen zwei Verbb., welche nicht rein dargestellt wurden, welche aber bei der Behandlung mit Alkali die nachstehend beschriebenen zwei Triazole liefern. — 1-Phenyl-3-o-anisido-5-aminotriazol und 1-Phenyl-3-amino-5-o-anisidotriazol (vgl. IX. und X.); das wl. Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}ON_5 \cdot HCl \cdot H_2O$, bildet Nadeln (aus W.) vom F. 228°; das entsprechende Pikrat bildet rote Nadeln vom F. 250°. In der Mutterlauge des Chlorhydrats findet sich das leichter l. Chlorhydrat, welches in ein Pikrat vom F. 169°, $C_{15}H_{15}ON_5 \cdot C_6H_5O_7N$, übergeführt wurde.



XIX.



XX.



Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff oder *Anil-p-phenetylguanidothioharnstoff*, $C_{16}H_{19}ON_5S = C_6H_5OC_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHNHC_6H_5$ oder $C_6H_5NHNH \cdot C(NHC_6H_4OC_6H_5) : N \cdot CS \cdot NH_2$; aus p-Phenetylthiuret und Phenylhydrazin in A.; das in A. schwerer l. Prod. entspricht einer dieser Substanzen; F. 170°. In der Mutterlauge findet sich das zweite Prod. *Aminophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff*

oder *Aminophenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff*, $C_{16}H_{19}ON_5S = C_6H_5OC_6H_4NH \cdot CS \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot N(NH_2)C_6H_5$ oder $C_6H_5N(NH_2) \cdot C:(NC_6H_4OC_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; nadel-förmige Krystalle; F. 168° (nicht Blättchen, F. 236°, wie früher angegeben); geht mit Benzaldehyd in A. über in *Benzalaminophenylguanido-p-phenethylthioharnstoff* oder *Benzalaminophenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff*, $C_{23}H_{23}ON_5S$; Blättchen (aus A.); F. 183°. — *1-Phenyl-3-amino-5-p-phenetidotriazol* und *1-Phenyl-3-p-phenetido-5-aminotriazol* (vgl. IX. oder X.); die Verb. vom F. 175° des Chlorhydrats (vgl. FROMM, VETTER, a. a. O.) entsteht auch aus Aminophenylguanidothioharnstoff vom F. 168° mit Alkalien oder SS.; das Chlorhydrat schm. jedoch bei 179°.

Aus Phenylmethylthiuret und Phenylhydrazin entstehen *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol* und *Dianildithiobiuret*. *1-Phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{16}H_{14}N_4S$ (XI.); F. 116°. — *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-thiotriazol*, $C_{15}H_{12}ON_3S$; Nadeln (aus A.); F. 276°. — *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{21}H_{18}ON_3S$; Blättchen aus A.; F. 161°. — *Dianildithiobiuret*, $C_6H_5NHNH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NHNH_2$; F. 178°; geht mit KOH oder Sodalsg. über in *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol* (XII.); F. 177°. — *1-Phenyl-3-thio-5-benzoylanilaminotriazol*, $C_{21}H_{17}ON_3S$ (XIII.); aus Dianildithiobiuret, sowie aus *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol* mit Benzoylchlorid und Soda; gelblichweiße Krystalle (aus A.); F. 218°; liefert mit Alkali und Benzylchlorid *1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-benzoylanilaminotriazol*, $C_{28}H_{23}ON_3S$; weißlich gelbe Nadeln, F. 171°. Wird mehr als die berechnete Menge Alkali verwendet u. lange gekocht, so ist das Prod. *1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylhydrazidotriazol*, $C_{21}H_{19}N_3S$; rote Nadeln (aus A.); F. 118°. — *1-Phenyl-3-thio-5-acetylanilaminotriazol*, $C_{18}H_{16}ON_3S$; aus Dianildithiobiuret und Essigsäureanhydrid; F. 218°. — *1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-acetylanilaminotriazol*, $C_{23}H_{21}ON_3S$; gelbe Blättchen (aus A.); F. 102°. — *1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol* (XIV. oder XV.); durch Oxydation von *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol*; rotbraun; F. 218°, l. in Alkali. — *2-Benzoylverb.*, $C_{21}H_{15}ON_3S$; rote Nadeln (aus A.); F. 167°.

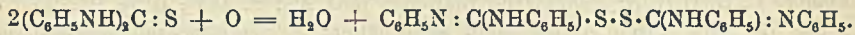
1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylazotriazol, $C_{21}H_{17}N_3S$ (vgl. XIV.); aus *1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol* oder dessen Benzoylverb. mit Benzylchlorid und KOH; rotgelbe Blättchen (aus A.); F. 116°. — Phenylthiophenylazotriazol läßt sich demnach zwar acidyliren und alkylieren, nimmt aber niemals Acidyl u. Alkyl nebeneinander auf. — *Base* $C_{14}H_{13}N_5S$ vom F. 181°, welche aus Dianildithiobiuret mit starker HCl neben der Azoverb. (XIV. oder XV.) entsteht, hat wahrscheinlich eher die Formel $NH_2C_6H_4N : C \cdot NH \cdot C : NC_6H_4NH_2$, als die früher angegebene; Dibenzoylverb.

$C_{28}H_{21}O_2N_3S$, Nadeln (aus Nitrobenzol + A.); F. 216°. — Formaldehydderivat der Base $C_{14}H_{13}N_5S$; swl. — *1-Phenyl-5-thiotriazol* oder *1-Phenyl-5-sulfotriazol* (XVI.); ist die bei der Spaltung der Oxydationsprodd. des *1-Phenyl-3,5-dithiotriazols* entstehende Verb. vom F. 178°.

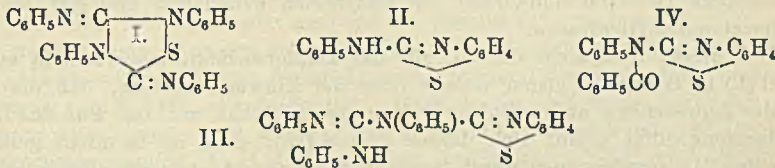
III. Aldurete und Keturere aus o-Tolyldithiobiuret. Die substituierten Dithiobiurete vereinigen sich unter dem Einfluß von HCl-Gas mit Aldehyden und Ketonen zu *Aldureten* und *Ketureren*. Letztere können an ihren freien Sulfhydrylgruppen Alkyle aufnehmen. — *α-o-Tolyldithio-di-c-methylketuret*, $C_{12}H_{13}N_3S_2$ (XVII.); aus o-Tolyldithiobiuret und Aceton; Krystalle (aus A.); F. 236°; liefert mit NaOH u. Benzylchlorid *α-o-Tolyldithiobenzyl-di-c-methylketuret*, $C_{28}H_{27}N_3S_2$ (XVIII.); Krystalle; F. 83°. — Mit nur je einem Äquivalent NaOH und Benzylchlorid bildet sich *α-o-Tolyldithiomonobenzyl-di-c-methylketuret*, $C_{19}H_{21}N_3S_2$; Krystalle (aus A.); F. 192°. — *α-o-Tolyldithio-c-phenylalduret*, $C_{16}H_{15}N_3S_2$ (XIX.); aus Tolyldithiobiuret und Benzaldehyd; gelbliche Blättchen (aus A.); F. 207°; liefert mit Benzylchlorid und NaOH *α-o-Tolyldithiobenzyl-c-phenylalduret*, $C_{30}H_{27}N_3S_2$; F. 118° (aus A.). — *α-o-Tolyldithioformalduret*, $C_{10}H_{11}N_3S_2$ (XX.); aus o-Tolyldithiobiuret und Formaldehyd; gelbliche Blättchen (aus verd. A.); F. 197°. — *α-o-Tolyldithiobenzylform-*

alduret, $C_3H_2N_3S_3$; Krystalle; F. 80° . (LIEBIGS Ann. **394**. 258—84. 27/12. [30/9.] 1912. Naturwiss.-mathem. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) BLOCH.

Emil Fromm, Über *Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3,5-Diphenylimino-4,2-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazol)*. (Auszug aus der Dissertation von Wilhelm Bitterich.) Man kann annehmen, daß die substituierten Sulfoharnstoffe bei der Oxydation in erster Phase zu Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen oxydiert werden, z. B.:



Diese Disulfide sind unbeständig u. müssen daher leicht in Bruchstücke zerfallen, welche sich dann zu Miazthiolen zusammenschließen. Verss., Miazthiole aus solchen Bruchstücken aufzubauen, erwiesen sich aber bei Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol erfolglos (Vereinigung von Carbodiphenylimid u. Diphenylsulfoharnstoff oder von Diphenylharnstoff u. Diphenylsulfoharnstoff durch Oxydation, von Triphenylguanidin u. Phenylsenföf durch Brom). Sonach muß man wohl bei der Annahme bleiben, daß die Miazthiole direkt, ohne Zwischenprodd., aus den Sulfoharnstoffen entstehen. — *Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol*, $C_{20}H_{20}N_4S$ (I.); entsteht am



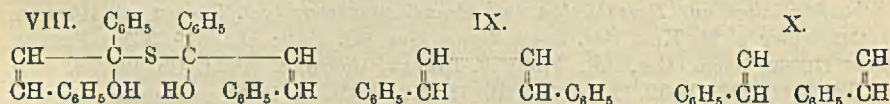
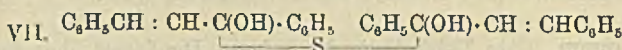
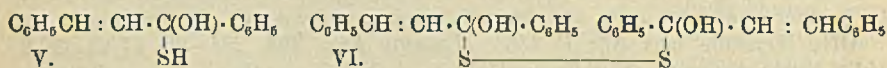
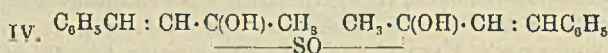
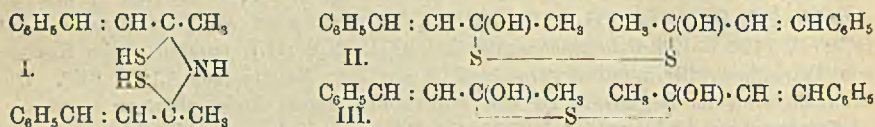
besten nach HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3121; C. 1903. II. 1069), doch ist beim Einfließen von Brom zu kühlen; F. 136° . Kühlt man bei der Darst. nicht gut oder oxydiert man mit Br in alkoh. Lsg. weiter, so entsteht *Triphenylguanidin*, $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_5N:C(NHC_6H_5)_2$; entsteht auch aus dem Miazthiol mit HCl; F. 143° . — *Phenylaminobenzothiazol*, $C_{13}H_{10}N_2S$ (II.); entsteht beim Kochen von Tetraphenyldiiminotetrahydromiazthiol mit Eg.; Nadeln (aus A.); F. 159° . Die Thiazole sind im Gegensatz zu den Miazthiolen gegen Bleioxydnatron beständig. — *Triphenylguanidobenzothiazol*, $C_{26}H_{20}N_4S$ (III.); aus Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol mit Anilin bei 110° ; Krystalle (aus A.); F. 142° ; geht bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN u. BAUMANN in *Benzoylphenylaminobenzothiazol*, $C_{20}H_{14}ON_2S$ (IV.), über; entsteht auch aus Phenylaminobenzothiazol mit Benzoylchlorid und NaOH; Krystalle (aus A.); F. 156° . (LIEBIGS Ann. **394**. 284—90. 27/12. [30/9.] 1912. Naturwiss.-math. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) BLOCH.

Emil Fromm, Über *Thioderivate der Ketone*. Die früher über die Einw. von Schwefelalkalien auf Benzalacetone und Benzalacetophenon (vgl. FROMM mit HÖLLER, LAMBRECHT u. MCKEE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2982; **41**. 3646. 3653; FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1759; v. LIEBIG, Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 277; C. 1907. II. 792; 1908. II. 1866; 1910. II. 212; 1907. II. 1692) gemachten Angaben bedürfen mehrfacher Berichtigung, insbesondere in der Hinsicht, daß das erste Einwirkungsprod. auch N enthält.

Benzalacetone. (Von Fritz Haas.) Wird besser durch Wasserdampfdestillation, als durch Vakuumdest. gereinigt. — *Duplobenzal-dithioacetamin*, $C_{20}H_{23}NS_2$ (früher als *Duplobenzal-thioacetone* beschrieben). — $C_{20}H_{23}NS_2 \cdot HCl$ (früher als *Duplobenzal-thioacetonehydrochlorid* mit F. 229° beschrieben); F. 238°. — $C_{20}H_{23}NS_2 \cdot HBr$ (desgleichen); F. 230°. — Sulfat, $C_{20}H_{25}O_4NS_3$ (desgleichen mit F. 186,5°); F. 192°. — Nitrat, $C_{10}H_4O_5N_2S_2$ (desgleichen mit F. 197°); F. 211°. — Die früher *Duplobenzal-*

thioacetonyhydrat genannte Verb. (F. 152°), sowie das „Ammoniakadditionsprod.“ vom F. 142° und das zweite „Ammoniakadditionsprod.“ vom F. 148° sind sämtlich mit Duplobenzaldithioacetamin identisch. — *Duplobenzalacetmonosulfid*, $C_{20}H_{22}O_2S$; entsteht glatt aus Benzalaceton in A. und Natriumsulfid oder Natriumpolysulfid; ist die früher als *Duplobenzaloxithioacetone* vom F. 186° bezeichnete Verb.; sie entsteht neben, nicht aus der basischen Verb.; F. 186°; ist beständig gegen hydrolysierende Mittel (SS.); liefert mit Alkali Benzalaceton, mit Phenylhydrazin Benzalacetophenylhydrizon, mit Br in Chlf. *Duplobenzalacetmonosulfidibromid*, $C_{20}H_{20}O_2Br_2S$; rhombische Blättchen (aus A.); F. 164°; ll. in Bzl. und h. A.; das Br wird durch Alkali leicht abgespalten. — *Duplobenzalacetonsulfoxyd*, $C_{20}H_{22}O_3S$; aus Duplobenzalacetmonosulfid mit 5%ig. $KMnO_4$ oder mit rauchender HNO_3 oder in Eg. mit 30%ig. H_2O_2 ; Prismen (aus A. oder Eg.); F. 308°; wird durch CrO_3 nicht weiter oxydiert; liefert mit Br *Duplobenzalacetonsulfoxydibromid*, $C_{20}H_{20}O_3Br_2S$; Nadeln (aus A.); F. 214°. — *Duplobenzalacetondisulfid*, $C_{20}H_{22}O_2S_2$; aus Benzalaceton, A. und Ammoniumpolysulfidlg.; entsteht auch aus Duplobenzaldithioacetamin mit H_2O_2 oder mit Jod; Nadeln (aus A.); F. 125°; ll. in Chlf., Bzl. und Eg.; wl. in k. Ä.; verwandelt sich mit A. und NaOH in Duplobenzalacetmonosulfid. — Läßt man auf Duplobenzaldithioacetamin Phenylhydrizon bei höchstens 140–150° einwirken, so bildet sich neben H_2S und NH_3 lediglich Benzalacetophenylhydrizon.

Nach diesen Rkk. zieht der Vf. für das Duplobenzaldithioacetamin nur die Formel (I.) in Betracht, gegen welche aber der Einwand besteht, daß die Verb. trotz der Anwesenheit zweier Sulfhydrylgruppen in Alkali unl. ist. Für das Duplobenzalacetondisulfid ergibt sich daraus Formel (II.); doch ist es nicht gelungen, die beiden Hydroxylgruppen durch Benzoylierung oder Acetylierung nachzuweisen, ebensowenig beim Monosulfid (III.). Da auch Duplobenzalacetonsulfoxyd bei der Dest. mit verd. NaOH Benzalaceton zurückliefert, so muß ihm die entsprechende Formel (IV.) erteilt werden.



Über die Einw. von Schwefelalkalien auf Benzalacetophenon. Von Emil Hubert. Die beiden von FROMM u. LAMBRECHT (a. a. O.) beschriebenen amorphen Stoffe vom F. 96 und 180° schm. rein etwas höher (109 und 186°), sind kristallisiert und sind in ihrer Zus. um 1 Mol. H_2O reicher. Dieser Mehrgehalt macht die Ansichten über die Isomerie der beiden Verbb. hinfällig. Bei der Rk. entstehen noch mehr Prodd., es kommt dabei nicht nur darauf an, ob man zuerst NH_3 u. dann H_2S oder umgekehrt, sondern auch, in welchen Mengenverhältnissen

man diese, besonders das NH_3 , einwirken läßt. — *Benzalacetophenonsulfhydrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$; aus Benzalacetophenon in A. mit H_2S u. 50%ig. KOH; Schuppen (aus h. Chlf. + A.); F. 107°; ll. in Bzl. wl. in Ä.; enthält H_2S sehr locker gebunden; er entweicht schon beim Kochen der alkoh. Lsg.; ist, wie auch seine Abkömmlinge, beständig gegen Phenylhydrazin. Deshalb wird vom Vf. Formel V vorgezogen, gegen welche einzuwenden ist, daß sich das Oxysulfhydrat nur einmal benzoylieren läßt. — *Benzalacetophenonsulfhydratbenzoat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$; Nadelchen (aus h. A.), F. 125°; läßt sich nicht mehr oxydieren, weshalb ihm Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{SCOC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ zukommen muß. — *Dibenzalacetophenondisulfid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ (VI.); aus dem Sulfhydrat in Chlf.-A. mit Jod; aus Na_2S , S, H_2S u. alkoh. Benzalacetophenonslg.; Nadelchen (aus Chlf. + A.); F. 159°; ist gegen Alkalien u. Na_2S beständig. — *Duplobenzalacetophenonmonosulfide*; wenig NH_3 verwandelt Benzalacetophenonsulfhydrat in das Sulfid vom F. 109°, viel Alkali liefert Sulfid vom F. 186°. Die Sulfide liefern beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eg. neben H_2S 1,3,5-Triphenylpyrazolon, niemals ein S-haltiges Phenylhydrazon; die bei der Oxydation entstehenden Sulfone sind auf keine Weise mit Phenylhydrazin zu kondensieren, während das analoge Phenacylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, ohne Schwierigkeiten Phenylhydrazone liefert. Das Sulfid vom F. 109° läßt sich zwar nicht durch Jod, wie früher angegeben, aber durch NH_3 in das vom F. 186° verwandeln. Der Vf. entscheidet sich für die Formel VII., nach welcher die Verb. in drei stereoisomeren Formen auftreten kann, als syn-, anti- u. amphi-Form (VIII bis X). Als wesentliche Stütze dieser Theorie erscheint die Auffindung eines dritten Isomeren vom F. 212°. (Es dürfte das erste Mal sein, daß in der Reihe der *Äthylens-isomeren syn-, anti- und amphi-Form* aufgefunden worden ist.) *β -Duplobenzalacetophenonmonosulfid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$; aus dem Sulfhydrat in Chlf. und 10%ig. alkoh. NH_3 ; aus Benzalacetophenon in A. mit NH_3 -Gas und H_2S oder auch mit Na_2S ; Prismen (aus Chlf. + A.); F. 186°; geht bei Oxydation in das schon beschriebene *β -Duplobenzalacetophenonsulfon*, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$, vom F. 216°, über. — *α -Duplobenzalacetophenonsulfid*; aus 10%ig. alkoh. NH_3 u. Benzalacetophenonsulfhydrat in Chlf.; aus Benzalacetophenon in A. mit 50%ig. KOH und H_2S ; Krystalle (aus Chlf. + A. + Ä.); F. 109°; geht in Chlf. mit 10%ig. NH_3 in die *β -Verb.* über; oxydiert sich mit Permanganat zu *α -Duplobenzalacetophenonsulfon*; F. 198°. — *γ -Duplobenzalacetophenonsulfid*; aus gesättigter alkoh. Lsg. von wasserfreiem Na_2S mit S u. Benzalacetophenon in A.; Krystalle (aus Eg.); F. 212°; liefert mit Permanganat *γ -Duplobenzalacetophenonsulfon*; F. 276° (aus Eg.). — *Dibenzalacetophenonaminchlorhydrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{NCl}$; aus Chlf.-Lsg. der Base mit HCl; zers. sich bei raschem Erhitzen bei 178°. (LIEBIGS Ann. 394. 290—309. 27/12. [9/10.] 1912. Naturwiss.-math. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i./Br.)

BLOCH.

Emil Fromm und Julius Flaschen, Stereoisomerie bei den Abkömmlingen des Phenacylsulfids. Bei der Darst. des *Phenacylsulfids*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, nach TAFEL und MAURITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3474; C. 91. I. 72) wird vorteilhaft gekühlt; Krystalle (aus A.); F. 77°; liefert mit gleichen Mol. Phenylhydrazin stets dasselbe Phenylhydrazon, das *Monophenylhydrazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{S}$, gleichviel ob man in neutraler, alkal. oder essigsaurer Lsg. arbeitet; gelbliche Nadeln (aus A.); F. 126°. Auch vom Diphenylhydrazon und vom Dioxim wurde nur die eine schon bekannte Form beobachtet. — *Phenacylsulfoxyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$; aus Phenacylsulfid in Eg. mit 30%ig. H_2O_2 ; Blättchen; F. 98°; färben sich an der Luft bräunlich. — *Phenacylsulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$; aus Phenacylsulfid in Benzol und Permanganatslg.; Prismen (aus A.); F. 120°; ll. in Eg. und Chlf.; wl. in Ä.; l. in starker H_2SO_4 u. HNO_3 ; hat schwach saure Eigenschaften; zwei der H-Atome sind beweglich; liefert

unter Verlust von einem Oximrest *Acetylphenacylsulfonmonoxim*, $C_{18}H_{17}O_4NS$; Nadeln (aus A.); F. 110° ; l. in Bzl. — *Zweites Dioxim*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$; aus Phenacylsulfon, überschüssigem $NH_2OH \cdot HCl$ und einem Tropfen HCl in h. A.; Nadeln (aus A.); F. 204° ; l. in Eg. und Alkali; liefert mit Essigsäureanhydrid das *Monoacetylphenacylsulfondioxim*, $C_{18}H_{18}O_5N_2S$; Nadeln (aus A.); F. 158° ; l. in Bzl. — *Drittes Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_4N_2S + 2C_2H_6O$; Phenacylsulfon wird mit 2 Äquiv. $NH_2OH \cdot HCl$ u. 1 Äquiv. $CaCO_3$ unter Durchleiten von CO_2 in A. erhitzt; Nadeln (aus A.); F. 190° ; l. in Alkali; liefert ein neues Acetylderivat vom F. 146° . — *Erstes Phenacylsulfonmonoxim*, $C_{16}H_{15}O_4NS$; aus gleichen Mol. Phenacylsulfon, $NH_2OH \cdot HCl$ und Soda oder Na-Acetat; Nadeln; F. 144° ; liefert bei der Acetylierung das oben beschriebene Monoacetylmonoxim vom F. 110° ; geht mit überschüssigem $NH_2OH \cdot HCl$ in das Dioximanhydrid (F. 167°), beim Kochen mit NH_2OH und $CaCO_3$ dagegen in das Dioxim vom F. 204° über. — *Zweites Phenacylsulfonmonoxim*; entsteht beim Erhitzen gleicher Mol. Phenacylsulfon, $NH_2OH \cdot HCl$ und $CaCO_3$ in A.; Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol; F. 173° ; verliert bei 120° A.; verwandelt sich ebenfalls mit Essigsäureanhydrid in das Acetylmonoxim vom F. 110° . — Konfiguration der Oxime. Mit Sicherheit kann nur die des Dioximanhydrids vom F. 167° als amphiform (VII.) bestimmt werden, da sie sowohl aus der syn-, als auch aus der anti-Form entsteht. Eine Tabelle im Original zeigt die Konfigurationsmöglichkeiten für die einzelnen Oxime u. deren gegenseitige Beziehungen. (LIEBIGS Ann. 394. 310 bis 324. 27/12. [12/10.] 1912. Naturwiss.-math. Abt. chem. Univ.-Lab. Freiburg i/B.)

BLOCH.

Emil Fromm, Hans Benzinger und Fritz Schäfer, *Abkömmlinge des Äthylmercaptans*, $SH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$, *Dithioäthylens*, $SH \cdot CH : CH \cdot SH$, und des *Dithioacetylen*, $SH \cdot C : C \cdot SH$. *Diäthyläthioäthylens*, $C_6H_{12}S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot CH : CH \cdot SC_2H_5$, aus *Äthylmercaptan*, KOH , A. und *Dichloräthylens*; Öl; Kp_{13} 170° ; zers. sich bei der Dest. unter Atmosphärendruck. — *Dibenzyläthioäthylens*, $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH : CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; aus Benzylmercaptan, alkoh. KOH und *Dichloräthylens* beim Erhitzen; Nadeln (aus viel A. oder Eg.); F. 61° ; zers. sich bei der trockenen Dest. in H_2S , Toluol, Benzylmercaptan und Stilben; addiert HCl ; liefert mit Br in CS_2 *Dibenzyläthioäthylendibromid*, $C_{16}H_{16}Br_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Nadeln (aus Ä.); F. $73-74^\circ$; zers. sich rasch; gibt beim Erhitzen mit KOH und A. *Dibenzyläthioacetylen*, $C_{16}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; strohgelbe, matte Nadeln oder fleischfarbige Blättchen (aus A.); F. 53° . — *Dibenzyläthioäthylens*, $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; aus Äthyläthioäthylens u. Na-Benzylmercaptid; Nadeln (aus A.); F. 38° ; wird durch Eintragen in HNO_3 (D. 1,34) zu *Dibenzyläthioäthylendisulfoxäthylens*, $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oxydiert; Blättchen (aus 50%ig. Essigsäure); F. 198° ; geht mit 5%ig. $KMnO_4$ über in *Dibenzyläthioäthylendisulfonäthylens*, $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; entsteht auch durch Oxydation des Sulfids mit CrO_3 in Eg.; perlmutterglänzende Blättchen (aus Anilin); beginnen bei 304° zu sublimieren; unl. in Eg.

o-Dinitrodiphenyläthioäthylens, $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH : CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; aus *o-Nitrothiophenol* oder dessen Disulfid mit KOH , A. und *Dichloräthylens*; gelbe, goldglänzende, wl. Blättchen (aus Anilin); F. 215° ; geht in $Chlf.$ mit Br über in *o-Dinitrodiphenyläthioäthylendibromid*, $C_{14}H_{10}O_4Br_2N_2S_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; citronengelbe Prismen (aus $Chlf.$ + A.); F. 132° ; wird durch KOH übergeführt in *o-Dinitrodiphenyläthioacetylen*, $C_{14}H_8O_4N_2S_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C : C \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Nadeln (aus $Chlf.$); F. 225° ; explodiert darüber; wird in $Chlf.$ bromiert zu *o-Dinitrodiphenyläthioacetylendibromid*, $C_{14}H_8O_4N_2Br_2S_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CBr : CBr \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Blättchen (aus $Chlf.$ + A.); F. 209° . *o-Dinitrodiphenyläthioäthylendibromid* liefert mit *o-Nitrothiophenolnatrium* in A. das *Tetra-*o*-nitrophenylmercaptal des Glyoxals*, $C_{26}H_{18}O_8N_4S_4 = (NO_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CH(SC_6H_4 \cdot NO_2)_2$;

gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 178°. — *o*-Diaminodiphenylldithioäthylen, $C_{14}H_{14}N_2S_2 = NH_2C_6H_4S \cdot CH : CH \cdot SC_6H_4NH_2$; aus der *o*-Dinitroverb. mit NaOH und Natriumhydrosulfid; glitzernde Blättchen (aus 50%ig. A.); F. 67°. — Dibenzoylverb., $C_{26}H_{18}O_2N_2S_2$; Prismen (aus A.); F. 132°. — Diacetverb., $C_{18}H_{18}O_2N_2S_2$; Blättchen (aus verd. A.); F. 159°. — $C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2HCl$; Nadeln; F. 201°; reagiert nur mit einem Äquivalent Nitrit, während das *p*-Diamin mit 2 Mol. reagiert. Die Diazo-verb. bildet mit Naphthalinderivaten lachsfarbige, braunrote, dunkelrote u. violette Farbstoffe. — *o*-Dinitrodiphenylldithioäthan, $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4NO_2$; aus *o*-Nitrothiophenol, Äthylenbromid und alkoh. KOH; gelbe, unl. Prismen (aus Nitrobenzol); F. 207°; oxydiert sich mit CrO_3 in Eg. zu *o*-Dinitrodiphenylldisulfoxyäthan, $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 = NO_2C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4NO_2$; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 145°. — *o*-Dinitrodiphenylldisulfonäthan, $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$; aus *o*-Dinitrodiphenylldithioäthan in Eg. u. CrO_3 ; fast weiße, zugespitzte Prismen (aus 75%ig. Essigsäure); F. 164°. — *o*-Diaminodiphenylldithioäthan, $C_{14}H_{10}N_2S_2 = NH_2C_6H_4S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4NH_2$; aus *o*-Dinitrodiphenylldithioäthan mit konz. HCl und Sn; Nadelchen (aus Alkohol); F. 74°. — *o*-Dibenzaminodiphenylldithioäthan, $C_{28}H_{24}O_4N_2S_2$; Nadeln (aus A. oder Eg.); F. 153°. — *o*-Diacetaminodiphenylldithioäthan, $C_{18}H_{18}O_6N_2S_2$; Nadeln (aus viel A.); F. 194—195°.

p-Dinitrodiphenylldithioäthylen; Formeln vgl. bei der Reihe der *o*-Verb.; ebenso Darst.; balkenförmige Krystalle (aus Bzl.) mit Krystallbenzol; verwittert an der Luft; schm. benzolfrei bei 126°. — *p*-Dinitrodiphenylldithioäthylen dibromid; gelbe Nadeln (aus Chlf. und Lg.); F. 137°; spaltet mit Alkali leicht Brom ab. — *p*-Diaminodiphenylldithioäthylen; die Tetrazoverb. liefert mit Naphthalinderivaten rote bis violette Tetrazofarbstoffe. — *p*-Diacetaminodiphenylldithioäthylen; Blättchen (aus verd. Essigsäure); F. 194°. — *p*-Dinitrodiphenylldithioäthan; aus *p*-Nitrothiophenol u. Äthylenbromid mit alkoh. KOH; gelbe Prismen (aus Eg.); F. 134°. — *o,p*-Tetranitrodiphenylldisulfid, $C_{12}H_6O_8N_4S_2 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$; aus Dinitrochlorbenzol in A. mit Na_2S u. S; gelbe, unl. Nadeln (aus Nitrobenzol); verpuffen bei 280°; liefert mit Benzylchlorid, Alkohol und KOH *o,p*-Dinitrophenylbenzylsulfid, $C_{13}H_{10}O_4N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$; hellgelbe, balkenförmige Krystalle (aus A. oder Chlf. und Lg.); geht in Eg. mit 30%ig. H_2O_2 über in *o,p*-Dinitrophenylbenzylsulfoxyd, $C_{13}H_{10}O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_2C_6H_5$; strohgelbe Nadeln (aus Eg.); schm. bei 144° und zers. sich darauf unter Verpuffung. — *o,p*-Dinitrophenylbenzylsulfon, $C_{13}H_{10}O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_5$; aus dem Sulfid u. überschüssigem CrO_3 in Eg.; Blättchen (aus Essigsäure); F. 177°. — *o,p*-Dinitrophenylmethylsulfid (*o,p*-Dinitrothioanisol), $C_7H_6O_4N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SCH_3$; aus Dinitrophenylmercaptan, CH_3J u. Na-Methylat; Krystalle (aus A. + Eg.); F. 126°; liefert in Eg. mit CrO_3 oder 30%ig. H_2O_2 *o,p*-Dinitrophenylmethylsulfoxyd, $C_7H_6O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_3$; goldglänzende Blättchen (aus Essigsäure); F. 159°. — *o,p*-Dinitrophenylmethylsulfon, $C_7H_6O_8N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$; aus dem Sulfid in h. Eg. und überschüssigem CrO_3 ; nadelförmige Krystalle (aus Eg.); F. 184° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 394. 325—37. 27. 12. [18/10.] 1912. Naturwiss. mathem. Abt. chem. Univ. Lab. Freiburg i. B.)

BLOCH.

Emil Fromm und Aquila Forster, *Die Spaltung des Benzylidisulfids mit Alkali.*

Außer den von PRICE und TWISS (Journ. Chem. Soc. London 97. 1175; C. 1910. II. 1045) als Prodd. der Einw. von Alkali und Benzylchlorid auf Benzylidisulfid, $C_6H_5CH_2S_2 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$, aufgefundenen Verb., Benzylmercaptan, Benzoesäure, Benzaldehyd u. dem Benzylmercaptal des Benzaldehyds treten noch *Thiolbenzoesäure* u. *Dithiobenzoessäure* bei dieser Einw. auf. Abweichend von der Ansicht von PRICE und TWISS nehmen die Vf. an, daß auch in diesem Falle die Spaltung zunächst eine hydrolytische ist u. zu Benzylmercaptan u. der Zwischenverb. $C_6H_5CH_2 \cdot SOH$

führt, wclch letztere dann als Oxydationsmittel wirkt. Thiolbenzoesäure u. Dithiobenzoensäure wurden durch Oxydation an der Luft als in Soda unl. Benzoyldisulfid (leichter l. in A. u. Ä.), bezw. Disulfid der Dithiobenzoensäure (schwerer l. in A. u. Ä.) nachgewiesen, teils auch in Form ihrer Benzylester. Der *Dithiobenzoensäurebenzylester*, $C_{14}H_{12}S_2$, synthetisch aus Benzotrichlorid, Benzylchlorid u. NaOH erhalten, bildet farblose Prismen (aus A.); F. 55°. — Das bei der Rk. gefundene Benzaldehydbenzylmercaptan, $C_6H_5CH(SC_6H_5)_2$, verdankt seine Entstehung der Anwesenheit von Benzalchlorid im verwendeten Benzylchlorid, welches auf Benzylmercaptid einwirkt.

Anhang. *Über Tolantetrasulfid*. Von E. Fromm und M. Klinger. Der bei der trockenen Dest. von Benzoyldisulfid, Benzoylsulfid u. Thiolbenzoensäure erhaltene Körper vom F. 164°, der als *Tolantetrasulfid* bezeichnet wurde, ist als Gemenge von Schwefel u. *Thionessal (Tetraphenylthiophen)* (F. 184°) erkannt worden. Ebenso ist das *Tolandisulfid* aus der Literatur zu streichen. (LIEBIGS Ann. 394. 338—43. 27/12. [18/10.] 1912. Naturwiss.-math. Abt. Chem. Univ. Lab. Freiburg i. Br.) BLOCH.

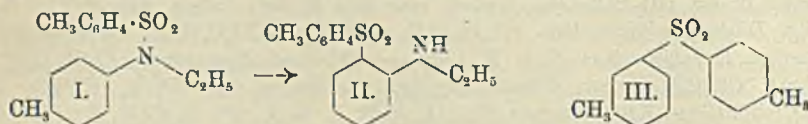
Emil Fromm, Aquila Forster und Boris v. Scherschewitzki, *Über einige Mercaptale und Mercaptole und deren Abkömmlinge*. *Formaldehydbenzylmercaptan*, $C_{15}H_{16}S_2 = H_2C(S \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus Benzylmercaptan mit 40%ig. Formaldehyd in Eg. mit HCl-Gas; Nadeln (aus A.); F. 55°; liefert mit 30%ig. H_2O_2 in Eg. *Dibenzylsulfoxymethan*, $C_{15}H_{16}O_2S_2 = H_2C(SO \cdot CH_2C_6H_5)_2$; silberglänzende, blätterige Krystalle (aus Eg.); F. 189°. — *Dibenzylsulfonmethan*, $C_{15}H_{16}O_4S_2 = H_2C(SO_2 \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus Formaldehydbenzylmercaptan mit 5%ig. $KMnO_4$ und H_2SO_4 ; blätterige Krystalle (aus Eg.); F. 216°; ll. in A., wl. in Chlf., Bzl. und Ä., sl. in alkal. A. — *Acetaldehydbenzylmercaptan*, $C_{16}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus Benzylmercaptan und Acetaldehyd in Eg. mit HCl-Gas; Öl; Kp_6 200—205°; liefert mit 5%ig. Permanganatlsg. *Dibenzylsulfonmethylemethan*, $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2C_6H_5)_2$; Nadeln (aus A.); F. 176°. — *Acetonbenzylmercaptan*, $C_{17}H_{20}S_2 = (CH_3)_2C(S \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus Aceton und Benzylmercaptan wie die Mercaptole; Öl; Kp_6 195°; geht mit 30%ig. H_2O_2 in Eg. über in *Dibenzylsulfoxydimeethylemethan*, $C_{17}H_{20}O_2S_2 = (CH_3)_2C(SO \cdot CH_2C_6H_5)_2$; F. 105°. — *Dibenzylsulfondimeethylemethan*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2 \cdot CH_2C_6H_5)_2$; aus Acetonbenzylmercaptan und $KMnO_4$; Nadeln (aus W.); F. 125°.

Dibenzylsulfonmethan, $C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2C_6H_5$, liefert bei der Methylierung mit CH_3J und NaOH zwei Prodd.; der in A. mäßig l. Teil ist das oben beschriebene Dibenzylsulfonmethylemethan, der in A. leichter l. ist Dibenzylsulfondimeethylemethan. Letzteres wird durch Alkali hydrolytisch zu Benzylsulfonsäure aufgespalten, welche durch Methyljodid weiter zu Benzylmethylsulfon methyliert wird.

Formaldehyd-p-tolylmercaptan, $H_2C(S \cdot C_6H_4CH_3)_2$; aus p-Tolylmercaptan und Formaldehyd in Eg.; Öl; liefert in Eg. mit H_2O_2 *Di-p-tolylsulfoxymethan*, $C_{15}H_{16}O_2S_2 = H_2C(SO \cdot C_6H_4CH_3)_2$; Nadeln (aus A.); F. 45°. — *Di-p-tolylsulfonmethan*, $C_{15}H_{16}O_4S_2 = H_2C(SO_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2$; Nadeln (aus A.); F. 135°. — *Aceton-p-tolylmercaptan*, $C_{17}H_{20}S_2 = (CH_3)_2C(S \cdot C_6H_4CH_3)_2$; breite Nadeln, F. 64—65°; geht in Eg. mit 30%ig. H_2O_2 über in *Di-p-tolylsulfoxydimeethylemethan*, $C_{17}H_{20}O_2S_2 = (CH_3)_2C(SO \cdot C_6H_4CH_3)_2$; Prismen (aus A.); F. 75—76°. — *Di-p-tolylsulfondimeethylemethan*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2$; aus Aceton-p-tolylmercaptan in PAe. und $KMnO_4$; Nadeln (aus A.); F. 147—148°. — *Di-p-tolylsulfonmethylemethan*, $C_{16}H_{18}O_2S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2$; aus Di-p-tolylsulfonmethan, CH_3J und alkoh. KOH; Nadeln (aus A.); F. 156°. — *Di-p-tolylsulfonäthylemethan*, $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2$; B. wie die vorhergehende Verb. mit Äthyljodid; Prismen

(aus A.); F. 189°. (LIEBIGS Ann. **394**. 343—49. 27/12. [18/10.] 1912. Naturwissensch.-math. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) BLOCH.

Otto N. Witt und D. Uerményi, *Untersuchungen über substituierte Arylsulfamide*. Arylsulfamide, welche nach HINSBERG zur Unterscheidung und Trennung von Primär-, Sekundär- und Tertiärbasen verwendet werden, sind schwierig zu verseifen. Nach SCHROETER u. EISLEB (LIEBIGS Ann. **367**. 157; C. 1909. II. 698) eignet sich dazu die Behandlung mit stark überschüssiger konz. Schwefelsäure in der Kälte. Rasch und sicher wirkt eine verdünntere Schwefelsäure, und zwar ein Gemisch aus 3 Vol. konz. H_2SO_4 mit 1 Vol. H_2O (D. 1,725 mit etwa 80% H_2SO_4). Die mit Toluol-p-sulfochlorid von den Vf. hergestellten Sulfamide sind in dieser S. unl.; erhitzt man jedoch den durch Übergießen des Sulfamids mit der dreifachen Menge solcher S. entstandene Brei, so tritt zwischen 135 und 150° plötzlich Lsg. und zugleich Verseifung ein; diese Temp. wird dann noch während etwa 20 bis 30 Min. konstant erhalten. Die sich abscheidende freie Toluol-p-sulfosäure zerfließt an feuchter Luft. Die B. mehr oder weniger zahlreicher Nebenprodd. zeigt, daß neben dieser Hauptrk. noch eine andere Rk. verläuft, welche in einer Wanderung des p-Toluolsulfosäurerestes in den aromatischen Kern besteht. So ist aus dem Äthyl-p-tolytoluol-p-sulfamid (I.) ein Äthylaminoditylsulfon (II.) entstanden. Der Beweis dafür wurde dadurch erbracht, daß sich diese Verb. zu einem Dityl-



sulfon abbauen ließ. Das gleiche Sulfon wurde aus dem Chlorid der Toluol-m-sulfosäure und Toluol erhalten. Für dieses Prod. ist nur die Konstitution (III.), denkbar. Danach muß bei der während der Verseifung stattgehabten Umlagerung der ausgetretene Rest der Toluol-p-sulfosäure in die o-Stellung zur Äthylamingruppe sich begeben haben, an welche er im verarbeiteten Sulfamid ursprünglich gebunden gewesen war.

Experimentelles. Äquimolekulare Mengen des Sulfochlorids u. des Amins wurden mit 1 Mol. entwässertem Natriumacetat eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Als Amine kamen p-Toluidin und die Monomethyl- und Monoäthyl-derivate des Anilins u. Toluidins in technischer Form zur Anwendung. Aus dem Äthyl-p-toluidin hatte sich durch die Wrkg. von Licht und Luft p-Azotoluol vom F. 143° gebildet, während für das p-Toluidin selbst eine ähnliche Veränderung nicht eintritt. Die Sulfamide wurden durch Krystallisation aus A. gereinigt. — p-Tolytoluol-p-sulfamid, $C_{14}H_{15}O_2NS$ (F. 118—119°); wird durch konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad in p-Toluidin-m-sulfosäure, durch H_2SO_4 von D. 1,725 bei 150° jedoch glatt in p-Toluidin und Toluol-p-sulfosäure gespalten. — Acetylverb.; Prismen (aus A.); F. 133,5°; zerfällt mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad in Essigsäure, p-Toluidin-m-sulfosäure u. Toluol-p-sulfosäure, mit H_2SO_4 D. 1,725 in Essigsäure, Toluol-p-sulfosäure und p-Toluidinsulfat. — Bei der Herst. von reinem Monomethyl- und Monoäthylanilin aus Methylphenyltoluol-p-sulfamid (F. 94—95°), bzw. Äthylphenyltoluol-p-sulfamid, F. 87—88°; schm. die Umlagerungsprodd. bei 134, bzw. 141°. — Methyl-o-tolytoluol-p-sulfamid, $C_{15}H_{17}O_2NS$; aus Monomethyl-o-toluidin (Kp. des reinen 206°); Prismen (aus h. A.); F. 119—120°. — Äthyl-o-tolytoluol-p-sulfamid, $C_{16}H_{19}O_2NS$; aus Monoäthyl-o-toluidin (Kp. desselben 212—214°); Nadeln; F. 75°. — Verb. $C_{16}H_{19}O_2NS$ (Umlagerungsprod.); Nadelchen (aus A.); F. 134°. — Äthyl-p-tolytoluol-p-sulfamid, $C_{16}H_{19}O_2NS$ (I.); aus Monoäthyl-p-toluidin; Nadeln (aus A.); F. 71—72°; geht mit H_2SO_4 von D. 1,725 bei 140° über in reines

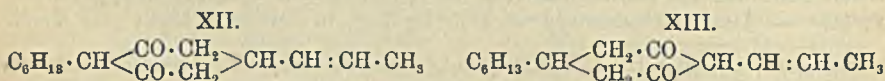
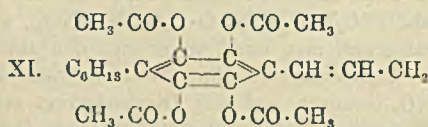
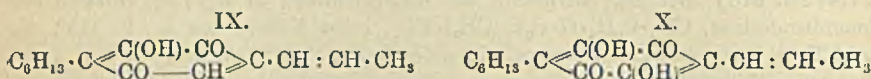
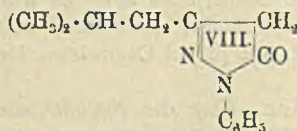
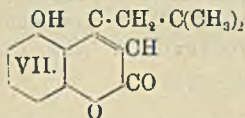
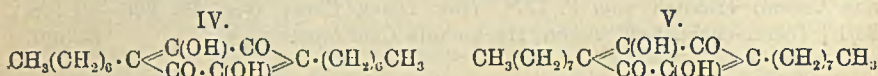
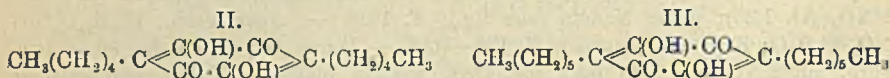
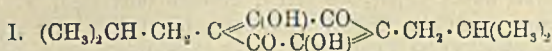
Monoäthyl-p-toluidin und in *Äthylaminoditolylsulfon*, $C_{16}H_{19}O_2NS$ (II.); nadelförmige Krystalle (aus A.); F. 113°; entsteht in größerer Ausbeute bei Einw. von 100%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. — Acetylverb., $C_{18}H_{21}O_3NS$; Nadeln (aus A.); F. 143 bis 144°. — Das Äthylaminoditolylsulfon spaltet bei Einw. von HCl-Gas bei 275° Chloräthyl ab u. geht über in *Aminoditolylsulfon*, $C_{14}H_{15}O_2NS$; Krystalle (aus A.); F. 169°; die Diazoniumverb. desselben geht beim Sieden mit A. u. einem Kupfersalz in *Ditolylsulfon* über, $C_{14}H_{14}O_2S$ (III.); Nadeln (aus Eg.); F. 116°; läßt sich destillieren; entsteht auch aus Toluol-m-sulfochlorid, Toluol und $AlCl_3$. — *Nitroäthylaminoditolylsulfon*, $C_{18}H_{18}O_2NS \cdot NO_2$; aus Äthylaminoditolylsulfon (II.) und HNO_3 (D. 1,36); gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 161°. — Acetylverb., $C_{18}H_{17}O_2NS \cdot NO_2 \cdot C_2H_5O$; Krystalle (aus A.); F. 159—160°. — Durch Oxydation der Mononitroverb. mit HNO_3 (D. 1,36) oder mit CrO_3 werden blaßgelbe Tafeln und Prismen (aus Aceton) erhalten vom F. 177°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 296—308. 8/2. [23/1.] Techn.-chem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) BLOCH.

William J. Pope, *Über das Quecksilberdibenzyl*. Mit Bezug auf die Arbeit von P. WOLFF (S. 614) erinnert Vf. daran, daß er bereits vor einiger Zeit (Journ. Chem. Soc. London 101. 735; C. 1912. II. 428) gemeinsam mit GIBSON das Quecksilberdibenzyl beschrieben hat. Es wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie dies von WOLFF geschieht; als F. fand man 104° (WOLFF: 111°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 352. 8/2. [27/1.] Cambridge. Univ.-Lab.) JOST.

A. Mailhe, *Über die Nitroderivate des o-Kresyl- und o-Kresylenoxyds*. (Vgl. S. 414 und 618.) Bei der Nitrierung des o-Kresyläthers in Eg.-Lsg. entsteht das Mononitroderivat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$, gelbe Nadeln aus Ä., F. 125°, die durch Fe u. Essigsäure zum korrespondierenden Amin, F. 98°, reduziert werden. Trägt man den o-Kresyläther nach u. nach in gekühlte, rauchende HNO_3 ein, so gelangt man zum Dinitroderivat, $(NO_2)_2(C_6H_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2)$, weißes Pulver, F. 270°. Dasselbe Dinitroderivat erhält man auch, wenn man den zuvor sulfurierten Ä. der Nitrierung unterwirft. Durch längere Einw. von rauchender HNO_3 in der Hitze und etwas $H_2SO_4 \cdot HNO_3$ -Gemisch auf das Dinitroderivat erhält man endlich mit ziemlicher Mühe das Tetranitroderivat, $(NO_2)_4(C_6H_2) \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$, Pulver, F. 115°. — Das o-Kresylenoxyd wird in Eg.-Lsg. in der Hitze leicht zum Mononitroderivat, $O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2)$, weiße Nadeln, F. 108—109°, nitriert. Durch Reduktion mittels Essigsäure u. Fe erhält man das korrespondierende Amin, weiße Nadeln, F. 92°, wird in alkoh. Lsg. durch Chlorkalk rot gefärbt. Durch rauchende HNO_3 wird das o-Kresylenoxyd in der Hitze in das Dinitroderivat, gelbe Nadeln aus sd. Bzl., F. 170°, verwandelt. Wird das rohe Dinitroderivat weiter mit rauchender HNO_3 behandelt, so geht es in das Tetranitroderivat, weißes Pulver, F. 210°, über. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher sich das Tetranitroderivat des o-Kresylenoxyds bildet, im Gegensatz zu der Schwierigkeit, mit der beim p-Kresylenoxyd die B. eines höheren, mehr als 2 Nitrogruppen enthaltenden Nitroderivates erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 241—43. [20/1.*]) DÜSTERBEHN.

Fr. Fichter, Max Jetzer und Robert Leepin, *Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone und über Oxyperezon*. I. Synthesen neuer p-Dialkyldioxychinone. Die Vf. haben früher (LIEBIGS Ann. 361. 363; C. 1908. II. 589) gezeigt, daß durch Rk. von Oxalsäurediäthylester mit den Estern der Essigsäurereihe bei Ggw. von Natrium symmetrisch dialkylierte Dioxychinone entstehen. Nach derselben Methode haben die Vf. jetzt die im folgenden beschriebenen p-Dialkyldioxychinone dargestellt und gefunden, daß die Rk. bei den höheren Homo-

logen immer träger wird u. beim *n*-Caprinsäureester ihre Grenze erreicht. *p*-Diisobutyldioxychinon, $C_{14}H_{20}O_4$ (I.). Aus Oxalsäureester und Isocaprinsäureester in Bzl. mit Natrium. Rote Flitterchen aus A. oder Bzl., F. 217–218°. Blau l. in konz. H_2SO_4 , violett in Natronlauge. Diacetylverb. $C_{18}H_{24}O_6$. Gelbe Krystalle aus A., F. 113,5°. — *p*-Di-*n*-pentyldioxychinon, $C_{16}H_{24}O_4$ (II.). Aus Oxalsäureester und *n*-Heptylsäureäthylester analog. Rote Blättchen aus Bzl., A. oder Eg., F. 164°.



Blau l. in konz. H_2SO_4 , violettrot in $NaOH$. — Diacetylverb., $C_{20}H_{28}O_6$. Honiggelbe Nadeln aus A., F. 74°. — *p*-Di-*n*-hexyldioxychinon, $C_{18}H_{28}O_4$ (III.). Aus Oxalester, Caprylsäureester und Natrium. Rote Schuppen aus Bzl., F. 154°. Blau l. in w. H_2SO_4 , violett in Natronlauge. — Diacetylverb., $C_{22}H_{32}O_6$. Gelbe Nadeln aus A., F. 68°. — *p*-Di-*n*-heptyldioxychinon, $C_{20}H_{32}O_4$ (IV.). Aus Pelargonsäureester, Oxalester und Natrium. Rote Blättchen aus Bzl., F. 145°. Blau l. in H_2SO_4 , rotviolett in Natronlauge. Diacetylverb. Gelbe, verfilzte Nadeln, F. 77,5°. — *p*-Di-*n*-octyldioxychinon (V.). Aus Caprinsäureester, Oxalester u. Natrium. Hellrote Blättchen, F. 141°. Zur Ergänzung der früheren Verss. wurden noch folgende Verbb. dargestellt: *p*-Diisopropyldioxychinondimethyläther, $C_{14}H_{20}O_4$ (VI.). Aus dem Ag-Salz des *p*-Diisopropyldioxychinons mit Methyljodid. Fast schwarze, dunkelrote Blättchen aus PAe. oder Methylalkohol, F. 142°. Um die früher aufgestellte Hypothese zu prüfen, daß bei der Synthese der Dialkyldioxychinone aus Fettsäureester und

Oxalester zunächst ein α, β -Diketoester entstehe, haben die Vff. vergeblich versucht einen α, β -Diketoester mit längerem Alkylrest zu erhalten. Hierbei wurden folgende Verb. gewonnen: *Isovalerylessigsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Isovalerylacetessigester mit Ammoniak. Kp._{12,5} 99,5°, D.¹⁵ 0,960. Riecht schwach fruchtartig, l. in Alkali. $FeCl_3$ gibt intensive Rotfärbung. Liefert mit Resorcin und konz. H_2SO_4 *Oxy- β -isobutylcumarin*, $C_{13}H_{14}O_3$ (VII.). Nadeln aus W., F. 117°. Fluoresciert in alkal. Lsg. blau. — *1-Phenyl-3-isobutyl-5-pyrazolon*, $C_{13}H_{16}ON_2$ (VIII.). Aus Isovalerylessigsäureester u. Phenylhydrazin. Mkr. Nadelchen aus W., F. 105,5°.

II. Die Ozonspaltung der p-Dialkyldioxychinone. Die früher bei p-Dialkyldioxychinonen beobachtete Spaltung mit Natronlauge unter B. von dialkylierten Bernsteinsäuren, gelang beim Chlorpseudocumochinon nicht. Es wurde dann gefunden, daß sich die p-Dialkyldioxychinone mit Ozon unter B. von Oxalsäure und einer gesättigten Fettsäure spalten lassen. *p-Diisopropyldioxychinon* liefert in Chlf. mit Ozon Isobuttersäure u. Oxalsäure, *p-Dimethyldioxychinon* liefert analog Essigsäure und Oxalsäure, *p-Diäthyldioxychinon* gibt Propionsäure u. Oxalsäure. *Benzochinon* liefert mit Ozon zunächst ein *Benzochinonperozonid*, $C_6H_4O_9$ (?). (Fast weißer, nicht explosiver Nd.) und daraus mit W. Ameisensäure. *Dioxythymochinon* ergab bei der Spaltung mit Ozon nur Isobuttersäure, nicht aber Essigsäure.

III. Die Konstitution des Oxyperezons. Das *Perezon* (*Pipitzahöinsäure*) ist wahrscheinlich ein Oxychinon und das daraus über die Anilidoverb. erhältliche *Oxyperezon* ist wahrscheinlich ein p-Dialkyldioxychinon mit zwei verschiedenen Alkylresten (C_mH_{2m+1}) und (C_nH_{2n-1}). Die Vff. haben daher die Ozonspaltung letzterer Verb. untersucht. Hierbei entstand überraschender Weise keine flüchtige Fettsäure, sondern α, β -Diketobuttersäure. Hiernach könnte die eine Seitenkette ein Propenylrest sein und die gesättigte Seitenkette wäre Hexyl. Es wurde gefunden, daß Oxyperezon mit Natriumamalgam das entsprechende Dihydroresorcin nämlich Hexylpropenyldihydroresorcin liefert, ebenso wie Dioxythymochinon Methylisopropyldihydroresorcin liefert.

Perezon hat die Konstitution IX. Darst. Aus Radix Pereziae durch Extraktion mit A. Krystalle aus A., F. 104°. *Oxyperezon* hat die Konstitution X. Aus Anilidoperezon beim Erwärmen mit Eg. und verd. H_2SO_4 . Gelbrote Nadeln aus Bzl., F. 138—139°. Dunkelrot l. in konz. H_2SO_4 , violett in Natronlauge. *Hexylpropenyltetraoxybenzoltetraacetat*, $C_{28}H_{50}O_8$ (XI.). Aus Oxyperezon mit Eg., Essigsäureanhydrid u. Zinkstaub. Krystalle aus Bzl. + PAc., F. 97—98°. Oxyperezon liefert bei der Oxydation mit Ozon Oxalsäure und α, β -Diketobuttersäure, die als *Osazon*, $C_{16}H_{16}O_4N_4$ (gelbe Nadeln, F. 209—219°), und in Form von *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol*, $C_{16}H_{14}ON_4$ (orangerote Nadeln mit blauem Schimmer, F. 155—156°) identifiziert wurde. (Nebenbei wurde beobachtet, daß *Isoamyllessigsäure* von Ozon allmählich unter B. von Bernsteinsäure oxydiert wird.) Mit Natriumamalgam liefert Oxyperezon *Hexylpropenyldihydroresorcin*, $C_{15}H_{24}O_2$ (XII. oder XIII.). Farblose Nadeln aus Eg., F. 140—144°, ll. in A., swl. in W. Leicht zersetzlich. Die essigsäure Lsg. färbt sich mit Phenylhydrazin grün, bei Zusatz von Salzsäure blau; die alkoh. Lsg. wird von Phenylhydrazin direkt blau gefärbt. *Dioxythymochinon* liefert analog mit Natriumamalgam *Methylisopropyldihydroresorcin*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XIV. oder XV.). Farblose Blättchen aus W. Erweicht bei 145°, F. 170°. Leicht zersetzlich. (LIEBIGS Ann. 395. 1—25. 16/1. 1913. [12/11. 1912.] Basel. Anorg. Abt. d. Chem. Inst.)

POSNER.

Georg Lockemann und Franz Lucius, *Zur Kenntnis des Benzylidenphenylhydrazins*. Die Verss. von I. THIELE u. R. H. PICKARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1249; C. 98. II. 93) haben Vff. wiederholt; es ist ihnen aber auf keine Weise

gelingen, das β -Hydrazon darzustellen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich neben harzigen Prodd. lediglich das *Acetylderivat des Benzalphenylhydrazins* vom F. 121—122° isolieren. Nach einer Privatmitteilung THIELES an die Vff. (s. Anm.) ist es THIELE auch nach den Originalnotizen PICKARDS nicht gelungen, den dort beschriebenen Körper wieder zu erhalten.

Experimenteller Teil. Einw. von Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 oder von Chlorzink lieferte neben harzigen Prodd. das V. SCHROEDERSche *Benzal- α -acetylphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}ON_2$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2096), farblose Nadeln aus 20%ig. Essigsäure oder aus Lg.; F. 121—122°. In der Kälte ll. Methylalkohol, A., Ä., Essigester, Chlf., CCl_4 , Bzl., Toluol und Pyridin; in der Wärme l. in PAe. und Lg.; wl. in h. W. Auch weitere Verss., durch Darst. des Hydrazons in saurer oder alkal. Lsg. oder durch Umkrystallisieren des fertigen Hydrazons aus angesäuerten oder alkal. gemachten Lösungsmitteln ein Isomeres zu gewinnen, blieben erfolglos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 150—52. 18/1. 1913. [30/12. 1912.] Berlin. Chem. Abt. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh., „ROBERT KOCH“.)

CZESNSNY.

Clement William Bailey und Hamilton Mc Combie, *Die Einwirkung von Hitze auf ein Gemisch von Benzaldehydcyanhydrin mit m-Chloranilin oder m-Toluidin*. Beim Erhitzen mit Benzaldehydcyanhydrin verhalten sich *m-Chloranilin* und *m-Toluidin* wie Anilin (Journ. Chem. Soc. London 99. 1752; C. 1911. II. 1935); bei den p-Verbb. verläuft die Rk. in anderer Richtung; aus den o-Verbb. wurden keine krystallisierten Prodd. erhalten. — *m-Chloranilinophenylacetoneitril*, $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, aus molekularen Mengen *m-Chloranilin* u. Benzaldehydcyanhydrin bei 130° in 2 Stdn., farblose Tafeln aus A., F. 68°, l. in organischen Fl. — *Symmetrisches Dibenzoyldi-m-chloranilinostilben*, $C_{40}H_{28}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$, aus *m-Chloranilin* und Benzaldehydcyanhydrin bei 130° in 2 Stdn. und weiterem Erhitzen mit Benzaldehyd während 24—60 Stdn.; oder aus α -Keto- β -benzoyl-*m-chloranilino- α,β -diphenyläthan* (siehe unten) und *m-Chloranilin* bei 150° in Ggw. von etwas KCN in 24—96 Stdn., farblose Substanz, F. 350° (Zers.), läßt sich nicht umkrystallisieren, l. in A., Eg., unl. in Ä., Aceton. — *Monobenzoyldi-m-chloranilinostilben*, $C_{33}H_{24}ON_2Cl_2$, aus der Dibenzoylverb. bei 1-stdg. Erhitzen mit wenig KOH in A., gelber Nd., F. 200°, l. in Chlf., Eg., Amylalkohol, wl. in A., unl. in Ä., kann nicht krystallisiert werden, da in Lösung unbeständig. $C_{33}H_{24}ON_2Cl_2 \cdot HCl$, Würfel aus Eg., schmilzt nicht. $(C_{33}H_{24}ON_2Cl_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, rötlich. *Verbindung* mit Pikrinsäure, $(C_{33}H_{24}ON_2Cl_2 + C_6H_5O_7N_3) \cdot H_2O$, tiefgelbe Nadeln aus Eg., F. 246°. — Die Monobenzoylverb. zerfällt bei 150° in 2 Stdn. zu Dibenzoyldi-*m-chloranilinostilben* u. Benzo-*m-chloranilid*; in Aceton, Chlf. oder Amylalkohol wird sie durch den Luftsauerstoff zu Benzo- und *Dibenzo-m-chloranilid*, $C_{20}H_{14}O_2NCl$, oxydiert, das auch aus Benzo-*m-chloranilid* und Benzoylchlorid bei 200° in 4 Stdn. erhalten wird; es bildet Würfel aus A., F. 132°. — α -Keto- β -*m-chloranilino- α,β -diphenyläthan*, $C_{20}H_{16}ONCl$, aus Benzoin und *m-Chloranilin* bei 200° in 8 Stdn., gelbliche Prismen aus A., F. 130°; liefert mit Benzoylchlorid und wss. Alkali α -Keto- β -benzoyl-*m-chloranilino- α,β -diphenyläthan*, $C_{27}H_{20}O_2NCl$, Prismen aus A., F. 122°. — *2,4,5-Triphenyl-1-m-chlorphenylglyoxalin*, $C_{27}H_{18}N_2Cl$, aus 5 g α -Keto- β -benzoyl-*m-chloranilino- α,β -diphenyläthan* und 5 cem wss. NH_3 (D. 0,880) bei 230° in 8 Stdn.; entsteht auch als Nebenprod. des Dibenzoyldi-*m-chloranilinostilbens*; Nadeln aus A., F. 210°.

Symmetrisches Dibenzoyldi-m-toluidinostilben, $C_{42}H_{34}O_2N_2$, aus *m-Toluidin* und Benzaldehydcyanhydrin bei 12-stdg. Erhitzen und weiterem 48—60-stdg. Erhitzen des Prod. mit Benzaldehyd, weißes Pulver, F. ca. 360°. — *Monobenzoyldi-m-toluidinostilben*, $C_{35}H_{30}ON_2$, aus der Dibenzoylverb. in A. und etwas wss. KOH, gelbes Pulver aus A., F. 159°. $C_{35}H_{30}ON_2 \cdot HCl$, Würfel aus A. — *Verb. der Monobenzoyl-*

verb. mit Pikrinsäure, ($C_{25}H_{30}ON_2 + C_6H_5O_2N_3$) — H_2O , aus der Dibenzoylverb. in A. und Pikrinsäure bei kurzem Kochen, tiefgelbe Prismen aus A., F. 218°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2272—78. Dezember 1912. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Hermann Suida, *Zur Photooxydation der Aldehydgruppe: I. Terephtthaldehyd. II. Mitteilung über chemische Lichteinwirkungen.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 827; C. 1912. I. 805 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2909; C. 1912. II. 1910.) Bei der photochemischen Oxydation erfolgt immer zunächst eine Anlagerung von O, wodurch letzterer eine gesteigerte Aktivität erhält; das entstandene Peroxyd kann dann unter Herbeiziehung eines zweiten unveränderten Mol. zur nächsthöheren stabilen Oxydationsstufe übergeben, die keinen aktiven O mehr enthält u. eventuell wieder anlagerungsfähig sein kann. Die Oxydationsfähigkeit der Aldehydgruppe ist naturgemäß im Vergleich mit Methyl etc. besonders groß. Nach eintägigem Belichten äquimolekularer Lsgg. in Bzl. zeigten Toluol u. Benzaldehyd erhebliche Peroxydrk., Benzoessäure nicht. Frisch in Bzl. gelöster Benzaldehyd zeigt auch ohne vorhergehende Belichtung erheblich stärkere Peroxydbildung als Toluol; die Dunkelrk. der Aldehydgruppe ist also eine bedeutend raschere als die der Methylgruppe. Wahrscheinlich wirkt beim Schütteln mit s. Jodkaliumlsg. und Luft der Aldehyd als Autoxydator, HJ als Akzeptor.

Terephtthaldehyd ist in fester Form sehr beständig u. hält sich in unbelichteter Benzollsg. auch in Berührung mit Luft monatelang unverändert; dagegen entstanden beim $5\frac{1}{2}$ -stdg. Belichten von 4 g Aldehyd in 50 ccm Bzl. bei 70° 1,1 g in Bzl. unl. Oxydationsprodd., wobei der nötige O nur durch die verhältnismäßig kleinen, ca. 1 qcm große Flüssigkeitsoberfläche durch Diffusion zugeführt worden war. In der Kälte (6—8°) erfolgte die Photooxydation ungefähr 6 mal so langsam. Das nach dem Belichten noch in der Benzollsg. vorhandene Peroxyd hält sich nur kurze Zeit u. wird zugunsten der Säurebildung zerlegt. Die ausgeschiedene Substanz besteht zu ca. $\frac{2}{3}$ aus *Terephtthaldehydsäure*, zu ca. $\frac{1}{3}$ aus *Terephtthal-säure*. — Terephtthal- u. Terephtthaldehydsäure, sowie ihre neutralen Methylester lassen sich durch mehrmaliges Verreiben mit käuflicher Bisulfitlauge quantitativ trennen. — Die Photooxydation des Terephtthaldehyds verläuft am besten im Sonnenlicht; aber auch diffuses Tageslicht genügt, um schon nach wenigen Stunden die Ausscheidung der SS. zu bewirken. Die Rk. wird wie bei der Autoxydation des Benzaldehyds nur durch den zugeführten O bewirkt, wobei das Licht eine äußerst stark beschleunigende Wrkg. ausübt, nicht etwa auch durch gleichzeitige innere Reduktion und Oxydation. Beim Belichten von Terephtthaldehyd in Bzl. unter Durchleiten eines über reduziertes, glühendes Cu geführten, langsamen Kohlen-säurestromes erfolgt keine Ausscheidung, ebensowenig aber beim Durchleiten von Luft im Dunkeln.

Unter gleichen Bedingungen verhält sich die Aufnahme von O durch Terephtthaldehyd und Benzaldehyd am Licht wie 13,68 : 14,40, ist also nahezu gleich; zieht man aber in Betracht, daß aus Terephtthaldehyd ca. $\frac{1}{3}$ Terephtthalsäure u. $\frac{2}{3}$ Terephtthaldehydsäure entsteht, so erscheint die Oxydationsgeschwindigkeit der Aldehydgruppe durch eine zweite, gleiche p-ständige Gruppe wesentlich gehemmt, falls durch Diffusion genügend überschüssiger O geliefert wird. Die Sekundärk. verläuft beim Terephtthaldehyd rascher als beim Benzaldehyd, weshalb ein höherer Peroxydgehalt des Gemisches beim Benzaldehyd vorliegt. Wahrscheinlich wird dies dadurch verursacht, daß beim Terephtthaldehyd das in Bzl. fast unl. Reaktionsprod. dem System sofort entzogen wird, wodurch sich das Gleichgewicht zwischen Peroxyd u. SS. zugunsten der letzteren verschiebt. — *Nitrobenzol* wirkt

hier nicht beschleunigend wie bei der Methylgruppe, sondern behindernd, anscheinend durch optische Schirnwirkg.

Um festzustellen, durch welche Strahlengattung die Rk. besonders begünstigt wird, wurden Terephthalaldehydsgg. hinter 1 cm dicken Schichten von W., 4%ig. wss. Chininsulfatlg. u. 4%ig. wss. Kaliumchromatlg. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Wss. 4%ig. Chininsulfatlösung läßt nur Strahlen bis $\lambda = 403 \mu\mu$ durch, schaltet also das gesamte Ultraviolett aus. — Es ergab sich, daß die Autoxydation des Terephthalaldehyds fast nur durch das ultraviolette Licht bewirkt wird, die sogen. „aktinischen“ blauen u. violetten Strahlen sich an der Rk. nur zum geringsten beteiligen, daß aber auch langwelliges, rotes und gelbes Licht die Rk., wenn auch sehr schwach, hervorruft. — Die Absorption des Terephthalaldehyds wurde unter Benutzung des Tantalfunkens als Lichtquelle spektrographisch bestimmt. Die Grenzwerte der Absorption für verschiedene Konzentrationen bei gleicher Expositionszeit liefern eine ähnliche Kurve wie die bei Zugrundelegung des BEERSCHEN Gesetzes die Eindringungstiefe der einzelnen Strahlengattungen veranschaulichende. — Das bei den Verss. mit Terephthalaldehyd verwendete, 0,7 mm dicke Glas ließ bis $300 \mu\mu$ abwärts alle Strahlen fast ungeschwächt durch, schnitt aber an dieser Stelle ziemlich scharf ab; eine Beschränkung der Wirkg. des Sonnenlichts tritt also dadurch nicht ein. — Die Quecksilberquarzlampe wirft in dem in Betracht kommenden Strahlenbezirk $370-300 \mu\mu$ nur ein engbegrenztes starkes Linienbündel ($\lambda = 3663-3650$) und 2 schwächere Bündel ($3133-3126$ u. $3039-3022$) auf, von denen bei Verwendung dieser Lichtquelle die ganze Wirkg. herrührt. (Monatshefte f. Chemie **33**. 1173-87. 2/12. [20/6.*] 1912. Wien, Photochem. Lab. d. graphischen Lehr- u. Versuchsanst.) HÖHN.

C. Liebermann, *Zu R. Stoermer und P. Heymanns Abhandlung über die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Zimtsäuren*. Die genannten Autoren haben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3099; C. 1912. II. 2089) einen Beweis dafür erbracht, daß die *allo-Zimtsäure* die ihr seiner Zeit vom Vf. erteilte *cis*-Form besitzt. Diese Bestätigung ist indessen keineswegs weder die erste, noch die einzige. Vf. hatte bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2095) aus der verschiedenen Rk. von gewöhnlicher und von *allo-Zimtsäure* mit konz. H_2SO_4 auf die *cis*-Form der letzteren geschlossen. Zwar ist hier die gleichzeitige Polymerisation des entstehenden Indons durch die H_2SO_4 zu Truxon nicht erwünscht; desgleichen ist die Ausbeute an Truxon, auch aus *allo-Säure*, nicht sehr hoch. An ähnlichen kleinen Mängeln leiden aber auch die Verss. von STOERMER und HEYMANN. Außer diesen Rkk. sind für die Entscheidung der Konfigurationsfrage auch die zahlreichen physikalischen und chemischen Merkmale der beiden Zimtsäureformen von Wert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 214-16. 8/2. [7/1.]) JOST.

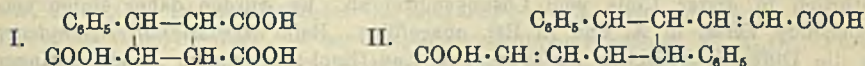
J. Bougault, *Über die Phenyl-2-oxycrotonsäure. Ein Beispiel eines Äthers eines Ketonhydrates*. Die Angabe FITTIGs, wonach sich das Phenyl- α -oxycrotonsäureamid durch einfaches Auflösen in verd. Natronlauge u. Sättigen dieser Lsg. durch CO_2 zu Benzylbrenztraubensäureamid isomerisieren lasse, ist unzutreffend. Das von FITTIG isolierte Prod. ist ein Gemisch u. enthält keine Spur des fraglichen Amids, welches noch darzustellen ist. Die Einw. von Alkali oder Alkalicarbonat auf das Phenyl- α -oxycrotonsäureamid in der Hitze oder Kälte führt zu 8 verschiedenen Verbb., von denen 6 neu sind und von denen einige bereits (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 477; Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**. 337; C. 1912. II. 1551. 1969) beschrieben wurden. Die eine dieser Verbb. von der Zus. $C_{20}H_{23}O_6N$ hat sich als der Äther eines Ketonhydrates, als das Semiamid einer zweibasischen S. von folgender Konstitution: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot O \cdot C(OH)(CONH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ er-

wiesen. Man gelangt zu dieser *Verb.* durch gemäßigte Einw. von verd. Natronlauge auf das Phenyl- α -oxycerotonsäureamid; nach einigen Tagen scheidet sie sich als Na-Salz aus. Das freie Semiamid ist unl. in W., Bzl., Chlf., wl. in Ä., l. in A. u. vor allem in Aceton, zeigt keinen festen F., verliert unter dem Einfluß der Hitze langsam 2 Mol. W. unter B. eines neuen *Semiamids*, $C_{20}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot O \cdot C(CONH_2) : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und spaltet sich unter dem Einfluß von Alkalien und Alkalicarbonaten quantitativ in 1 Mol. NH_3 und 2 Mol. Benzylbrenztraubensäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 236—39. [20/1.*]) DÜSTERBEHN.

C. N. Riiber, *Die Lichtpolymerisation der Cinnamalessigsäure*. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von STOBBE (S. 266) teilt Vf. seine bisherigen Resultate über diesen Gegenstand mit. Bei der Belichtung der Cinnamalessigsäure verfuhr man in derselben Weise, wie bei der Polymerisation der Zimtsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2908); Belichtungszeit 20 Tage. Die *dimere Cinnamalessigsäure*, $C_{22}H_{20}O_4$, bildet mkr., spitze Nadeln aus der Lsg. in Methylal durch Bzl. beim Abdestillieren des Methylals; F. 219°; unl. in Lg., kaum l. in Bzl., swl. in Aceton und Methylal. Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie eine ungesättigte S. — Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{22}H_{20}O_4$. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die dimere S. Benzoesäure, Oxalsäure und eine neue dreibasische S., die wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_{12}O_6$ hat; sie gibt bei energischer Oxydation mit $KMnO_4$, gegen das sie sich als gesättigt verhält, in saurer Lsg. Benzoesäure. Wahrscheinlich kommt dieser neuen S. die Strukturformel (I) zu. — Da sich nun bei der Oxydation der polymeren Cinnamalessigsäure außer der S. (I) auch Oxalsäure und Benzoesäure bilden, so muß die Polymerisation in der Weise verlaufen, daß die 1,2-Bindung des einen Mol. zusammen mit der 3,4-Bindung des anderen einen Tetramethylenring bildet:



Da sich die freie S. (I) schwer reinigen ließ, wurde sie durch Zusatz von Diazomethan in Ä. (v. PECHMANN) quantitativ in ihren *Methylester*, $C_{16}H_{18}O_6$, übergeführt; Krystalle; gereinigt durch Vakuumdest. — Die dimere Cinnamalessigsäure (F. 219°) ist gänzlich verschieden von der isomeren Säure (F. 204°), die durch CO_2 -Abspaltung aus der belichteten *Cinnamalmalonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2414) entsteht. Der Bildungsweise der S. vom F. 204° würde die Konstitution (II.)



entsprechen. Sie gibt jedoch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ keine α -Truxillsäure, dagegen reichliche Mengen Benzoesäure u. Oxalsäure und eine kleine Menge einer bei 134° schm., gesättigten S. Wahrscheinlich erfolgt also bei der CO_2 -Abspaltung eine Umlagerung des übrigen Atomkomplexes. — *allo-Cinnamalessigsäure* läßt sich durch Belichtung noch schneller polymerisieren als die stabile S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 335—38. 8/2. [27/1.] Drontheim. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Paul Sabatier und **M. Murat**, *Darstellung der drei Cymole und der drei Menthane*. In einer früheren Abhandlung von SABATIER u. SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1254; C. 1901. II. 201) ist dem Reduktionsprod. des Sylvestrens irrtümlich die Konstitution eines p-Menthans zuerteilt worden, während es in Wirklichkeit m-Menthan ist. — Zur Darst. der 3 Cymole geht man von den 3 *Dimethylkresylcarbinolen*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus, die man nach 3 verschiedenen Methoden gewinnen kann, und zwar durch Einw. von CH_3MgJ auf die drei

Toluylsäureäthylester, oder durch Einw. von CH_3MgJ auf die 3 *Methylkresylketone*, die ihrerseits durch Katalyse eines Gemisches von Essigsäure und Toluylsäure durch Thorerde bei 400° erhalten werden, oder durch Einw. von Aceton auf die 3 Kresylmagnesiumbromide. Die so gewonnenen Dimethylkresylcarbinole, welche sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zers., liefern beim Überleiten über 350° h. Thorerde die entsprechenden Kresylpropene-2, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$. Durch Hydrierung dieser KW-stoffe bei $200-220^\circ$ in Ggw. eines nicht sehr aktiven Ni erhält man das o-, m- und p-Cymol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Unterwirft man die Cymole endlich der Hydrierung in Ggw. eines sehr aktiven Ni bei 170 bis 180° , so gelangt man zu den korrespondierenden Menthanen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, die durch Behandlung mit einem k. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ -Gemisch von den geringen Mengen nicht reduzierten Cymols befreit werden. Diese Menthane sind rac.

o-Kresylpropen-2, Fl., Kp. 175° (korr.), D_{15}^{15} 0,9181, n_D^{15} = 1,521, Mol.-Refr. 43,9, ber. 44,4. *o-Cymol*, schwach nach Moschus riechende Fl., Kp. 175° (korr.), D_{15}^{15} 0,8902, D_{20}^{20} 0,8740, n_D^{20} = 1,501, Mol.-Refr. 45,1, ber. 44,8. *o-Menthan*, Kp. 171° (korr.), D_{15}^{15} 0,8326, D_{21}^{21} 0,8135, n_D^{21} = 1,447, Mol.-Refr. 45,96, ber. 46,03. *m-Kresylpropen-2*, Kp. $185-186^\circ$ (korr.), D_{20}^{20} 0,9035, n_D^{20} = 1,530, Mol.-Refr. 44,9, ber. 44,4. *m-Cymol*, Kp. $174-175^\circ$ (korr.), D_{20}^{20} 0,8590, n_D^{20} = 1,493, Mol.-Refr. 45,2, ber. 44,8. *m-Menthan*, Kp. $166-167^\circ$ (korr.), D_{15}^{15} 0,7965, n_D^{15} = 1,440, Mol.-Refr. 46,2, ber. 46,0. *Sylvestren*, Kp. $176-178^\circ$, D_{21}^{21} 0,8625, n_D^{21} = 1,477, $[\alpha]_D^{21}$ = $+15^\circ 6'$, lieferte bei der Hydrierung in Ggw. eines sehr aktiven Ni bei 200° *d-m-Menthan*, angenehm riechende Fl., Kp. $167-168^\circ$, D_{15}^{15} 0,8235, D_{20}^{20} 0,8116, n_D^{20} = 1,446, Mol.-Refr. 45,9, ber. 46,0, $[\alpha]_D^{20}$ = $+1^\circ 60'$. *p-Kresylpropen-2*, Kp. 186° (korr.), D_{15}^{15} 0,9121, D_{16}^{16} 0,9074, n_D^{16} = 1,528, Mol.-Refr. 44,8, ber. 44,4. *p-Cymol*, Kp. $175,5^\circ$, D_{15}^{15} 0,852. *p-Menthan*, Kp. $167-168^\circ$ (korr.), D_{15}^{15} 0,8134, D_{25}^{25} 0,8028, n_D^{25} = 1,440, Mol.-Refr. 45,9, ber. 46,0. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 184 bis 187. [20/1.*].)

DÜSTERBEHN.

H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen*. (IV. Abhandlung.) *Die Menthylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure und ihrer Abkömmlinge*. (Bearbeitet von Eduard Lenzinger.) Bei der Beurteilung der optischen Eigenschaften der β -Ketosäurementhylester mußte deren Keto-Enolautomerie berücksichtigt werden. Die Größe und Geschwindigkeit der Keto-Enolumlagerung ist sehr verschieden und hängt natürlich in erster Linie vom Lösungsmittel ab. Es wurden daher einige vergleichende Verss. in A. und in Bzl. ausgeführt. Beim *Acetessigsäurementhylester* ist die Differenz zwischen Anfangs- und End-(Enol-)drehung in A. viel geringer als in Bzl. Rascher und mit größerer Drehungsamplitude verläuft die Umlagerung beim *Benzoylessigsäurementhylester*, aber nur in Bzl., während in A. kaum eine Veränderung stattfindet. Bei Einführung von Methyl oder Benzyl in den Acetessigsäureester oder Benzoylessigsäureester hört die Drehungsänderung auf. Entweder findet hier überhaupt keine desmotrope Umlagerung statt oder ihre Geschwindigkeit ist außerordentlich verlangsamt. Im allgemeinen wurde die Drehung in Bzl. bestimmt, und zwar sofort nach der Auflösung, so daß die Drehungen dem Maximum an Ketoform entsprachen. Das Menthol zeigte eine unerwartet große Neigung, die substituierten β -Ketosäureester mit einem asymm. Kohlenstoffatom in die optischen Komponenten zu spalten. Bei der Beurteilung der Keto-Enolumlagerung kommt dies besonders in Betracht, weil die opt.-akt. SS. bestimmt der Ketoform angehören müssen. Es ließen sich durch Mentholveresterung *Phenylacetessigsäure*, *Benzylacetessigsäure* und *Phenyl-* und *Styrylbenzoylessigsäure* sterisch spalten. Rein aliphatische SS. konnten bisher auf diese Weise nicht gespalten werden. Bei dem Menthylester der rechts-Phenylacetessigsäure ließ sich optisch

genau verfolgen, wie bei der Enolisierung die Rechtsdrehung der S. verschwindet und nur die Linksdrehung des Menthylrestes übrig bleibt. Beim Phenylbenzoylessigsäurementhylester bleibt dagegen die Rechtsdrehung in Bzl. konstant, während in A. die von Anfang an vorhandene Linksdrehung verhältnismäßig rasch zunimmt. Beim Styrylbenzoylessigsäurementhylester konnten Rechts- und Linksform rein erhalten werden. Der Benzylacetessigsäureester gibt keine FeCl_3 -Rk., ist also die opt.-akt. Ketoform. Der Methylbenzoylessigsäureester gibt ebenfalls keine FeCl_3 -Rk., ist also eine stabile Ketoform. Auch das Phenylderivat verhält sich ebenso, doch steht hier das optische Verhalten im Gegensatz dazu. Hier wird also die Enolisierung durch FeCl_3 zurückgehalten. Die analoge Acetessigsäureverb. enolisiert sich rasch.

Der Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen der β -Ketosäureester ist im Original in Tabellen wiedergegeben. Die Einführung eines Alkyls ist von sehr geringem Einfluß, ebenso die Einführung von Phenyl, doch zeigt sich hier eine bedeutende Zunahme der molekularen Drehung. Ziemlich bedeutenden Einfluß hat der Austausch von Methyl gegen Phenyl, und zwar besonders in der γ -Stellung. Im allgemeinen wird hierdurch die optische Drehung herabgesetzt (vgl. LIEBIGS Ann. 369. 362; C. 1909. II. 2152). Vf. geht dann noch auf das molekulare Drehungsvermögen näher ein, dessen Werte nur in streng homologen Reihen verglichen werden können. Auffallend ist die hohe Drehung der Benzalbenzoylessigsäure, deren wahrscheinliche Erklärung Vf. ausführlich bespricht. In γ, δ -Stellung zum Carboxyl übt die Doppelbindung keinen die Drehung verstärkenden Einfluß mehr auf das asymm. Kohlenstoffatom aus, ja von dieser Stellung an kann die Wrkg. sogar negativ, d. h. drehungsvermindernd sein.

Experimentelles. Die Menthylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure und ihrer Abkömmlinge. (Bearbeitet von **Eduard Lenzinger**.) *Acetessigsäurementhylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Nadeln aus A., F. 36° , Kp.₁₀ 154° . Die Lsg. in A. gibt mit FeCl_3 rasch Rotfärbung. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 10,02$) Anfangsdrehung: $-64,02^\circ$, Enddrehung: $-65,90^\circ$; in A. ($p = 9,88$) Anfangsdrehung: $-71,39^\circ$, Enddrehung: $-70,52^\circ$. — *Methylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Farbloses Öl, Kp.₃ $148-149^\circ$. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 nach etwa einer Sekunde Rotfärbung. D.₂₀ $0,9697$, $n_{\text{D}} = 1,45733$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 9,88$) $-63,59^\circ$. — *Äthylacetessigsäurementhylester*. Geruchloses Öl, Kp.₃ 155° . Wird durch FeCl_3 in A. violett gefärbt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 9,94$) $-60,26^\circ$. — *n-Propylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Dickfl., farbloses Öl, Kp.₃ 162° . FeCl_3 färbt rotviolett. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) $-57,27^\circ$. — *sec-Octylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Farbloses Öl, Kp._{ca.0.1} 139° . FeCl_3 färbt nach einigen Sekunden bräunlichrot. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 10,00$) $-47,82^\circ$. — *Phenylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 69° , Kp.₁₀ $204-210^\circ$, Kp._{ca.0.1} $131-133^\circ$. FeCl_3 färbt sofort violett. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 10,035$) Anfangsdrehung: $+28,70^\circ$, Enddrehung: $-67,55^\circ$; in A. ($p = 10,01$) Anfangsdrehung: $-28,27^\circ$, Enddrehung: $-67,15^\circ$. Der Ester läßt sich nicht nach der gebräuchlichen Methode alkylieren. — *Benzylacetessigsäurementhylester* (α -Acetylhydrozimtsäurementhylester), $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Weiße Nadeln aus PAe., F. 68° . FeCl_3 gibt Gelbfärbung. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 10,00$) $-106,97^\circ$. — *Dibenzylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Weiße Nadeln aus A., F. 70° . FeCl_3 gibt kaum eine Färbung. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 9,99$) $-25,28^\circ$. — *Phenäthylacetessigsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Dickliches, rosenartig riechendes Öl, Kp.₁₁ 171° . — *Phenäthylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Farb- und geruchloses Öl, Kp._{ca.0.1} 143° . FeCl_3 gibt Violettfärbung. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Bzl. ($p = 9,97$) $-51,64^\circ$; in A. ($p = 10,05$) $-53,79^\circ$. — *Phenylpropylacetessigsäurementhylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$.

Wasserhelle, dicke Fl., Kp._{ca. 0,1} 157°. FeCl₃ gibt Violettfärbung. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,00$) $-45,44^\circ$; in A. ($p = 9,98$) $-48,99^\circ$. — *Allylacetessigsäurementhylester*, C₁₇H₂₈O₃. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 169—171°. FeCl₃ färbt bordeauxrot. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) $-58,27^\circ$. — *Styrylacetessigsäurementhylester*, C₂₃H₃₂O₃ = CH₃·CO·CH(CH₂·CH : CH·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Wurde nicht ganz rein erhalten. FeCl₃ färbt bordeauxrot. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,98$) $-41,31^\circ$. — *Benzalacetessigsäurementhylester*, CH₃·CO·C(CH₂·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Weiße, linsenförmige Blättchen aus A., F. 133°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,96$) $-11,18^\circ$. — *Benzoylessigsäurementhylester*, C₁₉H₂₆O₃ = C₆H₅·CO·CH₂·COOC₁₀H₁₉. Nadeln aus A., F. 41°. FeCl₃ gibt nach einigen Sekunden tiefrote Färbung. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,04$) Anfangsdrehung: $-55,36^\circ$, Enddrehung: $-63,97^\circ$; in A. ($p = 9,93$) Anfangsdrehung: $-56,41^\circ$, Enddrehung: $-56,89^\circ$. — *Semicarbazon*, C₉H₁₀O₃N₂. Weiße Blättchen aus A., F. 163°, wl. in k. A. FeCl₃ gibt dunkelgrüne Färbung. — *Methylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₀H₂₆O₃. Große Krystalle aus Methylalkohol, F. 68°. FeCl₃ gibt nur Gelbfärbung. $[\alpha]_D^{20}$ in A. ($p = 10,03$) $-57,73^\circ$. — *Äthylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₁H₃₀O₃. Öl, Kp.₁₀ 208°. FeCl₃ färbt braunrot. $[\alpha]_D^{20}$ in A. ($p = 9,92$) $-55,86^\circ$; in Bzl. ($p = 9,98$) $-54,27^\circ$. — *n-Propylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₃H₃₂O₃. Fast farbloses Öl. Läßt sich nicht destillieren. FeCl₃ färbt violettrot. $[\alpha]_D^{20}$ in A. ($p = 9,998$) $-52,35^\circ$. — *Phenylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₅H₃₀O₃. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 116°; ll. in Ä., zvl. in k. A. FeCl₃ färbt nur in Ä. tiefrot. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,97$) $+20,14^\circ$ ohne Veränderung; in A. ($p = 1,25$) Anfangsdrehung: $-12,12^\circ$, Enddrehung: $-62,60^\circ$. — *Benzylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₆H₃₂O₃. Weiße Nadeln aus Gasolin, F. 117°; ll. in Ä., wl. in k. A. FeCl₃ gibt keine Färbung. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) $-60,83^\circ$. — *Phenäthylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₇H₃₄O₃ = C₆H₅·CO·CH(CH₂·CH₂·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Weiße, prismatische Blättchen aus A., F. 77°. FeCl₃ gibt keine Färbung. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,95$) $-56,70^\circ$. — *Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₈H₃₆O₃ = C₆H₅·CO·CH(CH₂·CH₂·CH₂·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Dickes, nicht destillierbares Öl. FeCl₃ färbt braunrot. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,98$) $-43,97^\circ$. — *Allylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₂H₃₀O₃. Weiße Nadeln, F. 53°. FeCl₃ färbt violettrot. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,99$) $-51,40^\circ$. — *Styrylbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₄H₃₄O₃ = C₆H₅·CO·CH(CH₂·CH : CH·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Der aus Benzoylessigsäurementhylester, Natriumalkoholat und Styrylbromid entstehende Ester ist ein Gemisch von d- und l-Ester. Weiße Nadeln, F. 82—93°. Die beiden Komponenten lassen sich durch Gasolin trennen. — *l-Styrylbenzoylessigsäurementhylester*. Weiße Nadeln, F. 102 bis 103°; wl. in Gasolin. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,97$) $-86,66^\circ$. — *d-Styrylbenzoylessigsäurementhylester*. Krystalle aus A., F. 77°; ll. in Gasolin. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,95$) $-25,95^\circ$. Beide Ester geben mit FeCl₃ keine Färbung. — *Benzalbenzoylessigsäurementhylester*, C₂₆H₃₀O₃ = C₆H₅·CO·C(CH₂·C₆H₅)COOC₁₀H₁₉. Weiße Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 65°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,75$) $-77,43^\circ$.

Die Menthylester der α -Benzylzimtsäure und der Dibenzoylessigsäure. (Bearbeitet von Paul Häussler.) α -Benzylzimtsäure (α -Benzalhydrozimtsäure). Aus hydrozimtsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A., F. 157—158°. Na-Salz, wl. in W. — *Menthylester*, C₂₈H₃₂O₂. Weiße Nadeln aus A., F. 64—65°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,64$) $-144,86^\circ$. — *Anhydrid der α -Benzylzimtsäure*, C₃₂H₂₆O₃ = [C₆H₅·CH : C(CH₂·C₆H₅)·CO]₂O. Aus dem Chlorid mit Pyridin. Säulen aus A., F. 108—109°. Sehr beständig. *Benzylzimtsäurementhylester*, C₁₇H₁₆O₂. Dickes, farbloses Öl, Kp.₁₂ 200—202°, F. 27—28°. — *Dibenzoylessigsäurementhylester*, C₂₆H₃₄O₂. Weiße Nadelchen aus A., F. 42—43°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,64$) $-24,41^\circ$.

Die Menthylester der Benzalphenylbuttersäure, Dibenzylpropion-

säure und γ -Phenylbuttersäure. (Bearbeitet von Georg Wolfsleben.) Benzalphenylbuttersäure, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus phenylbuttersaurem Kalium und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid. Weiße, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A. oder Nadelbüschel aus Gasolin, F. 124—125°; ll. in h. A., swl. in sd. W. — Mentylester, $C_{27}H_{34}O_2$. Gelbes, zähes Öl. Konnte nicht ganz rein erhalten werden. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) — 23,00°. — Phenäthylbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. Aus Phenäthylalkohol und Phosphortribromid. Farbloses, süßlich riechendes Öl, Kp_{11} 92°, Kp_{13} 94°. — Phenäthylmalonsäureester. Aus Phenäthylbromid und Natriummalonester. Kp_{10} 179°, Kp_{15} 185°. — Phenäthylbenzylmalonsäureester, $C_{22}H_{20}O_4$. Aus vorstehendem Ester mit Benzylbromid. Dickes, farbloses Öl, Kp_{10} 230°. — Phenäthylbenzylmalonsäure, $C_6H_5 \cdot H_{18}O_4$. Aus dem Ester durch Verseifung. Weiße, drusenförmig angeordnete Nadeln aus Bzl. + Gasolin, Nadelbüschel aus Chlf., F. 153° unter Zers. Liefert beim Erhitzen α -Benzylphenylbuttersäure (α, β -Dibenzylpropionsäure), $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Kp_8 230°, Kp_{11} 234—235°. Weiße Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 59 bis 61°. — Mentylester, $C_{27}H_{30}O_2$. Weiße Spieße, F. 102°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,99$) — 36,69°. — Chlorid. Aus der S. mit Thionylchlorid. Liefert bei der Dest. im Vakuum β -Phenäthylhydrindon, $C_{17}H_{16}O$ (von nebenstehender Formel). Weiße Prismen aus A., F. 56—57°, Kp_{15} 209—225°. — Semicarbazon, $C_{18}H_{19}ON_3$. Weiße Blättchen aus A., F. 227—228° unter Zers. — γ -Phenylbuttersäurementylester, $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$. Farbloses, dickes Öl, Kp_{10} 205°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,021$) — 57,00. — γ -Phenylbuttersäurenitril. Kp_{11} 132—133°. — γ -Phenylbuttersäurechlorid. Kp_8 119°. (LIEBIGS Ann. 395. 87—135. 16/1. 1913 [22/11. 1912].) POSNER.

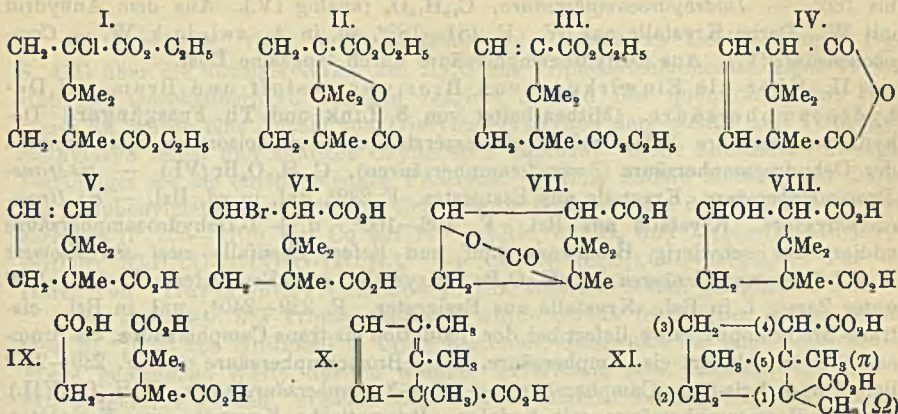
H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. (V. Abhandlung.) Einige Ester des *d*-Carvoxims. (Bearbeitet von Georg Wolfsleben.) Bei den Carvoximen findet sich eine merkwürdige, unerwartete Regelmäßigkeit. In allen Fällen ist das Drehungsvermögen der gesättigten oder der Alkylderivate bedeutend höher als das der entsprechenden ungesättigten oder Phenylderivate. Die Mentylester derselben SS. verhalten sich anders. Die hier gefundenen Tatsachen könnten neue Beweise bilden für den früher aufgestellten Satz, daß ungesättigte Gruppen das Drehungsvermögen herabsetzen. Um so merkwürdiger ist es, daß die beiden Phenylzimsäuren ein viel höheres Drehungsvermögen haben als ihre Dihydroderivate.

Experimentelles. Acetylcarvoxim, $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot NC_{10}H_{14}$. Weiße Nadelchen, F. 63—64°, Kp_{17} 158—161°, zwl. in Gasolin, unl. in W., $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) + 43,02°. — Crotonylcarvoxim, $C_{14}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH : CH \cdot COON \cdot C_{10}H_{14}$. Gelbliches Öl. Konnte nicht ganz rein erhalten werden. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,00$) + 33,46°. — Benzoylcarvoxim, $C_6H_5 \cdot COONC_{10}H_{14}$. Prismen vom F. 97 bis 98°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,88$) + 11,56°. — Phenacetylcarvoxim, $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COON \cdot C_{10}H_{14}$. Schwach gelbes Öl. Nicht ganz rein. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,05$) + 27,47°. — Diphenacetylcarvoxim, $C_{24}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot COON \cdot C_{10}H_{14}$. Krystalle aus A., F. 65—66°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,90$) + 17,63°. — Cinnamylcarvoxim, $C_{10}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COONC_{10}H_{14}$. Weiße Nadeln aus A., F. 79°, zwl. in k. A., unl. in W. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,59$) + 15,44°. — Hydrocinnamylcarvoxim, $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONC_{10}H_{14}$. Schwach gelbliches Öl. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,00$) + 26,23°. — α -Phenylcinnamylcarvoxim, $C_{22}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH(C_6H_5) \cdot COONC_{10}H_{14}$. Wasserhelle, rechteckige Stäbchen aus A., F. 139—140°, ll. in Ä., zwl. in k. A., swl. in W. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,03$) + 37,06°. — α -Phenylhydrocinnamylcarvoxim, $C_{28}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot$

COONC₁₀H₁₄. Weiße, zu Sternen vereinigte Nadeln aus A., F. 119–120°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,99$) +12,52°. — β -Phenylcinnamylcarvoxim, C₂₅H₂₅O₂N = (C₆H₅)₂C : CH·COONC₁₀H₁₄. Würfelartige Krystalle aus A., F. 74–75°, zwl. in k. A. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,08$) +26,37°. — (β -Phenylzimsäure. Darst. aus Benzophenon und Bromessigsäureester. Die Wasserabspaltung geschieht zweckmäßig aus dem Oxyster, nicht aus der Oxysäure, durch Erhitzen mit Ameisensäure.) — β -Phenylhydrocinnamylcarvoxim, C₂₅H₂₇O₂N = (C₆H₅)₂CH·CH₂·COONC₁₀H₁₄. Nadelchen aus A., F. 89–90°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,73$) +20,09°. — α -Methylcinnamylcarvoxim, C₂₀H₂₃O₂N = C₆H₅·CH : C(CH₃)·COONC₁₀H₁₄. Nadelbüschel aus A., F. 68–69°. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 10,04$) +16,33°. — α -Methylzimsäureäthylester, Kp.₁₂ 142–143°. — α -Methylzimsäurechlorid, Kp._{11,5} 131°. Krystalle aus Bzl., F. 49–50°. — α -Methylhydrocinnamylcarvoxim, C₂₀H₂₅O₂N = C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)·COONC₁₀H₁₄. Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,953$) +23,85°. (Chlorid der α -Methylhydrozimsäure, Kp.₁₇ 121°) — β -Methylcinnamylcarvoxim, C₂₀H₂₅O₂N = C₆H₅·C(CH₃) : CH·COONC₁₀H₁₄. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 78°, zwl. in k. A. u. W. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,94$) +22,45°. — β -Methylhydrocinnamylcarvoxim, C₂₀H₂₅O₂N = C₆H₅·CH(CH₃)·CH₂·COONC₁₀H₁₄. Fast farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. ($p = 9,8812$) +22,76°. (β -Methylhydrozimsäurechlorid, Kp.₁₄ 118°) (LIEBIGS Ann. 395. 136–48. 16/1. 1913 [22/11. 1912].) POSNER.

J. Bredt, *Untersuchung über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate.* (Zwölfte Abhandlung.) Die Ester solcher SS., welche ein Halogenatom in γ -Stellung zum Carboxyl enthalten, gehen bei der Dest. unter Abspaltung von Halogenalkyl in die entsprechenden Lactone über. Daneben findet aber auch Halogenwasserstoffabspaltung und B. eines ungesättigten Esters statt. Dies Verhalten zeigt auch der Chlor-4-camphersäurediäthylester (I.), indem er außer Camphansäureäthylester (II.) auch Dehydrocamphersäurediäthylester (III.) liefert. Führt man die Zers. mit dem Phenylester der Chlor-4-camphersäure aus, so entsteht nur Dehydrocamphersäurephenylester (analog III.). — Die Dehydrocamphersäure bildet kein Anhydrid. Bei der Dest. geht sie in das Anhydrid einer isomeren S., der Isodehydrocamphersäure (IV.), über, u. daneben entsteht unter Kohlensäureabspaltung die einbasische Camphonensäure (V.). Die Dehydrocamphersäure zeigt durchaus den Charakter einer cis-trans-Verb. Die Nichtexistenzfähigkeit des Anhydrids der Dehydrocamphersäure erklärt auch, weshalb sich aus dem Halogen-4-camphersäureanhydrid kein Halogenwasserstoff innerhalb des Pentamethylenringes abspalten läßt. Vf. erläutert den sterischen Hinderungsgrund für die Anhydridbildung der Dehydrocamphersäure an der Hand perspektivischer Zeichnungen der Kohlenstoffmodelle. Mit Bromwasserstoff bildet die Dehydrocamphersäure 2 stereoisomere Brom-3-camphersäuren (VI.), von denen bei der Reduktion die eine cis-Camphersäure, die andere cis-trans-Camphersäure liefert. Ebenso wie die aktive, verhält sich die racemische Dehydrocamphersäure. Die beiden stereoisomeren Brom-3-camphersäuren zeigen gegen Alkali charakteristische Unterschiede. Die cis-S. bildet hierbei Oxycamphersäurelacton (VII.), während die trans-S. hauptsächlich in Oxy-3-trans-camphersäure (VIII.) und daneben in Camphonensäure (V.) zerfällt. Die Oxy-3-trans-camphersäure liefert bei der Wasserabspaltung keine Lactonsäure, sondern das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (IV.). In der Brom-3-cis-camphersäure stehen sowohl die Carboxyle untereinander, als auch diese zum Brom in cis-Stellung. In der Brom-3-trans-camphersäure steht das Brom zu dem benachbarten Carboxyl in cis-Stellung, zu dem zweiten Carboxyl aber in cis-trans-Stellung, weil hier trotz der γ -Stellung keine Lactonbildung eintritt. Die Camphonensäure (V.) wird ebenso wie die Dehydrocamphersäure (III.) durch Salpetersäure oder Permanganat zu Camphoronsäure (IX.) oxydiert, wodurch ihre Konstitution festgelegt ist. Brom lagert sich an

die Dehydrocamphersäure nur schwierig und unter HBr-Entw. an. Als Endprod. der HBr-Abspaltung wurde eine *Dehydrolaurolessäure* (X.) erhalten. Die *Nomenklatur* der substituierten Camphersäuren geschieht in dieser Arbeit nach dem Schema XI.



Experimenteller Teil. I. Dehydrocamphersäure aus den Chlorcamphersäureestern und Derivate. (Mitarbeitet von J. Houben, P. Levy und S. Link.) *Chlorcamphersäuredimethylester*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ (analog I.). Aus Chlorcamphersäurechlorid und Natriummethylat. Krystalle aus Lg. F. 56°. Kp_{15} 158°. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar. — *Chlorcamphersäuremonomethylester*. Aus dem Chlorid u. Methylalkohol neben neutralem Ester. Krystalle aus Lg. F. 112°. — *Chlorcamphersäurediphenylester*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (analog I.). Aus Chlorcamphersäurechlorid und Natriumphenolat. Rhombische Krystalle oder Nadeln aus Lg. F. 89°. — *d + l-Chlorcamphersäurediphenylester*. Analog aus r-Chlorcamphersäurechlorid. Nadeln aus Lg. F. 74°. Chlorcamphersäuredimethylester liefert durch langsame Dest. folgende beiden Verb.: *Camphansäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (analog II.). Quadratische Krystalle aus W. F. 109°. *Dehydrocamphersäuredimethylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (analog III.). Öl. Kp_{15} 137°. — *Dehydrocamphersäurediäthylester* (III.). Aus dem Chlorid (s. unten). Kp_{14} 151°. — *Dehydrocamphersäurediphenylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (analog III.). Aus Chlorcamphersäurediphenylester durch Erhitzen für sich oder besser mit Chinolin. Krystalle aus Aceton. F. 155°, swl. in k. A. und Ä., zll. in Chlf. — *d + l-Dehydrocamphersäurediphenylester*. Analog aus d + l-Chlorcamphersäurediphenylester. Krystalle aus A. F. 133°. — *d-Dehydrocamphersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (analog III.). Aus dem Diphenylester mit Kali. Krystalle aus W. oder Bzl. F. 202—203°. Im Vakuum unzers. flüchtig. Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zu Isodehydrocamphersäureanhydrid und Camphonensäure. $[\alpha]_D^{21} = +118,6^\circ$ in Chlf. ($c = 12,98$), $+113,8^\circ$ in absol. A. ($c = 7,83$). — *Dehydrocamphersäure-tert.-monomethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Als Nebenprod. bei der Verseifung des Diphenylesters mit KOH u. Methylalkohol. Krystalle aus Lg. oder Nadeln aus W. F. 96°. — *Dehydrocamphersäurechlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$. F. ca. 50°. $\text{Kp}_{15,5}$ 139°. — *Dehydrocamphersäurediamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln aus W. F. 191°. Salze der d-Dehydrocamphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Weißer Nd. Ziemlich beständig. Verwittert an der Luft. Etwas l. in W. — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus W. — *d + l-Dehydrocamphersäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Krystalle aus Eg. F. 228°, zwl. in W. Dehydrocamphersäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure zunächst anscheinend eine *Nitronitritsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (hellblaue Nadeln aus A. oder Bzl., F. 155—156°, zers. sich beim Erhitzen plötzlich), und schließlich

Camphoronsäure (IX). Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Dehydrocamphersäure ebenfalls Camphoronsäure u. anscheinend eine *Dioxycamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_6$ (Krystalle aus Essigester, F. 239°). — *Isodehydrocamphersäureanhydrid*, $C_{10}H_{12}O_3$ (IV.). Aus Dehydrocamphersäure durch langsame Dest. Nadeln aus Lsg. F. 185,5 bis 186°. — *Isodehydrocamphersäure*, $C_{10}H_{14}O_4$ (analog IV.). Aus dem Anhydrid mit W. Derbe Krystalle aus W. F. 181—182°, sl. in A., zwl. in k. W. — *Camphonensäure* (V.). Aus Dehydrocamphersäure durch langsame Dest.

II. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dehydrocamphersäure. (Mitbearbeitet von S. Link und Th. Fussgänger.) Dehydrocamphersäure liefert mit Bromwasserstoff zwei stereoisomere Hydrobromide der Dehydrocamphersäure (Brom-3-camphersäuren), $C_{10}H_{15}O_4Br$ (VI.). — *cis-trans-Bromcamphersäure*. Krystalle aus Essigester. F. 232°, unl. in sd. Bzl. — *cis-Bromcamphersäure*. Krystalle aus Bzl. F. 158—160°. *d + l*-Dehydrocamphersäure addiert nur schwierig Bromwasserstoff und liefert ebenfalls zwei stereoisomere *d + l*-Bromcamphersäuren, $C_{10}H_{15}O_4Br$. Krystalle aus Essigester. F. 188—189° unter Zers., l. in Bzl. Krystalle aus Essigester. F. 239—240°, unl. in Bzl. *cis-trans-Bromcamphersäure* liefert bei der Reduktion *cis-trans-Camphersäure*, *cis-Bromcamphersäure* liefert *cis-Camphersäure*, *d + l*-Bromcamphersäure vom F. 239—240° liefert *d + l*-*cis-trans-Camphersäure*. — *Oxy-3-camphersäurelacton*, $C_{10}H_{14}O_4$ (VII.). Aus *cis-Bromcamphersäure* mit Sodalsg. Prismatische Krystalle aus Essigester. F. 228°. *cis-trans-Bromcamphersäure* liefert mit Sodalsg. *Camphonensäure* (V.) und *Oxy-3-isocamphersäure*, $C_{10}H_{14}O_6$ (VIII.). Prismatische Krystalle aus Essigester. F. 194°. Liefert bei der Dest. Dehydrocamphersäure und Isodehydrocamphersäureanhydrid. — Das *Oxy-3-isocamphersäureanhydrid* liefert bei der Dest. nur Isodehydrocamphersäureanhydrid. — *Dehydrocamphersäurechlorid* liefert mit Brom ein Additionsprodukt, das mit Sodalsg. eine *Dehydrolaurolessäure*, $C_9H_{13}O_3$ (X.) gibt. Nadeln aus verd. A. oder Aceton. F. 149°. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat nur Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. (LIEBIGS Ann. 395. 26 bis 63. 16/1. 1913. [31/10. 1912.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

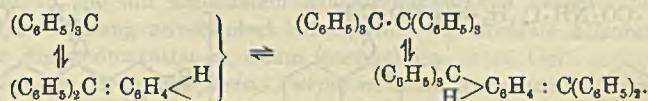
Stanley John Peachey, *Die Einwirkung von Sauerstoffgas auf Kautschuk*. Vf. untersuchte die *Einw. von Sauerstoffgas auf Kautschuk* in der folgenden Weise. Auf der Innenseite eines gewogenen Glaskolbens wurde aus einer Lsg. von gereinigtem Plantagencrepe ein dünnes Kautschukhäutchen niedergeschlagen und dessen Gewicht ermittelt. Der mit einer Gasbürette durch Glasschliffe verbundene Kolben wurde evakuiert, mit reinem Sauerstoff mehrere Male ausgespült und dann mit reinem Sauerstoff gefüllt in einem Bade auf 85° erwärmt. Wenn keine Absorption mehr eintrat, wurde aus der Volumverringerung die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs berechnet. Es zeigte sich, daß der Kautschuk auf diese Weise für 1 Mol. $C_{10}H_{16}$ fast genau 4 Atome Sauerstoff aufnimmt u. dabei in eine in A. fast vollkommen lösl. Substanz übergeht. Bei der Verwendung von harzhaltigem Kautschuk nahm die Oxydation einen bedeutend langsameren Verlauf. Diese Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit den Verss. von HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 523; C. 1906. I. 842), der beim Durchleiten von gereinigter Luft durch eine Lsg. von Kautschuk in Bzl. neben einer geringen Menge einer Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ als Hauptprod. der Rk. eine Verb. $C_{10}H_{16}O$ erhielt. Dagegen enthält das SPILLERSche Harz (Journ. Chem. Soc. London 18. 44), dessen Zus. der Formel $C_{30}H_{48}O_{10}$ entspricht, eine nur wenig geringere Menge Sauerstoff. Die B. der Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ bei den Verss. von HERBST deutet darauf hin, daß die Oxydation unter geeigneten Bedingungen weiter geht. Die von HARRIES aufgestellte Strukturformel des Parakautschuks macht es ohne weiteres wahrscheinlich, daß der Kautschuk-KW.-stoff 4 Atome O aufnimmt. Doch müßte dabei der Oktadienring

des 1,5 Dimethylcyclooctadiens gesprengt werden und 2 Mol. Lävulindehyd entstehen. Dies ist aber nicht der Fall. Die Verss. des Vfs. sprechen vielmehr für die B. eines einfachen Additionsprod. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1103. 16/12. 1912.)

ALEXANDER.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethoxyd*. SCHLENKS Beobachtungen (vgl. S. 411) über die anomale Wrkg. des Ag_2O auf Triphenylchlormethan kann Vf. bestätigen. Quecksilberoxyd dagegen reagiert n. und fast quantitativ; mit Hilfe dieser Rk. wurde eine Anzahl von Triarylmethoxyden dargestellt. Das Triphenylmethoxyd selbst und ähnliche Oxyde sind durchaus stabile Substanzen u. sogar beständiger als die entsprechenden Peroxyde. — Eine andere Methode zur Darst. von Triphenylmethoxyd gründet sich auf die Beobachtung, daß Triphenylmethylcarbonat (F. 205—210°), mit Cu auf 140° erhitzt, in CO_2 und Triphenylmethoxyd zerfällt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Für die Darst. von Triarylmethylsulfiden scheint PbS am besten geeignet zu sein.

Das Mol.-Gew. des Triphenylmethyls wurde bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2039) von GOMBERG u. CONE bestimmt; SCHLENKS auf ebullioskopischem Wege gewonnene Werte dürften weniger zuverlässig sein. Bestst., die mit fl. SO_2 ausgeführt wurden, ergaben bisher untereinander keine genügende Übereinstimmung. — Obwohl man jetzt meist die dimolekulare Form des Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan bezeichnet, entbehrt diese Anschauung zurzeit noch des experimentellen Beweises. Für die Annahme einer Assoziation spricht u. a. die Tatsache, daß die meisten Triarylmethyle in der Regel als teilweise oder auch als vollkommen monomolekular befunden worden sind. Will man diese Erklärung nicht als ausreichend erachten, so darf die Formel von JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 196) bei der Diskussion nicht unberücksichtigt bleiben, zumal sie in den experimentellen Ergebnissen eine starke Stütze gefunden hat. Vorläufig scheint sich das gesamte Verhalten des Triphenylmethyls und seiner Analogen am besten durch folgende Gleichgewichtsformel ausdrücken zu lassen:

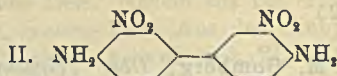
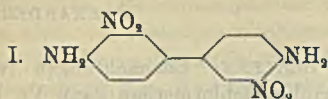


(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 225—28. 8/2. [13/1.] Ann Arbor. Michigan.) JOST.

John Cannell Cain, Albert Coulthard und Frances Mary Gore Micklethwait, *Studien in der Diphenylreihe*. Teil II. *Die Dinitrobenzidine: Eine neue Form von Isomerie*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 97. 720; C. 1910. I. 2093.) BANDROWSKIS Dinitrobenzidin ist ebenso wie STRAKOSCHS (vgl. BRUNNER, WITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1023) ein Di-o-dinitrobenzidin, denn man erhält bei der Oxydation mit KMnO_4 nur 3-Nitro-4-acetylaminobenzoesäure, und bei der Kondensation des entsprechenden Tetraaminodiphenyls mit Benzil dasselbe schon von BRUNNER und WITT beschriebene Dichinoxalin. Zur Erklärung dieser Isomerie, die bestehen bleibt, solange die Nitrogruppen erhalten bleiben, kann man die beiden Formeln (I, II) aufstellen, die das erste Beispiel von Isomeren sein würden, die durch eine Drehung um eine einfache Bindung zwischen 2 C-Atomen ineinander übergeführt werden könnten. Folgt man der Regel, daß die symm. Verb. höher schm. als die unsymm., so würde die Verb. von STRAKOSCH die Formel I, die von BANDROWSKI die Formel II. erhalten. BANDROWSKIS *Isodinitrobenzidin* ist ein Gemisch von 2,2'- und 3,3'-Dinitrobenzidin und etwas 3-Nitrobenzidin (?).

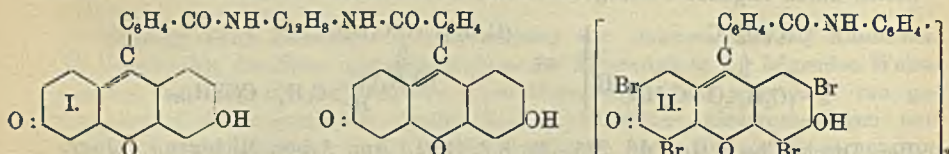
Experimentelles. 3,5'-Dinitrobenzidin (I), rote Nadeln aus Phenol, F. 275°

100 ccm sd. wss. Lsg. enthalten 0,012 g; das von STRAKOSCH beobachtete Nebenprod. ist 3,3'-Dinitrobenzidin. — 3,5'-Dinitrodiacetylbenzidin, F. 310°. — Dichinoxalin, F. 299—300°. — 3,3'-Dinitrobenzidin (II.), rote Nadeln aus A., F. 233°,



100 ccm sd. wss. Lsg. enthalten 0,146 g. Diacetylderivat, gelbe Körner aus Eg., F. 222°. — 3,3'-Dinitrodiphenyl, $C_{12}H_8O_4N_2$, aus diazotiertem 3,3'-Dinitrobenzidin beim Kochen mit A., gelbliche Nadeln aus Eg., F. 110°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2298—2304. Dez. 1912.) FRANZ.

John Cannell Cain und Oscar Lisle Brady, *Studien in der Diphenylreihe*, Teil III. *Diphenyldiphthalamidsäuren und Pyroninfarbstoffe, welche die Diphenylgruppe enthalten*. Bei 1-stdg. Erhitzen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin mit 2 Mol. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von etwas Nitrobenzol auf 100° entstehen Diphenyldiphthalamidsäuren, die beim Schmelzen mit Resorcin und $ZnCl_2$ in die entsprechenden Fluoresceinderivate übergehen, welche substantive Baumwollfarbstoffe sind; dieselben entstehen auch beim Schmelzen eines Diamins mit Phthalsäureanhydrid und Resorcin mit $ZnCl_2$, beim Erhitzen von Fluorescein mit dem Diamin und seinem Hydrochlorid u. in geringer Ausbeute beim Schmelzen mit Diphtalylbenzidinen mit Resorcin u. $ZnCl_2$. — *Diphenyl-4,4'-diphthalamidsäure*, $C_{28}H_{30}O_6N_2 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, weißes, unl. Pulver, das beim Erhitzen unter B. von Diphtalylbenzidin gelb wird; $Na_2 \cdot C_{28}H_{18}O_6N_2$, Blättchen. — *3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diphthalamidsäure*, $C_{30}H_{24}O_6N_2$, aus Tolidin; $Na_2 \cdot C_{30}H_{16}O_6N_2$, Blättchen. — *3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-diphthalamidsäure*, $C_{30}H_{24}O_8N_2$, aus Dianisidin; $Na_2 \cdot C_{30}H_{16}O_8N_2$, Krystalle, wird leicht hydrolysiert (vgl. KOLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2880; C. 1904. II. 593).



Di-fluoresceinbenzidid, $C_{52}H_{32}O_8N_2$ (I.), aus 1 Mol. Diphenyldiphthalamidsäure u. 4 Mol. Resorcin oder aus 1 Mol. Benzidin, 2 Mol. Phthalsäureanhydrid und 8 Mol. Resorcin bei 2-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200—220°, purpurne Krystalle aus A., die alkoh. Lsg. ist purpurn, die alkal. Lsg. blaurot, die Lsg. in H_2SO_4 grün; färbt Wolle, Seide, Baumwolle blaurot; Brom verwandelt den in A. gel. Farbstoff in *Di-eosinbenzidid*, $C_{52}H_{24}O_8N_2Br_2$ (II.), purpurnes Pulver, färbt gelblichrot. — *4-Fluoresceinamino-3,3'-dimethyldiphenyl-4'-phthalamidsäure*, $C_{44}H_{30}O_7N_2 = C_{12}H_7O_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{14}H_{12} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, analog aus Tolidin bei 190—195°, gibt beim Bromieren *4-Eosinamino-3,3'-dimethyldiphenyl-4'-phthalamidsäure*, $C_{44}H_{26}O_7N_2Br_2$; in der Tolidinschmelze entsteht bei 230—245° *Di-fluoresceintolidid*, $C_{54}H_{38}O_8N_2$, purpurnes Pulver. — *Di-fluoresceindianisidid*, $C_{54}H_{38}O_{10}N_2$; *Di-eosindianisidid*, $C_{54}H_{30}O_{10}N_2Br_2$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2304—9. Dez. 1912.) FRANZ.

R. Haller, *Über die Einwirkung kolloidaler Metallhydroxyde auf Oxyanthrachinone*. Die Unters. hat hauptsächlich das Verhalten von kolloidalem Aluminiumhydroxyd gegen Oxyanthrachinon, in erster Linie Alizarin, zum Gegenstand; einige

analoge Verss. wurden auch mit kolloidalem Ferri- u. Chromhydroxyd angestellt. — Zur Darst. eines Aluminiumhydroxydsols wird die Lsg. eines möglichst reinen Aluminiumhydroxyds in Aluminiumchlorid in fließendem W. so lange dialysiert, bis mit AgNO_3 nur noch eine leichte Opalescenz zu beobachten ist. Man erhält eine schwach opalisierende, beim Schütteln schäumende Fl.; Kochen verändert das Sol nicht, dagegen wird es von Elektrolyten sofort gefällt; ebenso erfolgt mit Gummilsg. sofort Koagulation. Die durch die leichte Zers. erschwerte ultramkr. Beobachtung zeigt Anwesenheit vieler in steter BROWNScher Bewegung befindlicher Micellen. — Eine Suspension von *Alizarin V₁ neu* (B. A. S. F.) zeigt im Ultramikroskop eine große Menge in lebhafter Bewegung befindlicher, goldgelb leuchtender Teilchen; beim Zusammenfließen diffundiert sie zunächst sehr rasch in das Aluminiumhydroxydsol; dann nimmt die Konzentration der Alizarinteilchen ab und nach ca. 10 Min. sind diese völlig verschwunden, ohne daß Koagulation eintritt. Die Teilchen des Alizarins sind mit denen des Aluminiumhydroxyds zusammengetreten, und aus der zunächst trübgelben Fl. ist eine makroskopisch klare, rote Lsg. geworden. Auch im Großen erhält man durch Mischen gleicher Teile Aluminiumhydroxydsol (6,5 g Al_2O_3 im l) und Alizarinsuspension (ca. 1,5 g Alizarin im l) nach 1—2-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. eine völlig klare, tief safranrote Lsg.; beim Erwärmen erfolgt die Vereinigung der Komponenten (auch mit einer 20%ig. Alizarinpaste) schon nach Sekunden.

Von dem nach LIECHTI und SUIDA durch Fällen einer ammoniakalischen Alizarinlsg. mit Aluminiumsulfatlsg. und Waschen bis zur Wiederauflsg. erhältlichen normalen *Aluminiumalizarat* unterscheidet sich das aus kolloidalem Aluminiumhydroxyd entstehende durch die weniger blautichige Färbung, das Gefälltwerden durch NH_3 und Türkischrotöllsg., ferner die Unlöslichkeit des Rückstandes der zur Trockene eingedampften alkoh. Lsg.; die Lsgg. beider Körper fällen sich gegenseitig. Das normale Alizarat zeigt ein breites Absorptionsband von λ 460 bis λ 590, keine Trübung im Violett und Rot, das Alizarat aus kolloidalem Aluminiumhydroxyd zeigt kontinuierliche Auslöschung bis λ 580, das Violett ist vollkommen gelöscht. Während die mit kolloidalem Aluminiumhydroxyd dargestellte Lsg. sich bei der Dialyse tagelang unverändert hält, gerinnt das normale Alizarat unter Abdiffusion von Ammoniumsulfat zu einem irreversiblen, roten Gel.

Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Purpurin, auch *Nitroalizarin (Alizarinorange)* u. *Anthracenbraun* liefern wie Alizarin mit kolloidalem Aluminiumhydroxyd leicht kolloidale Verbb. Bei den normalen Aluminiumverbb. dieser Oxyanthrachinone (dargestellt nach LIECHTI u. SUIDA) zeigen sich dieselben Analogien wie oben. Die entsprechenden Lsgg. fällen sich gegenseitig aus. Die spektroskopischen Eigenschaften der normalen und der mit kolloidalem Aluminiumhydroxyd dargestellten Alizarate der obigen Farbstoffe sind tabellarisch zusammengestellt. — Die mit kolloidalem Aluminiumhydroxyd erhältlichen Alizaratlsgg. sind viel beständiger als die der normalen Alizarate, die nach ca. 5 Wochen schon vollständig ausgeflockt sind.

Die durch Erwärmen von Alizarin mit einer Lsg. von normalem Aluminiumacetat erhältliche Lsg. ist spektroskopisch fast identisch mit der mittels kolloidalem Aluminiumhydroxyd entstehenden. Die durch Versetzen einer Lsg. des normalen Acetats mit der entsprechenden Menge Na_2CO_3 erhaltene Lsg. des basischen Acetats $\text{Al}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4$ vermag Alizarin nicht zu lösen; entfernt man jedoch das Natriumacetat durch Dialyse, so sind in der vorher micellenfreien Lsg. große Mengen von Submikronen nachzuweisen, und Alizarin wird auch in der Kälte glatt gel. Eine vergleichende Unters. der gebräuchlichsten Tonerdebeizen ergab, daß nur die verschiedenen Acetate beim Erwärmen mit Alizarin zur B. von Alizaraten befähigt sind, während allen Salzen, die einen Schwefelsäurerest enthalten, unbeschadet, ob

sie eine Hydroxylgruppe, einen Essigsäurerest oder beide zugleich enthalten, diese Eigenschaft fehlt. Bei den Acetaten gehen mit zunehmender Basizität die Alizarate von der I. Form in die unl. über. — Außer den Acetaten vermögen auch das Aluminiumrhodanid und das ricinusölsäure Al, die beide kolloidale Lsgg., bezw. Emulsionen geben, Alizarin unter B. von Alizaraten zu lösen.

Der innige Zusammenhang der B. von Alizaraten mit dem kolloidalen Zustand der betreffenden Tonerdeverb. geht aus dem Verhalten der letzteren bei der Dialyse hervor. Untersucht wurde die Dialyse von $Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_2(C_2H_3O_2)_2$, $Al_2(SO_4)(C_2H_3O_2)_4$, $Al_2(SO_4)(C_2H_3O_2)_2(OH)_2$, $Al_2(C_2H_3O_2)_6$, $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2$, $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$ in der Kälte, beim normalen Acetat auch in der Siedehitze. Alle Acetate diffundieren nicht durch die halbdurchlässige Membran und dokumentieren schon damit ihren kolloidalen Zustand; alle diese Acetate geben auch nach Entfernung der Essigsäure, bezw. des Natriumacetats mit Alizarin schon in der Kälte klare rote Lsgg., und der Hülseninhalt zeigt durchweg große Mengen von Submikronen. Im Gegensatz dazu passieren alle Tonerdebeizen, die einen Schwefelsäurerest im Molekül enthalten, die Membran unverändert und zeigen auch beim Filtrieren des Hülseninhalts nur so kleine Mengen von Submikronen, daß die Entstehung derselben eher geringen Verunreinigungen zuzuschreiben ist. — Bei der Dialyse von normalem *Aluminiumacetat* bei 100° verläuft die Diffusion der Essigsäure viel rascher und vollständiger als bei Zimmer-temp., und das Salz durchläuft nacheinander alle Stadien der Basizität bis zur völligen Eliminierung der Essigsäure. In dem Maße, wie letztere abnimmt, vermehrt sich die Zahl der Submikronen, bis bei der ungefähr der Formel $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_2$ entsprechende Zus. gröbere Aggregate auftreten, u. der Hülseninhalt gallertig erstarrt. Die Stabilität des aus Aluminiumacetat mit Na_2CO_3 erhaltlichen Salzes $Al_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_2$ ist durch den Gehalt der Lsg. an Natriumacetat bedingt. — Die B. des Alizarats aus Aluminiumhydroxydgel wird durch Ggw. von Sulfaten verhindert, während Chloride nicht störend wirken. Vermutlich war das von LIECHT u. SUIDA verwandte Aluminiumhydroxyd nicht völlig frei von Sulfaten. — Die günstige Wrkg. von Sulfaten auf die Haltbarkeit basischer Tonerdebeizen erklärt sich dadurch, daß sie die hydrolytische Spaltung der letzteren verhindern.

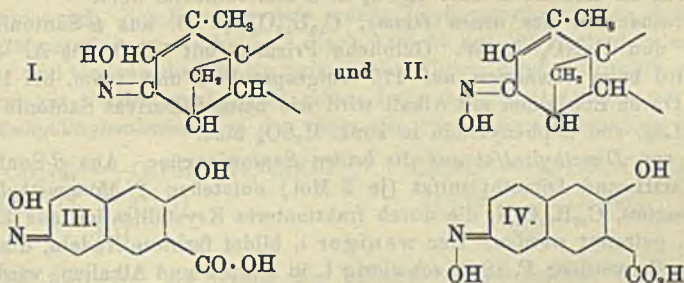
Durch Dialyse einer Lsg. von frisch gefälltem, vollständig ausgewaschenem $Fe_2(OH)_6$ in Eisenchloridlsg. dargestellte, *kolloidale Ferrihydroxydsg.* vermag Alizarin analog im $Al_2(OH)_6$ zu lösen, der Lösungsvorgang verläuft langsamer, die Submikronen des entstehenden Sols weisen kleineren Dispersitätsgrad auf, als die Teilchen der entsprechenden Aluminiumverb. Beim Kochen trübt sich die Lsg. rasch, ebenso die mit Purpurin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin erhaltlichen dunkelbraunen Sole. Gemische gleicher Teile Aluminium- und Eisenhydroxydsol liefern mit Alizarin in der Kälte hellrotbraune Lsgg. gemischter Eisen-Tonerdeverb. — Die grüne, *kolloidale Chromihydroxydsg.* (dargestellt durch mindestens 8-tägige Dialyse einer Lsg. von völlig ausgewaschenem Chromhydroxyd in Chromchlorid in der Wärme) löst Alizarin nur sehr langsam und in großem Überschuß mit braunroter Farbe. Eine Mischung äquivalenter Mengen der 3 Sole, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, gibt mit Alizarin ein tief braunrotes Alizarat. (Färber-Ztg. 23. 489—93. 1/12. 523—28. 15/12. 1912. Traun.) HÖHN.

H. Bierry, *Enzymatische Spaltung der Glucoside und Galaktoside*. In der Erwartung, in den tierischen Verdauungssäften das für die α -Alkylgalaktoside spezifische Enzym, die α -Galaktosidase, aufzufinden, ließ Vf. den Verdauungssaft von *Helix pomatia* und eine Maceration des Darmschleimes vom Hund auf α - u. β -Methylgalaktosid einwirken. Es ergab sich, daß der Saft von *Helix pomatia* die beiden Methyl-d-Galaktoside vollständig spaltet, und zwar das β -Methylgalaktosid etwas

rascher, als die α -Verb. Die Maceration des Hundedarmsaftes hydrolysierte dagegen die Methylgalaktoside nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 265—67. [20/1.*].) DÜSTERBEHN.

Guido Cusmano, *Ein neues Oxim des Santonins*. Mitbearbeitet von C. Rossi. In einer früheren Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 747; C. 1910. II. 388 und Gazz. chim. ital. 42. II. 1; C. 1912. I. 1012) hat Vf. nachgewiesen, daß viele Isonitramine der Terpene beim Erhitzen mit Alkali auf 100° unter Verlust von N_2O , in die entsprechenden Oxime übergehen. Da diese Rk. schon in verd. Lsgg. rasch vor sich geht, so kann es als ausgeschlossen gelten, daß das Alkali noch anderweitig auf das instabile Terpenmolekül einwirkt. Eine Anwendung dieser Rk. auf die beiden *Isonitraminoxime des Santonins* (FRANCESCONI, CUSMANO, Gazz. chim. ital. 39. II. 105; C. 1909. II. 1341) ergab bei der β -Verb. das bereits bekannte Oxim von CANNIZZARO vom F. 216—218°, während aus der α -Verb. ein neues *Santoninoxim* resultierte.

Das Oxim von CANNIZZARO schm. bei 216—218°, ist in kaustischen Alkalien l. und wird aus der alkal. Lsg. durch starke Säuren wieder abgeschieden. Es ist unschmeckbar; durch Hydrolyse wird *Santonin* zurückgebildet. Das neue Oxim schm. bei 230° unter Zers., ist zl. in W., sl. in A., krystallisiert mit $1\frac{1}{2} H_2O$; l. in kaustischen Alkalien. Beim Behandeln der alkal. Lsg. mit der äquivalenten Menge Mineralsäure wird eine Santoninsäure abgeschieden, aus welcher man beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln das ursprüngliche Oxim zurückerhält. Bei der Hydrolyse liefert es Santonin. Legt man dem Santonin die kürzlich von ANGELI und MARINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 159; C. 1907. I. 1333) aufgestellte Formel zugrunde, so ergeben sich für die beiden Oxime die Formeln I. und II.



Eine Verteilung der Formeln auf die beiden Oxime versucht Vf. auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Lsgg. in kaustischen Alkalien gegen Säuren. Werden die Lsgg. der beiden Oxime beiderseits mit Mineralsäure genau neutralisiert, so erhält man bei dem Oxim von CANNIZZARO sofort das Lacton, während bei dem neuen Oxim unter denselben Bedingungen der Lactonring offen bleibt, d. h. man erhält ein Derivat der Santoninsäure. Formuliert man die Oximderivate der offenen Säure (Santoninsäure) in der folgenden Weise (III. und IV.), so läßt sich leicht übersehen, daß bei der Verb. der Formel IV. das benachbarte Hydroxyl eine Anziehung auf die Carboxylgruppe ausüben und diese so an der Schließung des Lactonringes verhindern wird, während dieser hemmende Einfluß bei der Verb. der Formel III. wegfällt, und der Schließung des Lactonringes hier nichts im Wege steht. So kommt Vf. zu dem Schluß, daß dem Oxim von Cannizzaro Formel I., dem neuen Oxim des Vfs. Formel II. zuerteilt werden müsse.

Diese sterische Verschiedenheit ist auch bei den Derivaten der beiden Oxime

anzutreffen, und zwar leiten sich die *Hydroxylamino-* und *Isonitraminoxime der α -Reihe* von dem *neuen Oxim* des Vfs., die entsprechenden Derivate der β -Reihe von dem Oxim von CANNIZZARO ab. Weiter hat Vf. noch nach FRANCESCONI, FERRUCCI (Gazz. chim. ital. **33**. I. 188; C. 1903. II. 44) salpetrige Säure auf das α -Santoninoxim einwirken lassen und ein *Pernitrosoderivat* erhalten und schließlich die Einw. von *Dimethylsulfat* auf die beiden Oxime studiert.

Experimenteller Teil. *Oxim von Cannizzaro, β -Oxim des Santonins.* B. Man löst das β -Isonitraminoxim des Santonins in 1 Mol. normaler wss. NaOH, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die N_2O_3 -Entwicklung nachgelassen hat, und fügt nach dem Erkalten die äquivalente Menge verd. H_2SO_4 hinzu. — Neues Oxim, α -Santoninoxim. B. analog der des β -Oxims; nur muß man zur Abscheidung etwas überschüssige Säure zusetzen und noch einige Zeit erwärmen (in der Mutterlauge bleibt Santonin und $H_2N \cdot OH$ zurück). Perlmutterglänzende Blättchen, bezw. glänzende, harte Nadeln aus A. + W. Zl. in h. W., ll. in A.; schmeckt stark bitter; F. 230° unter Zers., färbt sich bei ca. 180° rötlich. Ll. in Mineralsäuren und verd. Alkali. Wird von Mineralsäuren gespalten. — *Chlorhydrat.* Wasserhaltige Blättchen, verliert beim Aufbewahren im Exsiccator W. und verwandelt sich in transparente Prismen. Wird beim Erwärmen stufenweise zersetzt und schm. bei 168° ; wl. in W. unter Hydrolyse in HCl und das Oxim vom F. 230° , außerdem geht die Hydrolyse weiter, so daß man in der Lsg. auch $H_2N \cdot OH$ und Santonin findet. — *Santoninsäure $C_{12}H_{21}O_4N$.* B. durch Zers. der alkal. Lsg. des Oxims vom F. 230° mit der äquivalenten Menge Mineralsäure. Seideglänzende, rosettenförmige Krystalle mit $3\frac{1}{2}$ Mol. W.; reagiert stark sauer, schm. bei ca. 80° , wird bei weiterem Erwärmen unter Entweichen von W. wieder fest, färbt sich gegen 180° rötlich und schm. schließlich bei 230° unter Zers. Geht auch beim Erwärmen mit verd. Säuren, beim Umkrystallisieren aus 90% ig. A. u. bei langem Aufbewahren im Exsiccator über H_2SO_4 in α -Santoninoxim über.

Pernitrosoderivat des neuen Oxims, $C_{12}H_{18}O_4N_2$. B. aus α -Santoninoxim in Essigsäure und $NaNO_2$ in W. Gelbliche Prismen mit $1H_2O$ aus A. Schmeckt bitter. Wird beim Erwärmen auf 175° rotgesprenkelt und schm. bei 197° unter Gasentw. Durch Erwärmen mit Alkali wird wie beim β -Derivat Santonin gebildet. Färbt die Lsg. von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 blau.

Einw. von Dimethylsulfat auf die beiden Santoninoxime. Aus β -Santoninoxim (1 Mol.) NaOH und Dimethylsulfat (je 2 Mol.) entstehen 2 *Monomethyläther des β -Santoninoxims, $C_{16}H_{23}O_4N$* , die durch fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure und aus A. getrennt werden. Der weniger l. bildet farblose Nadeln, die langsam am Licht gelb werden; F. 184° ; schwierig l. in Säuren und Alkalien, wird aus der alkal. Lsg. durch CO_2 unverändert wieder gefällt, es handelt sich also um einen Carboxylester. Der leichter lösliche bildet lange, dünne Nadeln, F. 196° , leichter l. in A. u. Essigsäure als das Isomere vom F. 184° ; zl. in verd. Säure. — *Methyläther des neuen Oxims, $C_{16}H_{23}O_4N$* , prismenförmige Krystalle aus A. F. 185° (ist nicht identisch mit dem Äther des Oxims von CANNIZZARO, da ein Gemisch beider bei 160° schm.). Wl. in kaustischen Alkalien und in Säuren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 796—800. 1/12. 1912. Florenz. Allg. Chem. Lab. der höheren Studienanstalt.)

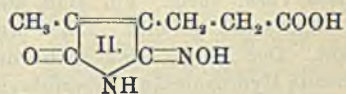
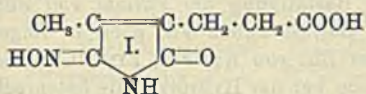
CZENSNY.

L. Marchlewski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. Bemerkung zur Abhandlung von Grabowski und Marchlewski.* Es wird darauf hingewiesen, daß die Synthese des β, β -Methyläthylpyrrols der Vf. die Synthese des Hämopyrrols a von PILOTY bedeutet. Nach den Versuchsergebnissen von FISCHER u. BARTHOLOMAEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1912; Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 6; C. 1912. II. 719. 1287) und CIAMICIAN und SILBER (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 547; Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 45. 1540; C. 1912. II. 234. 235) ist wahrscheinlich, daß die Synthese des *Chlorophylls* in der Pflanze mit der des β, β -Methyläthylpyrrols beginnt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 413—14. 30/11. [18/12.] 1912. Krakau.) FÖRSTER.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. FISCHER, MEYER, Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 339; C. 1912. I. 420.) Für die vom Vf. bei der Eisessigjodwasserstoffreduktion erhaltene Bilirubinsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1579; C. 1912. II. 271) ist die von PILOTY diskutierte Formel (LIEBIGS Ann. 390. 191; C. 1912. II. 716) unwahrscheinlich, erstens, weil es ausgeschlossen erscheint, daß eine alkoh. Hydroxylgruppe der Seitengruppe gegen Jodwasserstoffeisessig beständig ist, zweitens, weil Pyrrole, die durch Kohlenstoffatome verknüpft sind, durch Eisessigjodwasserstoff aufgesprengt werden. Das nach FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1647; C. 1902. I. 1357) dargestellte *Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und 2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* ergab bei Einwirkung von Eisessigjodwasserstoff und Jodphosphonium *2,4-Dimethylpyrrol*. Bei Einwirkung von Eisessigjodwasserstoff auf das von A. v. BAEYER beobachtete Kondensationsprodukt aus Aceton und Pyrrol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2184) wurde dieses nur teilweise zerlegt, beim Erhitzen mit Natriummethylat wird es glatt unter Bildung von *Tetramethylpyrrol* aufgespalten. Beim Erhitzen von Bilirubinsäure mit Natriummethylat wurde kein Phyllopyrrol, sondern ein krystallisierender Körper erhalten, der noch näher untersucht werden soll.

Für die Ansicht, daß im Blutfarbstoff die Pyrrole durch CH_2 -Gruppen in α -Stellung miteinander verknüpft sind, sprechen Verss. von FISCHER u. BARTHOLOMAEUS, bei denen *Derivate alkylierter Pyrrole* erhalten wurden, die nach ihrer B. als *Methylenderivate* aufzufassen sind und bei der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff unter B. eines um eine Methylgruppe reicheren Pyrrols zerfallen. Aus der Methylenverb. des Kryptopyrrols wurde *Phyllopyrrol*, aus der des Trimethylpyrrols *Tetramethylpyrrol* erhalten. Nach Ansicht der Vff. besteht in der Bindung des Blut- und Gallenfarbstoffs ein prinzipieller Unterschied. *Bilirubin* ergibt, nach Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lsg., bei der Oxydation mit salpetriger Säure *Methyläthylmaleinimid* u. das *Oxim* der *Phonopyrrolcarbonsäure* (I. oder II.).

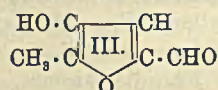
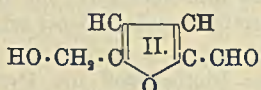
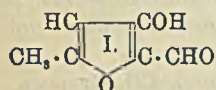


Durch das Auftreten des Oxims der Phonopyrrolcarbonsäure wird die Existenz eines dritten Pyrrolringes im Bilirubin wahrscheinlich, da die isomere Phonopyrrolcarbonsäure aus Bilirubin bei Behandlung mit HNO_2 ein von ihm verschiedenes Oxim gibt. Bei Oxydation von Bilirubinsäure mit HNO_2 wurde neben *Methyläthylmaleinimid* ein Gemisch von *Oximen*, wahrscheinlich von Phonopyrrolcarbonsäure und Methyläthylmaleinimid erhalten.

Die Ausbeute an Hemibilirubin nach der Darstellungsmethode der Vff. wurde auf 62% gesteigert. Bei der Reduktion geben *Hemibilirubin*, *Körper II.* und *Bilirubin* die gleichen Spaltprod.; bei der Oxydation verhalten sich Körper II. und Hemibilirubin gleich, beim Bilirubin tritt an Stelle des Methyläthylmaleinimids eine andere Substanz in beträchtlicher Menge auf. Nach diesen Ergebnissen ist Hemibilirubin als einfaches Reduktionsprod. des Bilirubins anzusehen. Ein Gemisch von Hemibilirubin u. Phonopyrrolcarbonsäure konnte nach der Bicarbonatmethode glatt getrennt werden, womit ein deutlicher Aciditätsunterschied zwischen beiden Verb. festgestellt ist.

Beim Benetzen der Fingerhaut mit Phonopyrrolcarbonsäure entsteht nach kurzer Zeit Dunkelfärbung, ähnlich der Braunfärbung durch Nußschalen. Analog ergibt der alkoh. Extrakt von *Nüssen, unreifen Kastanien, Birnenkernen und anderen Pflanzenprodukten* intensive Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd mit dem typischen Spektrum. (Ztschr. f. physiol. Ch. **82**. 391—405. 30/11. [21/10.] 1911. München. II. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

F. Angelico und A. Coppola, *Über Oxymethylfurfurol*. (Mitbearbeitet von A. Spanò.) Der von DÜLL und KIERMAYER durch Einw. von Oxalsäure auf Saccharose bei 3 Atmosphären Druck im Autoklaven erhaltene Körper (Chem.-Ztg. **19**. 1004; C. **95**. II. 214) ist ein Oxymethylfurfurol. Durch das Auftreten dieses Körpers ist auch die PETTENKOFERSche Rk. (Saccharose, H_2SO_4 u. Biliarsäure), sowie die von SELIVANOW (Fructose, Resorcin und HCl) bedingt. Daher muß man auch unter den beiden Reaktionen auf Sesamöl, die von BAUDOIN (Öl, HCl und Saccharose) von der von VILLAVECCHIA und FABRIS (Öl, HCl u. Furfurol) scharf unterscheiden, weil die zweite durch das Furfurol bedingt ist, während die erste ebenfalls durch die Entstehung des DÜLL-KIERMAYERSchen Oxymethylfurfurols hervorgerufen wird. Dieselbe Verb. ist auch der Träger der Rk. bei der FRANCschen Rk. auf Attractylin aus *Attractylis gummifera*. Die KIERMAYERSche Formel (I.)

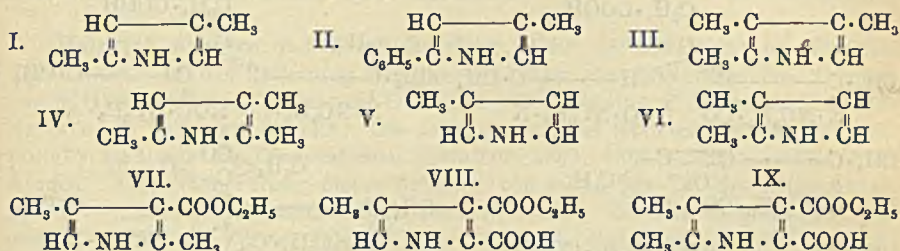


für diesen Körper (Chem.-Ztg. **19**. 1004; C. **95**. II. 214) wurde in der Folge von FENTON u. GOSTLING (Journ. Chem. Soc. London **75**. 423; C. **99**. I. 1162) modifiziert (II.) und letztere von BLANKSMA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2355; C. **1910**. II. 1248) bestätigt. Außer diesen beiden Formeln ist nach Vff. theoretisch noch eine dritte möglich (III.). Von diesen drei Formeln enthalten zwei (I. u. III.) die Atomgruppierung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ —, müssen also befähigt sein, die bekannte *Jodoformreaktion* zu geben, während die eine (II.) dazu nicht mehr imstande ist. Da nun die KIERMAYERSche Verb. die Jodoformrk. nicht gab, blieb nur noch Formel II. für diese Verb. übrig. Vff. sind also zur Bestätigung der Formel von FENTON, bezw. BLANKSMA gelangt. Einen weiteren Beweis haben Vff. noch in folgendem erbracht. Der Aldehyd läßt sich mittels der Rk. von ANGELI, RIMINI in die entsprechende Hydroxamsäure überführen, welche bei der Hydrolyse die entsprechende Carbonsäure, *Oxymethylbrenzschleimsäure*, liefert. Wird diese mit HNO_3 (D. 1,30) oxydiert, so erhält man *Dehydroschleimsäure*, identisch mit der von BLANKSMA dargestellten. Sowohl bei dem Aldehyd, wie bei der daraus hergestellten Hydroxamsäure blieb die Jodoformrk. aus.

Experimenteller Teil. *Oxymethylfurfurol*. B. nach KIERMAYER durch 3-stdg. Erhitzen einer 30% ig. Lsg. von Saccharose mit 0,3% Oxalsäure im Autoklaven bei 3 Atmosphären Druck, Kp._{16–20} 170°. — *α-Oxymethylfuranhydroxamsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$. B. nach ANGELI, RIMINI aus Oxymethylfurfurol in A., $\frac{2}{1}$ -n. Kalilauge u. PILOTYScher S. Man isoliert durch das Cu-Salz u. zers. dieses durch H_2S . Glänzende, rosafarbene, sich fettig anfühlende Schuppen aus A., F. 139°. Gibt intensive Hydroxamsäurerk. Geht durch ca. 1-stdg. Erwärmen mit 25% ig. H_2SO_4 in die entsprechende Carbonsäure, *Oxymethylbrenzschleimsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, über, F. 165°. — *Dehydroschleimsäure*. B. durch Oxydation von Oxymethylbrenzschleimsäure mit HNO_3 (D. 1,20). F. über 300°. Sowohl der Aldehyd, wie die entsprechende Hydroxamsäure geben keine Jodoformrk. (Gazz. chim. ital. **42**. II. 583—89. 14/12. [16/7.] 1912. Palermo.) CZENSNY.

O. Piloty und P. Hirsch, *Pyrrrolsynthesen aus Aminoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern*. Die KNORRSche Synthese von Pyrrolderivaten aus nascierenden Aminoketonen u. β -Ketonsäureestern in essigsaurer Lsg. versagt sowohl bei komplizierten Ketonsäureestern als auch bei Ketonen. Die Vff. haben nun gefunden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 489; C. 1910. I. 1147), daß in einer Reihe von Fällen, in denen die KNORRSche Methode versagt, die Rk. in alkal. Lsg. gelingt, und daß diese Modifikation auch in den anderen Fällen vorteilhaft angewendet werden kann. Pyrrole mit längeren Seitenketten in β -Stellung konnten auch auf diese Weise nicht erhalten werden.

I. Pyrrole aus Aminoketonen u. Ketonen. α, β' -Dimethylpyrrol, C_6H_9N (I.). Aus Aminoacetonhydrochlorid, Aceton u. Natronlauge. — α -Phenyl- β' -methylpyrrol, $C_{11}H_{11}N$ (II.). Aus Aminoaceton u. Acetophenon. Weiße Krystalle aus verd. A.,



F. 152°, sl. in Ä., ll. in A., wl. in W. — α, β, β' -Trimethylpyrrol, $C_7H_{11}N$ (III.). Aus Aminoaceton und Methyläthylketon. Farbloses Öl, Kp_{10} 71–72,5°. Erstarrt in Eis. — Pikrat, $C_{13}H_{14}O_7N_4$. Gelbe, prismatische Blättchen aus A., F. 140° unter Zers. Das Trimethylpyrrol gibt mit Diazobenzolchlorid einen Azofarbstoff. Gelbe, beiderseits zugespitzte Prismen aus verd. A. + HCl, F. 165–166°. — α -Äthyl- β, β' -dimethylpyrrol. Aus Aminoaceton u. Diäthylketon. Farbloses Öl, Kp_{10} 77–78°. — Pikrat, $C_{14}H_{18}O_7N_4$. Hellgelbe Prismen aus A., F. 122,5°. — α, β, α' -Trimethylpyrrol, $C_7H_{11}N$ (IV.). Aus β -Keto- γ -aminobutan und Aceton, Kp_{16} 75,5–76,5°. — $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetramethylpyrrol. Aus Aminobutanon und Methyläthylketon. — Pikrat, $C_{14}H_{18}O_7N_4$. Unregelmäßige, dunkelgelbe Prismen aus A., F. 125–126°.

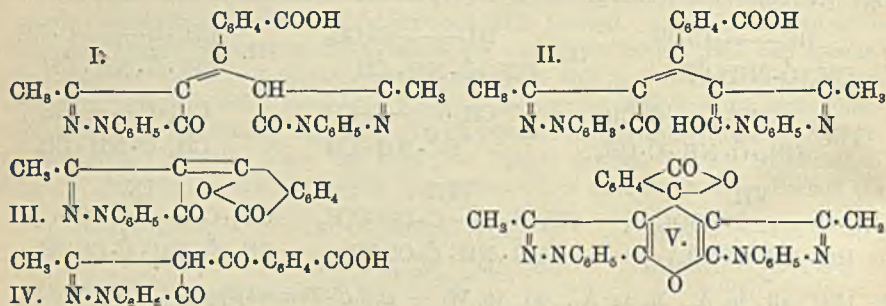
II. Pyrrolderivate aus Aminoketonen u. Ketonsäureestern. α, β' -Dimethylpyrrol- β -carbonsäureester, $C_9H_{13}O_2N$ (VII.). Aus Acetessigester und Aminoaceton. Krystalle aus PAe., F. 75–76°. — β -Methyl- α', β' -dicarbonestersäure, $C_9H_{11}O_4N$ (VIII.). Aus Oxalessigester u. Aminoaceton. Farblose, monokline Prismen aus A., F. 196°. Liefert bei der Verseifung β -Methylpyrrolmonocarbonensäure, $C_8H_9O_2N$. Fast farblose Flocken aus Ä., F. 149°, zll. in W., sl. in A. und Ä. Liefert beim Erhitzen β -Methylpyrrol, C_5H_7N (V.). Indolartig riechendes Öl, Kp_{11} 45°. Gibt mit Sublimat einen amorphen, weißen Nd. — α, β -Dimethylpyrrol- α', β' -dicarbonestersäure, $C_{10}H_{13}O_4N$ (IX.). Aus Oxalessigester und Aminobutanon. Weiße Prismen aus A., F. 201° unter Zers., wl. in W. u. Ä. Liefert bei der Verseifung α, β -Dimethylpyrrolcarbonensäure, $C_7H_9O_2N$. Schwach rosarote Flocken aus Ä. + PAe., F. 188°. Gibt beim Erhitzen α, β -Dimethylpyrrol, C_6H_9N (VI.). Farbloses Öl, Kp_{11} 62°. — Pikrat, $C_{18}H_{21}O_7N_5$. Verfilzte, hellgelbe Nadeln aus A., F. 146,5°. (LIEBIGS Ann. 395. 63–74. 16/1. 1913 [18/11. 1912]. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

POSNER.

August Darapsky, *Zur Konstitution der Pyrazolincarbonensäuren*. Der Vf. polemisiert gegen BÜLOW (S. 428) u. kommt zu dem Schluß, daß die BUCHNERSche Anschauung über die Konstitution der Pyrazolincarbonensäuren aufrecht zu erhalten

ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 218—25. 8/2. [7/1.] Cöln. Chem. Inst. d. städt. Handelshochschule.) SCHMIDT.

G. Schultz und G. Rohde, *Über Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 und Phthalsäureanhydrid*. Aus Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäureanhydrid entsteht bei 120° eine gelbe Verb., die sich aus Essigester oder Aceton unverändert umkrystallisieren läßt, die aber beim Umkrystallisieren aus einem anderen Lösungsmittel in eine rote, schon von KNORR beobachtete Verb. übergeht. Es zeigte sich, daß der rote Körper aus dem gelben unter Abspaltung von Phthalsäure entsteht, und daß der gelbe Körper durch Erhitzen mit Phthalsäure in Aceton oder Essigester regeneriert werden kann. Rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ (I. oder II.). Durch Zusammenschmelzen von Phenylmethylpyrazolon und Phthalsäure-



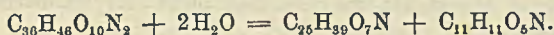
anhydrid bei 120° und wiederholtes Auskochen des Prod. mit W. Drusig ver-wachsene dunkelrote Prismen und lanzettförmige Blätter aus A. F. 208—209°. Methylalkoholhaltige Prismen aus Methylalkohol. Schm. zuerst bei 165° und dann bei 208—209° zum zweiten Male. Schiefwinklige feurigrote chloroformhaltige Pri-smen aus Chlf., die an der Luft verwittern und Goldglanz annehmen. Orangerot I. in Alkalien und Carbonaten; l. in konz. Salz- und Schwefelsäure; unl. in verd. SS. — $C_{28}H_{20}O_4N_4Ag_2$. Roter Nd. — *Methylester* $C_{29}H_{24}O_4N_4$. Aus der roten Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ durch Veresterung. Orange gelbe Tafeln oder Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus A. F. 178—179°. Orangerot I. in Alkalien u. Carbonaten. — $C_{29}H_{23}O_4N_4Ag$. Roter Nd. Die Rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ spaltet sich beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Nitrobenzol) in Phenylmethylpyrazolon und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon wieder die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ und eine Verb. $C_{18}H_{12}O_3N_2$ (*Phenylmethylpyrazolonphthalid*) (III.). Rote Nadelchen aus Eg., Chlf. oder Bzl. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 212—219°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Phenylmethylpyrazolonphthalid u. beim Zusammenschmelzen mit Phenylmethylpyrazolon die rote Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$. — Verb. $C_{28}H_{20}O_3N_4$ (V.?). Aus der roten Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$ durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Farblose Nadelchen aus Pyridin. F. 261°; unl. in W., wl. in A. und Ä., sl. in Chlf. Indifferent gegen wss. Alkalien. Orangerot I. in sd. alkoh. Kali unter Rückbildung der roten Verb. $C_{28}H_{23}O_4N_4$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 119—42. 4/1. München. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

D. B. Dott, *Mitteilung über Morphin-Narcotinmekonat*. B. durch Zusammen-geben äquimolekularer alkoh. Lsg. von Morphin, Narcotin u. Mekonsäure u. Füllen mit Ä. Das Prod. ist l. in k. W. und entspricht der Zus. $C_{17}H_{19}NO_5 \cdot C_{22}H_{23}NO_7 \cdot$

$C_7H_4O_7 \cdot 4H_2O$. Mischt man die Ingredienzien trocken, so erhält man kein in W. l. Prod. Die Mekonsäure des Salzes kann durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein), der Gehalt an Morphin durch Titration in Ggw. von Cochenille bestimmt werden. Beim Erhitzen über 100° wird aus der Mekonsäure CO_2 abgespalten. Die Analyse des Salzes ergab, daß die Zus. nicht genau der Formel entspricht, sondern daß der Morphingehalt auf Kosten des Narcotins etwas überwiegt. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 99. 25/1.) GRIMME.

D. B. Dott, *Mitteilung über den Schmelzpunkt von Äthylmorphin*. Der F. von Äthylmorphin u. seinem Hydrochlorat schwankt sehr mit dem Grade der Reinheit und der Trocknung. Das bei 120 — 125° getrocknete Hydrochlorat schm. erst über 170° . (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 99. 25/1.) GRIMME.

Heinrich Schulze und Erich Bierling, *Über die Alkaloide von Aconitum Lycoctonum*. In der Einleitung berichten Vff. über die Ergebnisse der Arbeiten von F. HÜBSCHMANN, FLÜCKIGER, DRAGENDORFF u. SPOHN, F. EINBERG, E. DOHRMANN u. E. VAN DER BELLEN. Die Arbeiten der drei letzteren Schüler DRAGENDORFFS sind nur als Dissertationen (DORPAT, 1887, 1888 u. 1890) veröffentlicht worden. Eine Nachprüfung dieser Arbeiten von seiten der Vff. hat folgendes ergeben. — Das im wesentlichen nach DRAGENDORFFS Methode dargestellte *Lycocotin* besitzt die Formel $C_{38}H_{46}N_7O_{10}$, die durch eine Best. des Mol.-Gew. in Naphthalinslg. gestützt wurde. Das *Lycocotin* ist nur schwach basisch u. kann selbst in Ggw. von Jodeosin nicht titriert werden. Das *Myocotin*, dessen von DRAGENDORFF angegebene Darstellungsweise wesentlich abgeändert wurde, erwies sich als Dimeres des *Lycocotins*, ($C_{38}H_{46}O_{10}N_2$); es ist gleichfalls eine schwache Base. Die Spaltungen des *Myocotins* liefern qualitativ dieselben Resultate, wie diejenigen des *Lycocotins*. Die Hydrolyse des *Lycocotins* durch W. bei höherer Temp. verlief in wenig glatter Weise u. lieferte neben etwas *Lycocotin*-Dragendorff Bernsteinsäure. Die β -*Resorcylsäure* DRAGENDORFFS ist also stark verunreinigte Bernsteinsäure gewesen. Bei der Verseifung des *Lycocotins* mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge entstanden *Lycocotin*, $C_{25}H_{41}O_8N$, wasserfrei $C_{25}H_{39}O_7N$, u. *Lycocotinsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$, im Sinne der Gleichung:



Das *Lycocotin*, $C_{25}H_{41}O_8N$, weiße Nadeln, F. 131 — 133° , verliert beim Erhitzen auf 100° unter vermindertem Druck 1 Mol. H_2O , enthält 4 Methoxygruppen, 1 Methylimidgruppe u. mindestens 2 OH-Gruppen, ist eine starke, tertiäre Base, welche ein gut charakterisiertes Jodmethylat liefert, deren wss. Lsg. Phenolphthalein rötet, u. in Ggw. von Jodeosin oder Methylrot scharf titriert werden kann. Durch NH_3 wird das *Lycocotin* aus seinen Salzsgg. erst nach längerer Zeit unvollständig in krystallinischer Form gefällt; andererseits gelingt es, das *Lycocotin* durch längeres Erhitzen mit einer NH_4Cl -Lsg. vollständig in das salzsaure Salz überzuführen. Die *Lycocotinsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$, ist zweibasisch; sie wird durch sd. HCl im Sinne der Gleichung: $C_{11}H_{11}O_5N + H_2O = C_7H_7O_3N + C_4H_8O_4$, in Anthranilsäure u. Bernsteinsäure gespalten. Der *Lycocotinsäure* kommt demnach die Konstitution einer *Succinanyl-o-carbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, zu. *Myocotin* lieferte bei der Spaltung durch Natronlauge ebenfalls *Lycocotin* u. *Lycocotinsäure*. Bei wochenlanger Einw. von 10% ig. HCl auf *Lycocotin* u. *Myocotin* entsteht in einer Ausbeute von ca. 50% das gleiche Alkaloid, $C_{32}H_{44}O_8N_2$, welches in geringer Menge beim Erhitzen des *Lycocotins* mit W. auf höhere Temp. erhalten worden war und offenbar mit dem *Lycocotin* von DRAGENDORFF identisch ist, neben Bernsteinsäure: $C_{38}H_{46}O_{10}N_2 + 2H_2O = C_{32}H_{44}O_8N_2 + C_4H_8O_4$. Dieses

swl. Alkaloid, dessen alkoh. u. äth. Lsgg. intensiv blauviolett fluorescieren, enthält 4 Methoxylgruppen u. eine Methylimidgruppe u. zerfällt bei der Einw. von Natronlauge in *Lycotoxin* u. Anthranilsäure: $C_{32}H_{44}O_8N_2 + H_2O = C_{25}H_{39}O_7N + C_7H_7O_2N$. Das Alkaloid $C_{32}H_{44}O_8N_2$ ist demnach als *Anthranoyllycotoxin* zu bezeichnen. — Im Anschluß hieran unterziehen Vf. die Beziehungen der Alkaloide von *Aconitum Lycotoxinum* zu denen der übrigen Aconitarten einer Betrachtung.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der Rohbasen perkoliert man die grob gepulverte Wurzel mit 94,5%ig. A., dampft das Perkolat im Vakuum in geeigneter Weise zum dünnen Extrakt ein, läßt dasselbe etwa 14 Tage zur Abscheidung der Saccharose stehen, filtriert letztere ab, dampft das Filtrat zum dicken Extrakt ein, verdampft den Rückstand in der dreifachen Menge W., entfernt die Hauptmenge des Fettes durch Filtration u. den Rest durch dreimaliges Ausschütteln der schwach sauer reagierenden Fl. mit Ä. Die mit Ä. gesättigte Fl. macht man mit Soda alkal., schüttelt sofort dreimal mit dem doppelten Volumen Ä. aus u. erschöpft die Fl. noch 10 Stdn. im HAGEMANNschen App. mit Ä. Der Rückstand des äth. Aufzuges ist das rohe *Lycaconitin*. Ausbeute bis zu 2,5%. Die mit Ä. erschöpfte Fl. befreit man durch einen Luftstrom vom Ä., schüttelt sie mit Chlf. aus, destilliert das Lösungsmittel ab, trocknet den Rückstand, mischt ihn mit der gleichen Menge Sand, extrahiert das Gemisch im Soxhletapp. mit absol. Ä., bis dieser fast nichts mehr aufnimmt, d. h. bis alles *Lycaconitin* entfernt ist, entzieht dem Gemisch sodann die anderen Alkaloide durch Chlf., verdampft das Lösungsmittel u. trocknet den Rückstand. Letzteren löst man in der neunfachen Menge 3%ig. HCl, versetzt die Lsg. allmählich mit 3%ig. KCNS-Lsg., bis ein neuer Zusatz keine Trübung mehr hervorruft, filtriert die Rhodanfällung ab, macht das Filtrat mit Soda alkal. u. extrahiert es von neuem mit Chlf. Der Chloroformauszug hinterläßt beim Verdunsten des Lösungsmittels das rohe *Myoconin*. Ausbeute 75 g aus 8 kg Wurzel. — *Lycaconitin*, $C_{36}H_{46}O_{10}N_2$, fast weißes, amorphes Pulver, zll. in Ä., ll. in A. u. Chlf., zwl. in Bzl., unl. in W. u. PAe., $[\alpha]_D^{20} = +42,47^\circ$ (in 99%ig. A., c = 9,30). Die äth. Lsg. der Base u. die Lsgg. ihrer Salze fluorescieren nicht. Krystallisierte Salze u. Derivate konnten nicht erhalten werden. — *Myoconin*, $(C_{36}H_{46}O_{10}N_2)_2$, fast weißes, amorphes Pulver, l. in k. W. zu ca. 1%, ll. in A. u. Chlf., swl. in Ä. u. Bzl., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = +44,79^\circ$ (in 99%ig. A., c = 10,27). Die alkoh. Lsg. fluoresciert schwach blauviolett, die wss. Lsg. nicht. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden.

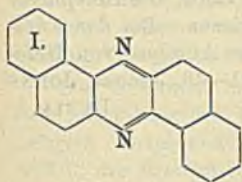
Lycotoxin, $C_{32}H_{44}O_8N_2$, farblose Nadelchen aus verd. A., beginnt bei 120° zu sintern, wird bei 127° durchscheinend, schm. bei $131-133^\circ$, zers. sich bei 137° unter Gasentw., ll. in A. und Chlf., zl. in Bzl., swl. in Ä. und W., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = +49,64^\circ$ (2,4045 g gel. in 19,6283 ccm absol. A.). Durch Trocknen bei 100° unter 40 mm Druck verliert das *Lycotoxin* 1 Mol. W. u. geht dabei in eine amorphe, glasige M. von der Zus. $C_{25}H_{39}O_7N$ über, die beim Befeuchten mit W. oder beim Zutritt von Wasserdampf sofort wieder krystallinisch wird. $C_{25}H_{39}O_7N \cdot HCl + 1$ aq., derbe, schiefe, farblose Prismen aus A. u. Ä., die an der Luft etwas trübe werden, F. 75° unscharf unter Aufschäumen, sl. in W. $C_{25}H_{39}O_7N \cdot HBr + 2$ aq., derbe Prismen, F. des lufttrocknen Salzes $88-89^\circ$. $C_{25}H_{39}O_7N \cdot HClO_4 + 1,5$ aq., derbe Prismen, F. $68-69^\circ$ unter Aufschäumen, ll. in W. Jodmethylat, $C_{25}H_{39}O_7N \cdot CH_3J$, schwach gelb gefärbte Nadeln aus A. + Ä., F. 178° unter Aufschäumen, enthält wechselnde Mengen von Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Das Chlormethylat ist sirupös. $C_{25}H_{39}O_7N \cdot CH_3 \cdot HAuCl_4$, kleine, derbe, gelbe Prismen, zwl. in Wasser. Das Pt-Salz ist in W. ll.

Lycotoxinsäure, $C_{11}H_{11}O_5N$, hellbräunliche Nadelchen oder Blättchen, F. 179 bis 180° bei langsamen Erhitzen, zers. sich etwas oberhalb des F. unter Gasentw., swl. in k. W. und Ä., zll. in A. Die alkoh. Lsg. fluoresciert schwach blauviolett,

die äth. weniger, die wss. kaum. Das neutrale Na-Salz ist in A. swl. — *Anthranoyllycoctonin*, $C_{82}H_{44}O_8N_2$, hellbräunliche, glänzende Blättchen aus A., F. 154 bis 155°, swl. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf., fast unl. in W. u. PAe. Die Salze krystallisieren schlecht; nur das Perchlorat, $C_{82}H_{44}O_8N_2 \cdot 2HClO_4$, lange, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln aus A. u. Ä., beginnt sich bei 185° zu zers., zll. in A. u. w. W., unl. in Ä., wurde in krystallinischer Form erhalten.

Nach Unters. von H. HILDEBRANDT, Halle, zeigen Lycaconitin, Myoctonin, Anthranoyllycoctonin u. Lycoctonin, in Mengen von je 1–2 mg in Lsg. beim Frosch injiziert, keinerlei Wrkg. In Dosen von 0,01 g erweist sich Lycaconitin als am wirksamsten. — Den Schluß der Abhandlung bildet eine tabellarische Zusammenstellung der Fällungs- u. Farbrkk. der 4 Alkaloide. (Arch. der Pharm. 251. 8–49. 25/1. Halle, Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Fritz Reitzenstein und Franz Andre, *Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α,β -Naphthazins*. Wie die Vf. gefunden haben, entsteht *asymm. α,β -Naphthazin* von der Konstitution I. aus β -Naphthylamin und Schwefelchlorür in



Pyridinlsg. Hier macht aber die Reinigung des Prod. von dem nebenher entstehenden freien Schwefel Schwierigkeiten. Bequem erhält man aber die gleiche Verb. aus β -Naphthylamin und Sulfurylchlorid. Letzteres wirkt auch auf α -Naphthylamin in ähnlicher Weise, doch konnte das Reaktionsprod. noch nicht endgültig aufgeklärt werden. — β -Acetnaphthalid liefert mit Sulfurylchlorid in fast theoretischer Ausbeute α -Chlor- β -acetnaphthalid.

Das vorher genannte *asymm. α,β -Naphthazin* entsteht auch aus β -Naphthylamin durch Oxydation mit Magnesiumsuperoxyd oder Bariumsuperoxyd. Die Einw. von Sulfurylchlorid auf *Benzidin* führte zu noch nicht aufgeklärten chlorhaltigen Prodd. Dagegen scheint die Sublimation von *Benzidin* mit Bariumsuperoxyd ein azinartiges Prod. zu liefern.

Experimentelles. *Asymm. α,β -Naphthazin*, $C_{20}H_{12}N_2$ (I.). B. aus β -Naphthylamin und Chlorschwefel in Pyridin. Darst. aus β -Naphthylamin u. Sulfurylchlorid in Pyridin unter guter Kühlung. Grünstichig gelbe Krystalle aus Nitrobenzol oder Benzoesäureester. F. 281°. Sublimiert; swl. in A. und Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer, in Eg. mit dunkelroter Farbe u. grüner Fluorescenz; l. in w. konz. Salzsäure mit roter Farbe; durch W. wieder gefällt. — α -Chlor- β -acetnaphthalid, $C_{12}H_{10}ONCl$. Aus β -Acetnaphthalid und Sulfurylchlorid in Pyridin. Krystalle aus Bzl. F. 147,5°. — *Dinitro-as. α,β -Naphthazin*, $C_{20}H_{10}O_4N_4$ (DRP. 166 363). Aus *asymm. α,β -Naphthazin* und Salpeterschwefelsäure. Hellgelber Nd. aus Methylalkohol oder Eg. + W. F. 330–332°. Liefert bei der Reduktion *Naphtheurhodin* (*Diaminodinaphthazin*), $C_{20}H_{14}N_4$ (DRP. 166 363). Dunkelroter Nd. — *Asymm. α,β -Naphthazin* entsteht auch aus β - oder α -Naphthylamin mit Magnesiumsuperoxyd oder Bariumsuperoxyd und aus β -Acetnaphthalid durch Sublimation über Calciumoxyd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 97–118. 4/1. Würzburg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

T. Brailsford Robertson, *Über die Brechungsindices von Lösungen gewisser Proteine. VIII. Globin*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 11. 307; C. 1912. II. 129.) Es wurde die Brechkraft 1- u. 2%iger Lsgg. von *Globin* (aus Blutkörperchen vom Ochsen dargestellt) in $\frac{1}{10}$ -n. KOH und in $\frac{1}{10}$ -n. HCl bestimmt. Als Wert von α (Änderung des Brechungsindex des Lösungsmittels, bedingt durch Einführung von 1% des Eiweißkörpers) ergab sich 0,00169. (Journ. of Biol. Chem. 13. 455–62. Januar. University of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Darstellung und Eigenschaften eines zusammengesetzten Proteins: des Globincaseinats*. Durch Vermischen einer Lsg. von Casein in verd. Alkali mit einer Lsg. von überschüssigem Globin, ebenfalls in verd. Alkali, erhält man einen braunen Nd., der nach dem Trocknen ein bräunlichgraues Pulver darstellt. Die Verb. enthält 0,3% P, enthält demnach ca. 34,5% Casein, stellt offenbar eine Verb. von Casein mit Globin dar und soll *Globincaseinat* genannt werden. Sie ist ll. in verd. SS. und in verd. Alkalien, unl. in W.; wird eine Lsg. in verd. Essigsäure 2—3 Minuten gekocht, so erfolgt Zers. unter Rückbildung von Casein und Globin. Die durch Lsg. von 1% Globincaseinat in $\frac{1}{10}$ -n. KOH bedingte Änderung des Brechungsindex der Lsg. beträgt 0,00162. (Journ. of Biol. Chem. 13. 499—506. Januar. University of California.) HENLE.

Samuel Amberg und **Walter Jones**, *Die Einwirkung von Hefe auf Hefenucleinsäure*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 10. 81; C. 1911. II. 1039.) Während Thymusnucleinsäure durch Hefe nicht angegriffen wird, wird *Hefenucleinsäure* durch Hefepreparate vollständig zers. Als Prodd. der Einw. von Preßhefe auf Hefenucleinsäure wurden Adenin und Guanin, als Prodd. der Einw. von Hefepulver auf Hefenucleinsäure wurden Adenin und Guanosin nachgewiesen. Bei der Autolyse von Preßhefe resultierten Adenin und Xanthin, bei der Autolyse von Hefepulver Adenin und Guanin. (Journ. of Biol. Chem. 13. 441—46. Januar. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Physiologische Chemie.

C. Thomae, *Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile*. Die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 247; C. 1911. II. 970) aus Äpfelschalen mit Sodalsg. und Ä. erhaltene Prod. war nicht einheitlich, sondern bestand aus Schalenwachs u. einer hochschm. Verb. Außerdem hat Vf. Äpfelschalen mit trockenem Ä. extrahiert u. im Vakuum destilliert u. hierbei verschiedene nicht näher untersuchte Prodd. erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 142—44. 4/1. 1913. [Dez. 1912.] Gießen.) POSNER.

C. Thomae, *Zur Kenntnis der Pflanzenfette*. Das Fett, bzw. Wachs verschiedener Pflanzenteile läßt sich durch Vakuumdestillation gewinnen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 144. 4/1. 1913. [Dez. 1912.] Gießen.) POSNER.

F. Schröder, *Beitrag zur Kenntnis der ölhaltigen Samen von Ximenia americana L.* Diese Pflanze gehört zur Familie der Oleaceen. Vf. beschreibt die äußere Beschaffenheit der Ximeniasamen, die 2,99% W., 66,07% Fett, 15,25% Eiweißstoffe, 3,04% Rohfaser, 2,19% Mineralstoffe und 10,46% N-freie Extraktstoffe enthalten. Die Samenkerne der Ximenia sind hinsichtlich des Ölgehaltes den industriell verwerteten öereichsten pflanzlichen Rohstoffen überlegen, mit Ausnahme denen der Fruchtschalen der Kokospalme. Beim Erhitzen der Samenkerne auf 100° findet Gewichtszunahme (Oxydation durch den Luftsauerstoff) statt. In der Asche wurden Mg, K u. P₂O₅ in reichlichen Mengen nachgewiesen, Al u. Fe in Spuren u. Ca in geringen Mengen; die wasserl. Stoffe der entfetteten Kerne betragen 10,68%, wovon 2,65% wasserl. Mineralstoffe und 2,05% organische Stoffe waren; Monosaccharide wie z. B. Trauben- u. Fruchtzucker sind im Samen nicht enthalten, wogegen aus dem Verb. bei der Inversion auf die Ggw. von Rohrzucker zu schließen ist. Die Unterss. der Samenkerne auf Alkaloide ergab kein positives Resultat, desgl. auf Blausäure; auch nach dem Genuß kleinerer Mengen von Samenkernen konnten nachteilige Wrkgg. auf die menschliche Gesundheit oder Schädigungen derselben nicht wahrgenommen werden.

In den Samenkernen ist noch *ein in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kautschuk ähnlicher Stoff* enthalten, der mit Ä., Bzl., Chlf. oder CS₂ aus den Samen zugleich mit dem darin vorhandenen Öl ausgezogen u. von letzterem durch Füllen mit Aceton, worin er unl. ist, sich trennen läßt; dieser Stoff ist auch in A. unl. Er bleibt beim Verseifen des durch Auspressen oder Ätherextraktion gewonnenen Öls als unverseifbarer Bestandteil zurück; wird er mehrmals aus Chlf.-Lsg. durch Aceton ausgefällt, so stellt er eine rein weiße amorphe M. dar, die dehnbar und elastisch ist. Die Menge dieses Stoffes beträgt, auf die schalenfreien Samenkernbe zogen, ca. 1%. N ist weder beim Erhitzen der Substanz mit Natronkalk durch B. von NH₃, noch beim Schmelzen mit metallischem K mit Hilfe der Berlinerblaurk. darin nachweisbar; ebensowenig ließ sich die Ggw. von Schwefel feststellen. Durch Erhitzen mit pulverisiertem Schwefel auf 125—150° scheint der Stoff die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks anzunehmen. Der Elementaranalyse nach handelt es sich nicht um einen KW-stoff von der Formel n(C₁₀H₁₆), vielmehr sind außer H u. C auch 3,19% O darin enthalten; das nach dem Verf. von BUDE gewonnene Bromadditionsprod. kommt zwar dem für das Tetrabromid des Kautschuks berechneten Werte C₁₀H₁₆Br₄ nahe, es scheint vielmehr, daß bei der Einw. von Br auf die Substanz außer der Addition auch eine Substitution von H durch Br in geringem Umfang stattgefunden hat.

Das Öl nimmt bei +8° salbenähnliche Konsistenz an u. wird erst bei ±4° C. fest, hat kratzenden Geschmack u. ist je nach dem angewandten Extraktionsmittel hellgelb (Auspressen und Ä.), oder gelb (Aceton). D.¹⁵ des Öles beträgt 0,9187 bis 0,9220, der Brechungskoeffizient bei 40° je nach der Gewinnungsart 1,4677—1,4687, das spezifische Drehungsvermögen des polarisierten Lichtes 0,4723, F. je nach der Gewinnungsart 18—22°, die Viscosität (ENGLERScher App.) bei 25°: 19—37, bei 35°: 11,5—22,9, bei 50°: 6,6—11,3; das mit Aceton ausgezogene Öl hatte die niedrigste, das durch Ä. extrahierte Öl die höchste Viscosität, u. diejenige des ausgepressten Öles lag in der Mitte; die Verschiedenheit der Zähflüssigkeit scheint durch den Gehalt an obengenannten kautschukartigen Stoff bedingt zu sein. — Die Säurezahl des Öles lag bei 11,76 mg (mit Ä. extrahiert), 12,0 (Aceton) u. 10,5 (ausgepresstes Öl); die KÖTTSTORFERSche Verseifungszahlen lagen bei 173 (Ä.), 177 (Aceton) und 173,6 (Auspressung), die Esterzahl bei 161,4, 165,0 und 163,1 mg KHO. Aus der Säurezahl (s), Verseifungszahl (k) und Esterzahl (δ) kann nach der Formel $f = \frac{(168300 - 38 \delta)s}{1683 k}$ der Gehalt eines Fettes an freien Fettsäuren (f) berechnet

werden, der sich hier für das mit Ä. gewonnene Öl zu 96,09%, mit Aceton: 96,0% u. Auspressung: 96,08% ergab; die Neutralisationszahl der Gesamtsäuren beträgt 180,2, 184,4 u. 180,7 u. das mittlere Molekulargewicht der Gesamtsäuren 311,6, 304,6 u. 310,8. Die Jodzahl des Öles ist geringer wie die des Trioleins, nämlich 85,05 (bei Ä.), 80,3 (bei Aceton) und 81,28 (bei Auspressung). Das Öl muß als ein nicht trocknendes angesehen werden. — Die Best. der HEHNERschen Zahl ergab 93,86 (bei Ä.), 94,83 (bei Aceton), 94,75 (bei Auspressung). Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist ziemlich gering: REICHERT-MEISSL-Zahl 2,45, 1,61 u. 1,72; Polenskezahl: 0,12, 0,21, 0,14. — Die unverseifbaren Bestandteile betragen 0,55, 0,46 und 0,46%; beim Verseifen mit alkoh. KOH tritt ein an Myrtenöl erinnernder Geruch auf. HNO₃ von D. 1,4 vermag die Farbe des Öles nicht zu verändern; die BAUDOUINSche Rk. (mit Furfurolsalzsäure) tritt nicht ein. — F. der nach dem HEHNERschen Verf. gewonnenen freien Fettsäuren liegt bei 49,5—50°, der Erstarrungspunkt bei 44—45°; die POLENSKESche Differenzzahl beträgt somit 5,3°. Die Jodzahl der freien Fettsäuren wurde zu 71,01 ermittelt; in denselben sind etwa 75% fl. Fettsäuren enthalten. *Arachinsäure* scheint darin vorhanden zu sein.

Die *Preßrückstände* von *Ximenia americana* enthalten a) unter Annahme eines Fettgehaltes von 10% u. b) von 5%:

	W.	Rohfett	Roheiweiß	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
a)	6,85	10	39,27	29,67	8,4	5,82%
b)	7,23	5	41,45	31,31	8,86	6,13%

stehen also den bereits als Kraftfuttermittel verwendeten Abfällen der Ölpreserei nicht nach. — Die *Samenschalen* bestehen aus verholztem, parenchymatischem Zellgewebe, das mit Phloroglucin und HCl die dem Lignin eigentümliche Rotfärbung annimmt. Die Schalen enthalten 98,93% Trockensubstanz, 5,95% Fett, 9,05% Eiweißstoffe, 24,83% Rohfaser, 12,78% Asche u. 46,32% N-freie Extraktstoffe. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 43. 454—74. 11/12. 1911.) PROSKAUER.

Harald Kylin, *Über die Farbstoffe der Fucoideen*. In lebenden Fucoideen wurde *Chorophyll* nachgewiesen; das nach der Phosphatmethode von WILLSTÄTTER gereinigte Chlorophyll war magnesiumhaltig. *Carotin* wurde in einer größeren Zahl von Fucoideen nachgewiesen. *Xanthophyll* aus *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *F. ferratus*, *Halidrys siliquosa*, *Laminaria digitata* und *Pylaiella littoralis* isoliert. *Xanthophyll*, in orangeroten, unregelmäßig tafelförmigen Krystallen durch Entmischen des Benzolanszugs getrockneter, fein pulverisierter Fucoideen mit A. und Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temp.; ll. in Alkohol, unl. in PAe.; wird von konzentrierter H_2SO_4 blau, von alkoh. HCl bei kurzem Erwärmen zuerst grün, dann blaugrün bis blau gefärbt; wahrscheinlich identisch mit dem von WILLSTÄTTER dargestellten *Xanthophyll* der höheren Pflanzen. *Phykoanthin* unterscheidet sich vom *Xanthophyll* durch seine Löslichkeit in PAe. Seine verd. Lsgg. besitzen die Farbe verd. Chlorophyll- und Carotinlsgg., seine konz. Lsgg. sind orangebraun; sie werden schon durch verd. HCl u. H_2SO_4 oder durch konz. Oxalsäure und Essigsäure zuerst grün, dann blaugrün bis schön blau gefärbt; beim Alkalisieren wird die Farbe wieder gelb. Bei Behandlung mit verd. NaOH oder KOH wird eine *Phykoanthinlsg.* derart verändert, daß die Farbe auf Zusatz einer S. bis zur sauren Rk. augenblicklich grün wird. Beim Alkalisieren schlägt sie wieder in gelb um. Anschließend sind 2 Darstellungsmethoden von *Phykoanthinlsgg.* aus Fucoideen gegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82: 221—30. 25/11. [21/10.] 1912. Upsala. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Gabriel Bertrand, *Rosenblatt und Frau Rosenblatt, Wirksamkeit der Sucrase des Kōji in Gegenwart verschiedener Säuren*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 737; C. 1912. I. 1729). Vff. haben ihre Verss. in Ggw. von Kōji-Sucrase, der sogenannten *Takadiastase*, wiederholt und folgendes gefunden. Diese neue pflanzliche Sucrase wirkt am stärksten in Lsgg., in welchen diese Konzentration an H-Ionen sehr nahe oder selbst etwas unterhalb derjenigen sich befindet, die der Neutralität gegenüber Helianthin entspricht. In dieser Beziehung unterscheidet sich diese Sucrase erheblich von derjenigen der Bierhefe und des *Aspergillus niger*, welche in gegenüber Helianthin stark sauren Lsgg. das Maximum an Aktivität besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 261—63. [20/1.*]) DÜSTERB.

Oskar Baudisch und Erwin Mayer, *Über Nitrat- und Nitritassimilation. V*. (4. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2879; C. 1912. II. 1927.) In Fortführung der früheren Unterss. werden *belichtete Lsg. von Formaldehyd und KNO_3* , bezw. *Methylalkohol (Äthylalkohol) + KNO_3* , darauf untersucht, wie viel Stickstoff als NH_3 oder flüchtige Amine, wie viel als Amine, Amide, Aminosäuren etc. vorhanden ist und wie viel eventuell sich fester in einem Kohlenstoffring verkettet

hat. Zu diesem Zweck werden die belichteten methylalkoh. Nitritlsgg. direkt auf dem Wasserbade erwärmt und die flüchtigen Stoffe in $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 aufgefangen. Die von den leicht flüchtigen Basen befreiten Lsgg. werden dann nochmals nach Zugabe von Alkali und Dewardalegierung in gleicher Weise destilliert, um den gesamten Stickstoff auszutreiben. Die entsprechenden belichteten Formaldehydnitritlösungen, die nur Spuren von Nitrit, aber kein Nitrat enthalten, werden sofort mit Lauge destilliert, und dann der Rückstand mit Dewardalegierung behandelt. Es ergibt sich nun, daß ein Teil des Stickstoffs als NH_3 (Amin) beim Erwärmen mit Lauge abdestilliert, während ein anderer Teil erst durch die starke alkal. Reduktion als NH_3 (Amin) flüchtig wird. Obgleich alle Kolben mit der gleichen Lsg. gefüllt und gleich lange Zeit belichtet worden sind, ergeben sich große Differenzen bezüglich des Stickstoffs in den einzelnen Kolben. Auffallende Unterschiede in Lichtwrkg. zeigen die methylalkoh. und äthylalkoh. Nitritlsgg. In einigen Fällen bleiben die Lsgg. farblos, in anderen färben sie sich deutlich gelb. Bisweilen ist NH_3 durch den Geruch wahrnehmbar, und hat keine kristallische Ausscheidung stattgefunden; in anderen Fällen läßt sich kein NH_3 durch den Geruch nachweisen, während reichliche Mengen von KNO_3 kristallinisch abgeschieden sind. Bei der Belichtung von wss. A. + KNO_2 wird reichlich Acetaldehyd und KNO_3 gebildet. — Unter den bei der Belichtung von Formaldehyd + KNO_2 -Lsgg., bezw. Methylalkohol + KNO_2 -Lsgg. entstehenden Basen wird *Methylamin* nachgewiesen. — Aus belichteten Formaldehyd- KNO_2 -Lsgg. läßt sich in geringer Menge ein gelbbraunes Öl isolieren, das penetrant nach Nicotin und Tabakslauge riecht, alkal. reagiert und die Alkaloidrkk. zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 115—25. 18/1. 1913. [24/12. 1912.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

A. Labat, Über die Gegenwart von Brom in den Organen des normalen Menschen.

Mit 3 sicheren spez. Methoden zum Nachw. von Br, — Verf. von DENIGES u. CHELLE (S. 127), Verf. von BAUBIGNY und RIVALS (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 607) und einer eigenen Methode (vgl. unten) — wurden Niere, Leber, Milz, Herz, Gehirn, Blut, verschiedene Harne und 33 Schilddrüsen auf Br geprüft. Die ersteren Organe enthalten kein Br oder weniger als $\frac{1}{100}$ mg pro 100 g. Hingegen erwies sich der Harn stets Br-haltig (2—3 mg pro l. Die Schilddrüse zeigte mit Ausnahme von wahrscheinlich pathologischen Fällen einen Br-Gehalt von 0,07—3 mg auf 100 g frischer Drüse, das Gehirn 0,015—0,02 mg auf 100 g. — Nach der vom Vf. vorgeschlagenen Methode zur *Best. von Br* werden die zermahlten, getrockneten und pulverisierten Organe mit $\frac{1}{10}$ ihres Frischgewichtes MgO in einer Pt-Schale verascht. Zu der in 100 ccm h. W. gel. Asche gibt man 1 g Fe-Alaun, destilliert 55 ccm der Fl. ab und bestimmt darin das Jod. Zum Rückstand fügt man nach dem Erkalten 1 g $K_2Cr_2O_7$ und 5 ccm konz. H_2SO_4 , leitet während 1—2 Stdn. Luft durch die Fl. u. führt die Dämpfe in eine Lsg. von 0,1 ccm einer 0,25%ig. alkoh. Fluoresceinlg. Die auftretende Eosinfärbung dient als colorimetrisches Reagens. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 255—58. [20/1.*].)

GUGGENHEIM.

R. Lépine und Boulud, Über den schwach gebundenen Blutzucker. Neben dem freien Blutzucker findet sich im Blute der sog. virtuelle Blutzucker (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1014; C. 1907. II. 166), der sich erst bei Einw. von Mineralsäuren abspaltet. Ein Teil desselben wird nach Zerstörung der glucolytischen Fermente durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf 58° durch die Einw. von Invertase oder Emulsin in Freiheit gesetzt. Über diesen Teil des virtuellen Blutzuckers werden aus einer großen Zahl von Verss. folgende Beobachtungen mitgeteilt. Die in Freiheit gesetzte Zuckermenge ist bei einem frischen Hund geringer als bei einem, dessen physiologisches Gleichgewicht erheblich gestört ist. Eine deutliche Steigerung zeigt

sich nach einer Injektion von Amylase, Pankreatin, Pankreas- und Leberextrakt, Phlorrhizin und Glucose. Unterschiede im arteriellen oder venösen Blut ließen sich nicht feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 110—12. [13/1.*.]

GUGGENHEIM.

Atherton Seidell und Frederic Fenger, *Von der Jahreszeit abhängige Schwankungen des Jodgehaltes der Schilddrüse*. Große Durchschnittsmuster von Schilddrüsen vom Schaf, Rind und Schwein, aus fast allen Teilen der Vereinigten Staaten stammend, wurden auf ihren Gehalt an Jod untersucht; die Analysen wurden ein ganzes Jahr hindurch alle 14 Tage ausgeführt. Es zeigte sich, daß der Jodgehalt der Schilddrüsen in hohem Maße von der Jahreszeit abhängig ist. Während der Monate Juni bis November war in der Regel dreimal soviel Jod in den Schilddrüsen enthalten wie in den Monaten Dezember bis Mai. Bei den Schilddrüsen vom Schaf und Rind ging hoher Jodgehalt parallel mit geringer Größe der Schilddrüsen; beim Schwein wurden von der Jahreszeit abhängige Schwankungen in der Größe der Drüsen nicht beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 13. 517—26. Januar.)

HENLE.

P. A. Levene, *Das Sulfatid des Gehirns*. Vf. gibt an, aus Rindergehirn ein P-freies Lipoid erhalten zu haben, welches bei 210° schm., rechtsdrehend ist und 60,9% C, 10,7% H, 2,3% N, 2,7% S, 23,4% O enthält. Über die Darst. der Verb. wird nichts mitgeteilt. (Journ. of Biol. Chem. 13. 463—64. Januar. New York.)

HENLE.

W. E. Ringer und J. I. J. M. Schmutzer, *Zur Frage der Quadrurate*. Durch Zugabe von Harnsäure zu kochenden Kaliumacetatlsgg. und langsames Abkühlen derselben oder durch Zugabe von Monokaliumurat zu sd. essigsäuren Kaliumacetatlsgg. wurden *Quadrurate* von wechselnder Zus. erhalten, die als Mischkrystalle oder feste Lsgg. von Harnsäure in gewöhnlichem Monometallurat aufzufassen sind. Bei niederer Temp. sind diese Krystalle instabil; sie sind bestrebt, bei Ggw. von Lsgg., besonders von W. ihren überschüssigen Harnsäuregehalt abzugeben. Die Krystalle sind mkr. klein, so daß eine genaue Best. der Symmetrieelemente nicht vorgenommen werden konnte; alle sind wahrscheinlich rhombisch und haben gerade Auslöschung, so daß eine isomorphe Mischungsreihe vorliegt. Die Wasserzersetzlichkeit nimmt bei steigendem Harnsäuregehalt regelmäßig zu. Die Resultate der ausführlichen kristallographischen Unterss. der einzelnen Quadrurate müssen im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 209—20. 25/11. [21/9.] 1912. Utrecht. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.)

FÖRSTER.

H. C. Bradley, *Das Problem der Enzymsynthese. I. Lipase und Fett tierischer Gewebe*. Es wurde der Lipase- und Fettgehalt verschiedener tierischer Gewebe bestimmt. Irgendwelche Beziehungen zwischen dem Fettgehalt und Lipasegehalt homologer Organe ließen sich nicht nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 407 bis 418. Januar. Univ. of Wisconsin.)

HENLE.

H. C. Bradley und E. Kellersberger, *Das Problem der Enzymsynthese. II. Diastase und Glykogen tierischer Gewebe*. Verschiedene tierische Gewebe wurden auf ihren Gehalt an Diastase und an Glykogen untersucht. Beziehungen zwischen dem Glykogen- u. Diastasegehalt ließen sich nicht nachweisen. Diastase-reiche Gewebe können glykogenhaltig oder glykogenfrei, und glykogenreiche Gewebe können diastasehaltig oder diastasefrei sein. (Journ. of Biol. Chem. 13. 419 bis 423. Januar. Univ. of Wisconsin.)

HENLE.

H. C. Bradley und E. Kellersberger, *Das Problem der Enzymsynthese. III. Diastase und Stärke pflanzlicher Gewebe*. Verschiedene pflanzliche Gewebe

wurden auf ihren Gehalt an Stärke und an Diastase untersucht. Beziehungen zwischen dem Stärke- und Diastasegehalt wurden nicht aufgefunden. (Journ. of Biol. Chem. 13. 425—29. Januar.) HENLE.

H. C. Bradley, *Das Problem der Enzymsynthese. IV. Lactase der Brustdrüse.* Organbrei aus den Brustdrüsen säugender Katzen, Ziegen, Kaninchen und einer Kuh wurde in der Weise auf die Ggw. von Lactase untersucht, daß man ihn auf eine Lsg. von Lactose einwirken ließ, und beobachtete, ob Hydrolyse erfolgte. In keinem Falle wurde Lactase nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 431—39. Januar. Univ. of Wisconsin.) HENLE.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über Nucleasen.* Teil III. (Forts. von LEVENE und MEDIGRECEANU, Journ. of Biol. Chem. 9. 389; C. 1911. II. 973; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 608; C. 1912. I. 1283.) Es wurde die Einw. eines Extraktes aus Darmschleimhaut auf Dihydrouridin untersucht. Dabei zeigte sich, daß Dihydrouridin durch den Extrakt nicht angegriffen wird. (Journ. of Biol. Chem. 13. 507—9. Jan. New York. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

Jacob Rosenbloom, *Die Biochemie der weiblichen Genitalien. II. Die Lipine des Ovariums und des Corpus luteum der trächtigen und nichtträchtigen Kuh.* (Teil I.: HANES u. ROSENBLUM, Journ. of exper. Medicine 13. 355 [1911].) Es wurde der Gehalt des Ovariums und des Corpus luteum der Kuh in trächtigem und in nicht-trächtigen Zustände an Lipinen, Phospholipinen, Neutralfett, Fettsäuren u. Cholesterin bestimmt. Die Bestst. lehren, daß bei der Kuh eine Zunahme des Gehaltes an den genannten Substanzen während der Trächtigkeit nicht erfolgt. (Journ. of Biol. Chem. 13. 511—12. Januar. Pittsburgh, Pennsylvania. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

Hugo Kämmerer und Ludwig Aubry, *Untersuchungen über die Beziehungen der Serumeiweißkörper zur Antitrypsinwirkung.* Durch $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Erhitzen des Serums auf 56° wird die hemmende Wrkg. gegenüber Pankreastrypsin bei der Albuminfraktion stärker beeinträchtigt als bei der Globulinfraktion. Die meist größere Wärmeresistenz des Serumantitrypsins gegenüber Bakterienproteasen ist daher wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß hier die antitryptische Wrkg. hauptsächlich an die mehr resistente Globulinfraktion gebunden ist. Die Ggw. von Ammoniumsulfat in der Konzentration halber Sättigung hebt die schädigende Wrkg. des Erhitzens auf die antitryptische Fähigkeit sowohl des genuinen Serums wie seiner Fraktionen teilweise auf. Gegen Verdünnung sind die Antitrypsine im Serum sowie in dessen Fraktionen relativ resistent. Die antitryptische Wrkg. des genuinen Serums wird durch Behandlung mit Essigsäure weniger beeinträchtigt als die rein dargestellten, getrockneten Serumalbumins. (Biochem. Ztschr. 48. 247 bis 256. 25/1. 1913. [15/12. 1912]. München. Mediz.-klin. Inst. d. Univ.) RIESSER.

H. Labbé, *Einfluß der alkalischen Salze auf die Ausscheidung des Ammoniaks bei normalen Hunden.* (Vgl. LABBÉ und VIOLLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 279; C. 1911. I. 1620.) Es sollte festgestellt werden, wie bei fleisch-fressenden Hunden die Ausscheidung von NH_3 im Harn bei gleichzeitiger Verabreichung von Ammoniumsalzen (0,45—1,13 g NH_3 entsprechend) und Soda (6—18 g) beeinflußt wird. Es zeigte sich unter dem Einfluß der Soda eine geringe Verminderung der NH_3 -Ausscheidung. Auch bei sehr starker Übersättigung des Organismus mit Soda konnte nicht alles NH_3 aus dem Harn verdrängt werden. Der Aminosäure-N blieb in allen Fällen nahezu konstant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1620—22. [30/12.*] 1912.) GUGGENHEIM.

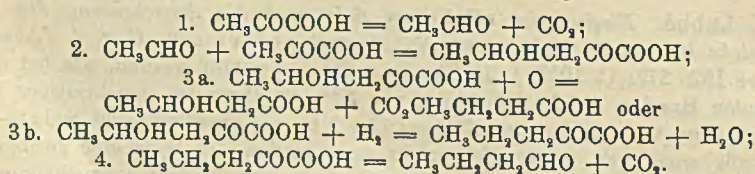
Lawrence J. Henderson und Walter W. Palmer, *Über die Intensität der Harnacidität unter normalen und pathologischen Bedingungen*. Es wurde die H-Ionenkonzentration zahlreicher Harnmuster bestimmt; dieselben entstammten teils gesunden Personen, teils Patienten, die an den verschiedenartigsten Krankheiten litten. Als Durchschnittswert der H-Ionenkonzentration normalen Harns wurde 10^{-6} ermittelt. Unter pathologischen Bedingungen war die H-Ionenkonzentration des Harns in der Regel normal, zuweilen auch erhöht. (Journ. of Biol. Chem. 13. 393—405. Januar. Massachusetts General Hospital.) HENLE.

A. J. Carlson und F. M. Drennan, *Notiz über die Zuckertoleranz des Schweins*. Es wurde der Zuckergehalt des Harns zweier Schweine nach Exstirpation des Pankreas bestimmt. Die Verss. lehren, daß Schweine nach Pankreatektomie ebenso diabetisch werden wie andere Tiere. Nach Verfütterung von Dextrose trat auch bei normalen Schweinen Glucosurie auf; die Zuckertoleranz war geringer wie bei jeder anderen, bisher daraufhin untersuchten Tierspezies. (Journ. of Biol. Chem. 13. 465—68. Januar. Chicago. Univ.) HENLE.

Francis H. Mc Crudden und Graham Lusk, *Tierische Calorimetrie*. VII. Mitteilung. *Der Stoffwechsel eines Zwergs*. (Forts. von LUSK u. RICHE, S. 638.) Es wurden Stoffwechsel und Wärmeproduktion eines 17-jährigen, an Infantilismus leidenden, 21 kg schweren Zwergs untersucht. Der Grundstoffwechsel betrug 775 Cal. pro qm Körperoberfläche innerhalb von 24 Stdn.; etwa 15% der produzierten Wärme rührten von der Verbrennung von Eiweiß her, 85% von der Verbrennung von Fett und Kohlenhydraten. Nahrungsaufnahme steigerte den Stoffwechsel um 6,6%; eine weitere Steigerung, und zwar um 15%, erfolgte, wenn das Versuchsindividuum im Bett illustrierte Zeitschriften las. — Die Resultate der Verss. zeigen keinerlei Abweichungen von den Stoffwechselvorgängen bei normalen Individuen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 447—54. Januar. New York. CORNELL Medical College.) HENLE.

Ida Smedley, *Die biochemische Synthese der Fettsäuren aus Kohlenhydraten*. Die Verfasserin glaubt, eine Bildungsweise gefunden zu haben, welche eine größere Analogie zu biochemischen Prozessen darstellt als die bisher aufgestellten beiden Hypothesen der Fettsäurebildung im Organismus, nämlich in der Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure, die bei Zimmertemp. in verd. alkal. Lsg. stattfindet (vgl. 2.). Die so gebildeten α -Ketosäuren werden dann weiter mit schwach oxydierend wirkenden Agenzien behandelt (vgl. 3a.). Aus der gebildeten β -Oxysäure kann die ungesättigte S. RCH:CHCOOH erhalten werden. Benzaldehyd, n-Butylaldehyd u. Crotonaldehyd scheinen in dieser Weise zu reagieren, da die ungesättigten SS. als Endprodd. erhalten wurden.

Die neue Hypothese besteht nun darin, daß die *B. der Fettsäuren aus Brenztraubensäure* durch die folgende Reihe der Rkk. vor sich geht:



Als Stütze dieser Anschauung können folgende Punkte hervorgehoben werden: 1. Die Brenztraubensäure ist wahrscheinlich ein Zwischenprod. des Kohlenhydratstoffwechsels im tierischen Organismus (nach FELLNER, EMBDEN und SCHMITZ,

KNOOP, NEUBAUER, WARBURG). Vielleicht wirkt sie hier acetylierend. — 2. Brenztraubensäure wird durch die Wrkg. der Carboxylase in Acetaldehyd und CO_2 gespalten (NEUBERG und HILDESHEIMER). — 3. Es ist nachgewiesen, daß die Rkk. 2 und 3a im Laboratorium bei Zimmertemp. in schwach alkal. Lsg., resp. in schwach oxydierend wirkenden Agenzien herbeigeführt werden können, Reagenzien, welche mit der Fermentwrkg. in diesem Falle vergleichbar sind. — 4. Die B. der Fette aus Kohlenhydraten und Eiweiß im Organismus mag ihre Erklärung finden, wenn die Brenztraubensäure einerseits als Ausgangsmaterial zur B. der Fettsäureketten, andererseits als Abbauprod. von Kohlenhydraten und Eiweiß fungiert. — 5. Obwohl der Nachweis weder der Brenztraubensäure, noch anderer α -Ketosauren in den Organen bis jetzt nicht gelungen ist, ist es möglich, daß die Brenztraubensäure durch Oxydation und Reduktion in Milchsäure übergeführt und als solche ausgeschieden wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß α -Ketosauren trotzdem als intermediäre Stoffwechselprod. vorkommen, aber sich dem Nachweise bis jetzt entzogen haben. Von Interesse dafür ist die Auffindung der Brenztraubensäure im Diabetikerharn. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 915—17. 28/12. [29/11.] 1912. LISTER Inst. Prev. Med. London S.W.) BLOCH.

Desgrez und Dorléans, *Einfluß der Konstitution der Purinkörper auf ihre Wirkung auf den arteriellen Blutdruck*. Die hypotensive Wrkg. des Guanins (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1109; C. 1912. I. 2048) steht in Zusammenhang mit der NH_2 -Gruppe. Ihre Abwesenheit, sowie die progressive Oxydation des Purinkerns, wie sie bei der B. von *Hypoxanthin*, *Xanthin* und *Harnsäure* erfolgt, bedingen eine wesentliche Abänderung der Wrkg. Injiziert man pro kg Kaninchen 0,02 g Hypoxanthin, gel. mit möglichst wenig Alkali, so steigt der Blutdruck um 0,7 cm, 0,02 g Xanthin erhöhen den Druck um 1,6, 0,02 g neutrales harnsaureres Na um 2,6 cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 93—94. [6/1.*]) GUGGENHEIM.

H. D. Dakin, *Das Schicksal des Prolins im Tierkörper*. Überlebende Hundelebern wurden mit Blut durchströmt, welchem Prolin zugesetzt war; nach 50 Min. wurde der Gehalt der Durchströmungsfli. an Acetessigsäure bestimmt u. verglichen mit dem bei Kontrollverss., bei welchen eine Durchströmungsfli. verwandt worden war, die kein Prolin enthielt. Eine Steigerung der Acetessigsäurebildung als Folge des Prolinzusatzes wurde nicht beobachtet. — Ebensowenig wurde die Acetessigsäureausscheidung von durch Phlorrhizin diabetisch gemachten Hunden gesteigert, wenn man denselben Prolin injizierte. Dagegen war die von den Hunden ausgeschiedene Zuckermenge unter der Einw. der Prolininjektion vermehrt. (Journ. of Biol. Chem. 13. 513—16. Januar. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung*. Es wird darauf hingewiesen, daß das von A. v. LEBEDEW (S. 183) für die Glycerose- und Hexosenvergärung verwandte Schema: B. und Reduktion von Acetaldehyd, in Publikationen des Vfs. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 130. 159; C. 1912. II. 1043. 1044) für die alkoh. Gärung aufgestellt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 339. 8/1. 1913 [27/12. 1912].) FÖRSTER.

Erwin Schnell, *Die auf Produkten der Landwirtschaft und der landwirtschaftlichen Gewerbe vorkommenden Oosporen (Oidium) lactis-Varietäten*. Auf den meisten landwirtschaftlichen Prodd. wurde *Oidium lactis* vorgefunden, und zwar in vielen

Varietäten. *Oidium lactis* enthält eiweißzersetzende Enzyme, ferner Lipase und Katalase, ruft in zuckerhaltigen Nährflüssigkeiten alkoh. Gärung hervor, enthält anscheinend keine Diastase, vermag A. als Kohlenstoffquelle auszunutzen, erzeugt in Milch S., um diese selbst wieder aufzubrechen u. schließlich eine ammoniakalische Rk. des Substrats hervorzurufen. Weitere Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 599—600. 14/11. 613—19. 21/11. 623—24. 28/11. 1912. Berlin. Techn. wissenschaftl. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

Charles Lepierre, *Über die Nichtspezifizität des Zinks als biologischer Katalysator für die Kultur des Aspergillus niger. Sein Ersatz durch andere Elemente.* Vf. bestreitet die Richtigkeit der Schlußfolgerungen von JAVILLIER (S. 642), wonach ausschließlich das Zn imstande sei, das Wachstum des *Aspergillus niger* in der bekannten Weise zu beschleunigen. Wie die Verss. des Vfs. ergeben haben, wirkt *Cadmium* in Mengen von 1 : 500000—1 : 500000 genau so günstig auf das Pilzwachstum, wie Zn in Mengen von 1 : 1000000. In Mengen über 1 : 500000 beginnt Cd auf das Wachstum des Pilzes ungünstig zu wirken, in solchen von 1 : 50000 hemmt dieses Metall die Entw. des *Aspergillus* nahezu vollständig. Wenn der Cd-Gehalt der Kulturfl. 0,2—0,3 mg pro l nicht übersteigt, tritt eine vollkommene Sporenbildung ein; in größeren Mengen (1 : 500000—1 : 1000000) hemmt das Cd dagegen die Sporenbildung ganz oder fast ganz, obgleich, wie oben erwähnt, die Pflanze unter diesen Bedingungen das Maximum des Mycelien gewichts sehr rasch in gleicher Weise wie in der Zn-haltigen Nährlsg. erreicht. Der *Aspergillus niger* ist also gegen Cd weit empfindlicher, als gegen Zn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 258—61. [20/1.*]. 418. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Bildung von Harnstoff durch zwei Schimmelpilze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1819; C. 1912. II. 611). Vf. isolierte aus dem Zellsaft der spontan auf RAULINScher Nährlsg. entwickelten Pilzmycelien, sowie aus dem Zellsaft der Mycelien von *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* Harnstoff in Form von Dixanthylharnstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 263—65. [20/1.*].) DÜSTERBEHN.

Ph. Lasseur und G. Thiry, *Über gefärbte Kulturen von Bakterien, die bis jetzt als achromogen betrachtet wurden.* Verschiedene, auf gewöhnlichem Nährboden ungefärbte Bakterien (*B. mesentericus*, *B. vulgatus*, *B. subtilis*) wuchsen in einem synthetischen Milieu aus 100 g W., 0,9 g Asparagin, 2,5 g Glycerin, 0,25 g K_2HNO_4 , 0,5 g $MgSO_4$, 0,04 g $CaCl_2$, 0,010 g $FeSO_4$ in stark gefärbten Kulturen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 166—68. [13/1.*].) GUGGENHEIM.

E. Friedberger und G. Kapsenberg, *Die Anaphylatoxinbildung aus tierischen Bacillen und durch Plasma an Stelle von Serum.* Die Abspaltung des Anaphylatoxins durch Serum gelingt in gleicher Weise wie bei Verwendung von Kulturbakterien auch mit tierischen Bacillen. In beiden Fällen ist das Plasma etwa ebenso gut, wie das Serum zur Giftbildung geeignet. Die Verss. bilden einen weiteren Beweis dafür, daß das Anaphylatoxin auch im Organismus aus Bakterien entsteht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 16. 152—59. 18/1. 1913. [5/9. 1912.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Willy Heimann, *Die „Säureagglutination“ innerhalb der Typhus-Paratyphusgruppe, insbesondere sogenannter Paratyphus-C-Bacillen.* Der von KRAUT, A. NEISSER u. U. FRIEDEMANN erhobene Befund, daß die Agglutination der Bakterien auf Präcipitation eines Teiles ihrer Leibessubstanz beruhe, ferner die Ausflockbarkeit amphoterer Körper an ihrem isoelektrischen Punkt, wie des Eiweißes im weiteren

Sinne, der agglutinablen Subst. der Bakterien nach der Annahme von L. MICHAELIS im besonderen bilden die Grundlage der Säureagglutination. Durch Mischen einiger Salze mit ihren Säuren gelingt es, Lsgg. von bestimmter $[H^+]$ herzustellen, die unter einigen Kautelen (Thymolzusatz) auch haltbar sind. Vf. haben mit den beiden Systemen $\frac{\text{Essigsäure}}{\text{Natriumacetat}}$ u. $\frac{\text{Milchsäure}}{\text{Natriumlactat}}$ gearbeitet, womit sie $[H^+]$ in einer Breite von 1×10^{-5} bis $4,4 \times 10^{-3}$ zur Verfügung hatten. Damit war der Vorteil vorhanden, die mit jedem einzelnen Vers. gewonnenen Resultate vergleichen und die Richtigkeit der Vorstellung, daß nur die $[H^+]$ das entscheidende Moment der Ausflockung ist, kontrollieren zu können. Vf. kommen zu folgenden Resultaten:

Für die Beurteilung der von H-Ionen bestimmter Konzentration bewirkten Ausflockung der Bakterien ist nicht die Beschaffenheit des Ausgeflockten, sondern die Vollständigkeit der Klärung (optimale Klärung) von Bedeutung. Das bei optimaler Klärung Ausgeflockte hat eine lockere Beschaffenheit und ist im Gegensatz zur spezifisch ausgeflockten Bacillenmasse durch Schütteln wieder ziemlich vollständig zu homogenisieren. Die Angaben von L. MICHAELIS u. BENIASCH (Ber. d. Ges. f. experim. Biol. Folia serolog. 7. Heft 10) konnten für die optimale Klärung innerhalb der Typhus-Paratyphusgruppe bestätigt werden. Die parallele Anwendung des Acetat- und Lactatregulator erwies die $[H^+]$ als das charakteristische Agens für die Ausflockung. Die Reihe der $[H^+]$ muß in genügender Verdünnungsbreite angesetzt werden, so daß die optimale Flockung innerhalb der Reihe und nicht am Ende derselben auftritt. Die bei der üblichen Aufschwemmung in physiologischer NaCl-Lsg. oder Peptonwasser häufig auftretende Spontanagglutination der Paratyphus-B- u. Enteritidis-Bacillen, die die Anstellung der spezifischen Agglutination vereitelt, verschwindet bei Zusatz der Regulatoren, so daß die Säureagglutination für diese Fälle sehr wertvoll ist. Auch die durch ihre spezifischen (agglutinin bildenden u. -bindenden) Eigenschaften abweichenden Bacillen aus der Paratyphus-B-Enteritidisgruppe werden von den H-Ionen an der für diese Bacillen charakteristischen Stelle ausgeflockt, so daß es möglich war, Fleischvergiftungserreger, die durch verschiedene Immunsere nicht agglutiniert werden konnten, mittels der Säureagglutination als zu dieser Gruppe gehörig zu identifizieren. Es dürfen nur solche Bacillen der „Säureagglutination“ unterworfen werden, deren kulturelles Verhalten genügend bestimmt ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 127—140. 18/1. 1913. [29/8. 1912]. Göttingen. Hygien. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Costantino Gorini, *Beitrag zur Unterscheidung der Milchbakterien*. Angaben zur systematischen Unters. der Milchbakterien. Dabei sind folgende Punkte zu berücksichtigen: 1. Gasbildung. Hierhin gehören die Vertreter der Coligruppe und *Bacterium lactis aerogenes*. — 2. Lösungsvermögen für Casein. Scheidet die Bakterien in 2 große Gruppen, die erste koaguliert Milch, löst das Koagulum nicht wieder auf, während die zweite nach einiger Zeit die M. wieder verflüssigt. — 3. Wachstumsoptimum. — 4. Koagulationsdauer. — 5. Lebensdauer. — 6. Schnelligkeit der Säurebildung. — 7. Labwrkg. — 8. Prodd. der Caseolyse. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 790—96. 1/12. [27/11.] 1912. Mailand. Bakteriolog. Lab. der Landwirtschaft. Hochschule.)

GRIMME.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Eugen Neumark, *Afridol und Afridolseife. Untersuchungen über die desinfizierenden Eigenschaften eines neuen Quecksilberpräparates*. Die Farbenfabriken XVII. 1.

vorm. FRIEDR. BAYER & Co. stellen eine Seife her, die das oxyquecksilber-o-toluylsaure Natrium (Afridol) zu 4% enthält. Das Afridol besitzt eine bedeutende desinfektorische Kraft, die ungefähr der des $HgCl_2$ entspricht; die gegenüber manchen Bakterienarten außerordentlich stark entwicklungshemmende Kraft wirkt zwar bei den Verss. störend, ist jedoch für die Praxis nur zu begrüßen, insofern als sie die bakterizide Wrkg. unterstützt. Vor $HgCl_2$ hat das Afridol den Vorzug, daß seine Desinfektionskraft durch Zusatz von Seife bei weitem nicht in dem Maße beeinträchtigt wird, wie die des $HgCl_2$. Infolgedessen ist es möglich, mit Afridol eine stark desinfizierende, haltbare Seife herzustellen (Afridolseife der Elberfelder Farbwerke), die für die Händedesinfektion so wie bei Hautkrankheiten als Antiseptikum beachtenswert ist. Chirurgische Metallinstrumente werden anscheinend durch Afridol und Afridolseife nicht angegriffen. (Hygien. Rdsch. 32. 1353—64. 1/11. 1912. Berlin. Städt. Unters.-Amt f. hygien. u. gewerbl. Zwecke.) PROSKAUER.

Hugo Kühl, Giftwirkung und Desinfektionsmittel. Der Vf. bespricht das Zustandekommen der Giftwrkg. giftiger Stoffe u. gibt ein Verf. zur Giftwertbest. an, das auf der Reizwrkg. giftiger Stoffe in äußerst geringen Mengen auf den pflanzlichen Organismus beruht. (Chem.-Ztg. 37. 113—15. 28/1.) JUNG.

C. Kippenberger, Ist der Zusatz von Konservierungsmitteln, insbesondere Benzoesäure, zu Margarine erlaubt? Die Unschädlichkeit der Benzoesäure ist bedingungsweise anerkannt worden; ferner wirkt sie hemmend auf die Entw. von Bakterien und Algen, die auf Fette zersetzend wirken. Weiter ist aber die Benzoesäure als ein „Fremdstoff“ in der Margarine, die eine „butterähnliche“ Zubereitung darstellt, zu betrachten. Vf. gelangt auf Grund eingehender Erörterungen zu dem Schlusse, daß die Kennzeichnung eines Zusatzes von Benzoesäure zu Margarine erzwungen werden müsse. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 66—68. 31/1. 1913. [28/11. 1912.] Boun.)

RÜHLE.

Eng. Roux, Tropfwein und Tresterwein. Vf. macht auf verschiedene Ungenauigkeiten in der gleichlautenden Arbeit von ROOS (vgl. S. 186) aufmerksam. (Ann. des Falsifications 6. 10—11. Januar.) GRIMME.

E. Hugues, Analyse von Weinen aus den Rückständen der Weißweinbereitung. Die Trester der roten Trauben, die zwecks Herst. von Weißwein abgepreßt wurden, sind noch ziemlich zuckerreich und werden oftmals noch zur Weinbereitung benutzt. Man überläßt sie der freiwilligen Gärung, sammelt die ablaufenden Fll. u. unterwirft sie der Dest. Nachstehend die Analysen von vier in dieser Weise hergestellten Weinen:

Ermittelte Bestandteile	1909	1910	1911	1912
Alkohol (Vol.-%)	6,4	4,8	7,9	6,0
Trockenextrakt (100°) (g pro 1 l)	40,00	40,25	56,00	37,50
Asche (g pro 1 l)	5,00	5,40	5,00	4,15
Alkalität der Asche (als K_2CO_3) (g pro 1 l)	2,07	2,76	1,65	2,62
Alkalität der Asche (als Weinstein) (g pro 1 l)	5,64	7,52	4,51	7,14
Gesamt säure (als H_2SO_4) (g pro 1 l)	6,00	7,50	8,00	7,50
Flüchtige Säure (als H_2SO_4) (g pro 1 l)	1,70	2,50	0,55	0,80
Reduzierende Substanzen (als Glucose) (g pro 1 l)	3,00	6,20	9,00	8,00
K_2SO_4 (g pro 1 l)	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
Weinstein (g pro 1 l)	3,57	2,25	3,50	5,26
Freie Weinsäure (g pro 1 l)	—	—	—	—
Polarisation	0	+1°	+2,5°	+2°
NH_3 (g pro 1 l)	0,060	0,085	0,110	0,090

Diese Weine sind sich untereinander sehr ähnlich. Der Gehalt an A. ist sehr niedrig, während im Vergleich zu normalem Wein der Gehalt an Trockenextrakt, Asche und Alkalität derselben, sowie an fixer und flüchtiger Säure stark erhöht sind. Die reduzierenden Substanzen sind nicht vergärbbar. Auffallend ist der hohe Gehalt an NH_3 und ihre Rechtsdrehung. Man wird also durch eine eingehende Analyse sehr gut solche Fabrikate feststellen können, wie der Vergleich mit anderen Weinen desselben Bezirkes in der folgenden Tabelle zeigt:

Bestandteile	Normaler Rotwein	Preßwein	Weißwein aus roten Trauben	Wein aus den Rückständen der Weißweinbereitung
Alkohol (Vol.-%)	8,5	8,3	9,2	6,4
Trockenextrakt (100°) (g pro 1 l)	19,75	24,85	18,40	40,00
Asche (g pro 1 l)	2,90	3,00	2,25	5,00
Alkalität der Asche (als K_2CO_3) (g pro 1 l)	1,65	1,48	1,38	2,07
Alkalität der Asche (als Weinstein) (g pro 1 l)	4,51	4,04	3,76	5,64
Gesamtsäure (als H_2SO_4) (g pro 1 l)	4,00	5,40	7,34	6,00
Flüchtige Säure (als H_2SO_4) (g pro 1 l)	1,10	1,15	0,32	1,70
Reduzierende Substanzen (als Glucose) (g pro 1 l)	—1	—1	—1	9,00
K_2SO_4 (g pro 1 l)	—1	—1	—1	—1
Weinstein (g pro 1 l)	3,36	4,70	4,30	3,57
Freie Weinsäure (g pro 1 l)	0,36	—	0,60	—
Polarisation	—	—	—	—
Alkohol + Säure (g pro 1 l)	12,40	13,55	16,54	11,70
Verhältnis Alkohol : Extrakt (g pro 1 l)	3,4	2,6	4,0	1,3

(Ann. des Falsifications 6. 12—13. Januar. Montpellier. Weinversuchsstat.) GRIMME.

Ch. Brioux, *Zusammensetzung der Mostäpfel und der Apfelweine aus dem Bezirk Seine-Inférieure im Jahre 1911.* Zur Widerlegung der Behauptung, daß das Gesetz vom 28. VII. 1908 über die Zus. der Apfelweine zu große Härten enthalte, teilt Vf. eine große Zahl Analysen von Mostäpfeln und den daraus hergestellten Weinen mit, woraus erhellt, daß wenigstens für das Jahr 1911 diese Härten nicht bestehen. Nun war 1911 ein sehr trockenes Jahr, wodurch die Mostäpfel sehr gehaltvoll waren. Über seine Erfahrungen mit dem regnerischen Jahre 1912 wird Vf. bald berichten. Betreffs der in Tabellen zusammengestellten Analysenzahlen muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 6. 32—39. Jan. Rouen. Landwirtschaft. Vers.-Station.) GRIMME.

A. Cligny, *Norwegische und englische Sardinen.* In einem gerichtlichen Gutachten war ausgeführt worden, daß die Substituierung englischer Sardinen an Stelle norwegischer ein Betrug sei, da erstere aus alten und fettarmen Tieren beständen, während jene jung und fettreich seien. Vf. weist darauf hin, daß es unmöglich ist das Lebensalter von Tieren, die schon mit dem 3. Jahre ausgewachsen sind, festzustellen. Außerdem wird an der Hand norwegischer Tabellen nachgewiesen, daß der Fettgehalt mit den Monaten des Jahres und der Temp. des Meerwassers steigt und fällt. (Ann. des Falsifications 6. 27—31. Januar. Boulogne-sur-Mer. Station aquicole.) GRIMME.

Hugo Kühl, *Die mykologische Untersuchung der Kindermehle*. Die nach näher angegebener Verf. angestellte mykologische Unters. ergab folgendes: 1. KAISERS Kindermehl. a) in loser Packung. Starke Verunreinigung durch *Mucor*, *Penicillium* und Bakterien, vor allem peptonisierende Bakterien und *Bacillus mesentericus vulgatus* FLÜGGE. b) In Originaldosen, die noch nicht geöffnet waren. Zwei Proben zeigten dieselben Verunreinigungen wie a), eine dritte war frei von peptonisierenden Bakterien und *Bacillus mesentericus vulgatus*. — 2. KÜFEKES Kindermehl. Eine Probe enthielt geringe Mengen *Penicillium* und Milchsäurebazillen, zwei andere außerdem peptonisierende Bakterien und Koli, eine vierte nur einige harmlose Keime. — 3. NESTLES Kindermehl. Zwei Proben waren stark verunreinigt durch Schimmelsporen, außerdem wurden peptonisierende, sowie *Aërogenes*-bakterien und *Bacillus mesentericus* nachgewiesen. Eine dritte Probe war fast steril, eine vierte enthielt nur einige harmlose Keime. — 4. Dr. THEINHARDTS Infantina enthielt in 2 von 5 Fällen peptonisierende Bakterien, in 1 Falle wurden Koli nachgewiesen, einmal auch Schimmelsporen. Infantina milchfrei enthielt nur harmlose Keime. — Vf. fordert vom Fabrikanten eine systematische Materialunters., ebenso des Arbeitsraumes, um Infektion zu vermeiden. (Pharm. Zentralhalle 54. 138—41. 6/2.) GRIMME.

C. V. Garola u. V. Braun, *Tafelsenf.* Methode zur Best. der Anreibeflüssigkeit. a) Mit W. hergestellter Senf. 10 g Senf werden in einem 250 ccm Rundkolben mit 20 ccm W. gemischt und über kleiner Flamme in $\frac{1}{4}$ Stde. 5 ccm abdestilliert. Das Dest. muß neutral sein gegen Lackmus. — b) Mit Essig hergestellter Senf. Dest. wie bei a). Das Destillat ist gegen Lackmus stark sauer, gibt nach dem Neutralisieren mit NH_3 u. Aufkochen mit FeCl_3 in der Kälte eine Rotfärbung. Beim Abdampfen mit KOH und Glühen des Rückstandes mit As_2O_3 tritt Kakodylgeruch auf. Zur quantitativen Best. der Essigsäure wird unter öfterem Ersatz des W. bis zur Säurefreiheit der übergehenden Fl. destilliert und die S. titriert. Gleichermassen eignet sich die Methode von ROOS und MESTREZAT zur Best. von Essigsäure im Wein. — c) Mit Wein hergestellter Essig. Mit 10 ccm W. wie bei a) destillieren. Destillat neutral. Mit einer kleinen Probe Jodoformrk. ausführen. Quantitative Best. der Weinmenge durch Best. der Weinsäure nach KLING im wss. Senfaustrage. (Ann. des Falsifications 6. 42—44. Jan. Chartres. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

A. Andouard, *Die Verunreinigungen des Kochsalzes*. Eine Beschreibung der Handelsmarken von Seesalz und Steinsalz, ihre Herst. u. Verunreinigungen. Vom hygienischen Standpunkte sind folgende Forderungen aufzustellen: 1. Der Verkauf von grauem Salz oder gewaschenem Seesalz zu Genußzwecken oder zum Einpökeln ist verboten. — 2. Denaturieren von NaCl ist verboten. — 3. Zu Genußzwecken darf nur gereinigtes, sterilisiertes und aseptisch verpacktes NaCl verkauft werden. (Ann. des Falsifications 6. 52—58. Januar. Loire-Inférieure. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

Rud. Leibert, *Über die Heidelbeere und die Rauschbeere*. Im Anschluß an die Arbeit von E. FEDER (vgl. S. 48) macht Vf. darauf aufmerksam, daß man in Estland unter Rauschbeere nicht die Beeren von *Vaccinium uliginosum*, sondern von *Empetrum nigrum* versteht. Erstere heißt dort Blaubeere und bildet ein von der Bevölkerung sehr geschätztes Genußmittel. Die in der Literatur behauptete Giftigkeit kann nach den Beobachtungen des Vf. wissenschaftlich durchaus nicht belegt werden, es muß vielmehr angenommen werden, daß teils Verwechslungen mit anderen Beeren (z. B. *Lonicera Xylosteum*), teils persönliche Idiosyn-

krasien verantwortlich gemacht werden müssen. (Pharm. Zentralhalle 54. 71—73. 23/1. Reval.) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

A. Eichengrün, *25 Jahre Arzneimittelsynthese*. Vortrag über die Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Arzneimittelsynthese. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 49—54. 24/1. 1913. [27/7. 1912.]) JUNG.

W. Mitlacher und O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau*. (Vgl. Pharm. Post 45. 717; C. 1912. II. 2132.) Bericht über 1912. III. (Pharm. Post. 45. 1077 bis 1082. 18/12. 1089—93. 21/12. 1101—6. 25/12. 1117—21. 28/12. 1912.) FÖRSTER.

C. Mannich und L. Schwedes, *Pantopon*. (Vgl. E. ANNELER, Arch. der Pharm. 250. 186; C. 1912. II. 65.) Vff. fanden im Pantopon 9,5% W., 9,4% HCl, 0,3% Mineralbestandteile, 47,5% Morphin, 11,2% Narkotin, 6,4% Kodein u. 10,9% andere Nebenalkaloide des Opiums. Das Pantopon besteht demnach im wesentlichen aus den salzsauren Salzen der Opiumalkaloide. — Im Anschluß hieran wird eine für das pharmazeutische Laboratorium verwendbare Methode zur Best. des Morphins und der Nebenalkaloide im Pantopon mitgeteilt. (Apoth.-Ztg. 28. 82—84. 29/1. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, *Opiopon*. Vff. haben zwei Proben des offenbar als Ersatz für Pantopon bestimmten Opionpons untersucht und dabei festgestellt, daß das Präparat eine sehr ungleichmäßige Zus. besitzt. Probe I. enthielt 5,13% W., 11,95% HCl, 5,52% Mineralbestandteile, 15,20% Nebenalkaloide, 48,40% Morphin, Probe II. 5,1% W., 7,3% Mineralbestandteile, 25,8% Nebenalkaloide, 20,9% Morphin und 13,4% flüchtige Basen als NH_4Cl . (Apoth.-Ztg. 28. 84—85. 29/1. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Thomas Wilson, *Methylenblau in pharmazeutischen Vorschriften*. Methylenblau wird aus zweierlei Gründen in pharmazeutischen Vorschriften angetroffen 1. seiner eigenen, medizinischen oder therapeutischen Wirkung wegen, hier zumeist in Pillen- oder Kapselform; 2. seiner färbenden Eigenschaften wegen, hier hauptsächlich zur Färbung von Sublimatlgg. dienend. Mischt man Methylenblau und Sublimatlgg., so fällt fast sogleich ein flockiger, violetter Nd. aus, welcher den gesamten Farbstoff enthält. Die Ausfällung beruht wahrscheinlich auf einer Ausfällung zw. zweier Haloidsalze (bei Anwendung von mit H_2SO_4 geklärter HgSO_4 -Lsg. entsteht kein Nd., sondern nur eine haltbare blaue Lsg.). Nur wenn in einer Lsg. von HgCl_2 1 : 1000 Methylenblau gelöst wird, findet anscheinend auch bei mehrtägigem Stehen keine Veränderung statt. Aus diesen Gründen, auch wegen der verschiedenen Formen, in denen Methylenblau auf den Markt kommt [als $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ und $2(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}) \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], eignet es sich nicht als Mittel zur Färbung stärkerer Sublimatlgg. Es wurden deshalb auch Krystallviolett, Methylviolett B extra (HOFMANN'S Violett), Nachtblau, Patentblau und Toluidinblau auf das Verhalten gegen HgCl_2 geprüft und gefunden, daß nur Patentblau und Nachtblau damit klare Lsgg. bilden und als Färbungsmittel für starke HgCl_2 -Lsgg. brauchbar sind. Deren Preis beträgt überdies nur etwa die Hälfte von demjenigen des Methylvioletts. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 99—100. 25/1. [15/1.*] Edinburg.) BLOCH.

A. Goris und M. Voisin, *Zur Bestimmung des ätherischen Wurmfarnextraktes und zur Vereinheitlichung der analytischen Methoden*. In einigen Extrakten deut-

schen, schweizerischen und französischen Ursprungs wurde der Gehalt an Roh-Filicin nach der Vorschrift der Pharm. Helvet. und nach dem von ED. SCHMIDT ausgearbeiteten Magnesiaverfahren bestimmt. Es ergab sich, daß die Methode der Pharm. Helvet. zu hohe Werte liefert, weil der Ä., welcher sich in dem Barytwasser löst, andere, nicht aus Filicin bestehende Stoffe mit sich führt, die dann durch die HCl mitgefällt werden und als Filicin zur Wägung kommen. Beide Verf. geben die gleichen Resultate, wenn man zuvor aus der Barytsg. den gel. Ä. entfernt. Man erwärmt zu diesem Zweck die nach der Methode der Pharm. Helvet. sich ergebenden 86 g Lsg. zur Entfernung des gel. Ä. auf 45–50°, filtriert, wäscht Kolben und Filter mehrmals mit Barytwasser nach, läßt erkalten, gibt 100 ccm Ä. und sodann HCl hinzu, zieht die äth. Schicht ab, schüttelt weiter mit 50, 30 und 20 ccm Ä. aus und beendet die Best. wie angegeben. Die Differenz zwischen der Methode der Pharm. Helvet. und der obigen Modifikation beträgt ca. 30%. — Im Vakuum über H₂SO₄ verlieren die Extrakte ca. 2% an Gewicht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 705–10. Dez. 1912.) DÜSTERBEHN.

Em. Perrot, *Die Kultur des Mohns und der Opiumhandel*. Es handelt sich um einen kurzen Auszug aus dem Bericht von R. MILLANT an das Unterrichtsministerium über den Anbau des Mohns, die Gewinnung des Opiums u. den Handel mit letzterem in der Türkei. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 722–26. Dez. 1912.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Bouchonnet, *Über die Adsorption der Farbstoffe durch die Ocker in saurer und alkalischer Flüssigkeit*. Vf. vervollständigte seine Arbeiten über die Adsorption der Farbstoffe durch die Ocker (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 454; C. 1912. II. 58), indem er den Einfluß verschiedener Faktoren, insbesondere der Temp., SS., Basen, Natur des Lösungsmittels, auf das Adsorptionsvermögen der Ocker, sowie die Lichtechtheit einiger Farbstoffe, studierte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 1–4. 1911.) DÜSTERBEHN.

N. Parravano, *Über die chemische Zusammensetzung des Hauynits von Colli Albani*. (Gazz. chim. ital. 42. II. 617–20. — C. 1913. I. 191.) GRIMME.

N. Parravano, *Beitrag zur chemischen Kenntnis der Pyroxene der Provinz Rom*. (Gazz. chim. ital. 42. II. 620–23. — C. 1912. II. 1987.) GRIMME.

L. Magistretti, *Ilmenit aus der Felsenhöhle von Sasso di Chiesa (Val Malenco)*. Der Ilmenit tritt an genannter Stelle in pechschwarzen, metallisch glänzenden Tafeln und Rhomboedern vor (siehe Abbildung im Original). Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
0,65	47,20	33,50	15,00	1,34	1,00	—	0,90

D. 4,55. In einer Tabelle findet sich eine Zusammenstellung verschiedener Analysen von Ilmenit aus der Literatur. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 761–67. 1/12. 1912. Mailand. Mineralog. Lab. des Museo Civico di Storia Naturale.) GRIMME.

O. Novák, *Beitrag zur Kenntnis des südböhmischen Braunkohlenvorkommens*. Es wurden Braunkohlen aus der Gegend von Protivin untersucht. Die Kohle zeigt

eine starke lignitische Ausbildung. Aus den angeführten Analysen geht hervor, daß der Aschengehalt und der Schwefelgehalt (2,4%) ziemlich bedeutend ist. Der ziemlich hohe Bitumengehalt (1,6%) ermöglicht ein leichtes Brikettieren. Die Kohle enthält größtenteils Gries und Staub und muß deshalb brikettiert werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 43—45. 25/1.)

JUNG.

R. Nasini und C. Porlezza, *Über das Vorkommen natürlicher ozonhaltiger Wässer und Erklärungen für das Phänomen. Acqua forte delle Bagnore von Monte Amiata.* Nach einer Zusammenstellung der sehr spärlichen und sich oft widersprechenden Literatur über das Vorkommen von natürlichen ozonhaltigen Wässern beschreiben die Vff. ihre Unterss. des „Acqua forte delle Bagnore“. Zum *qualitativen Nachweise von Ozon* eignen sich nachstehende Reagenzien: 1. Jodkaliumstärkepapiert (1% KJ). — 2. Jodkaliumlackmuspapier nach HOUZEAU (1% KJ). — 3. Guajacpapier, hergestellt durch Tränken von Filtrierpapier mit 5%ig. Guajaccharzlg. — 4. Säurefreies AuCl_3 -Papier. — 5. MnCl_2 -Papier. — 6. Tetramethylbasenpapier nach ARNOLD. — 7. Blattsilber. — Genannte Reagenspapiere wurden sowohl in die Nähe der ausfließenden Quelle, als auch im Quellbecken und Quellwasser ausgelegt. Jedesmal war eine deutliche Rk. bemerkbar. — *Quantitativer Nachweis des Ozons.* Bestimmung im ausströmenden Gasgemische. Der Hals eines großen, umgekehrten Trichters, unter dem sich das Gas sammelt, wird mittels Gummischlauch mit einer KOH enthaltenden Waschflasche (zur Absorption der CO_2) und diese mit einem 700 ccm fassenden Aspirator verbunden. Das eingesaugte Gas wird mit einer $\frac{2}{1}$ -n. KJ-Lsg. durchgeschüttelt, $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -n. Thio-sulfatlsg. titriert. 600 ccm des Gasgemisches enthielten 0,1 ccm Ozon. — Bestimmung des in Wasser gelösten Ozons. 250 ccm W. wurden mit KJ in alkal. Lsg. behandelt, nach einiger Zeit mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Thio-sulfat titriert. Gefunden 0,21 ccm Ozon in 1 l W. von 21,5°. Eine andere Best. mit As_2O_3 ergab 0,135 ccm Ozon in 1 l W., eine dritte mit H_2O_2 und KMnO_4 0,153 ccm in 1 l W. — Bestimmung der anderen, außer Ozon, im Wasser gelösten Gase. Die Best. der freien CO_2 nach FRESSENIUS-CLASSEN ergab einen Gehalt von 543,72 ccm in 1 l W. bei 21,5°. — Der Gehalt an O wurde nach WINKLER zu 1,26 ccm in 1 l W. bestimmt. — In Zusammenfassung der Resultate enthält also 1 l des untersuchten Mineralwassers bei 21,5° gel. 543,72 ccm CO_2 , 1,26 ccm O und 0,135 ccm Ozon, wobei die inerten Gase nicht berücksichtigt sind, wogegen das über dem W. aufgefangene Gasgemisch im Liter 934,5000 ccm CO_2 , 1,4936 ccm O und 0,0064 ccm Ozon enthält.

Verss. mit künstlich ozonisiertem W. ergaben, daß noch ein Gehalt von 0,1 ccm pro 1 l deutlich durch den Geruch bemerkbar ist, während mit KJ-Lsg. noch 0,02 ccm pro 1 l nachweisbar sind. — Im zweiten Teile ihrer Arbeit besprechen die Vff. alle Möglichkeiten der B. des Ozons in dem betreffenden Mineralwasser u. kommen dabei zu dem Schlusse, daß aller Wahrscheinlichkeit die Autoxydation von Ferrocarbonat, eventuell auch der Lebensprozeß von Schwefelbakterien (Beggiatoen) an der Ozonbildung stark beteiligt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 740—50. 1/12. 803—11. 15/12. 1912; Chem.-Ztg. 37. 129. 30/1. 1913. Pisa.)

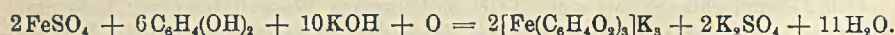
GRIMME.

Analytische Chemie.

E. Bosshard und W. Burawzow, *Zur Bestimmung des Magnesiumchlorids im Wasser.* Eine Nachprüfung des Verf. von PFEIFFER (vgl. EMDE u. SENST, Ztschr.

f. angew. Ch. 22. 2236; C. 1909. II. 2197) ergab, daß es zu einer auch nur annähernden Best. des Gehaltes an $MgCl_2$ nicht tauglich ist, doch scheint die nach diesem Verf. zu ermittelnde, beim Erhitzen des Trockenrückstandes entweichende Menge HCl einen Maßstab für das Korrosionsvermögen eines W. zu liefern. Eine genaue Best. des in dem Abdampfückstande eines W. enthaltenen $MgCl_2$ kann erfolgen auf Grund der Löslichkeit von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in einem Gemische gleicher Raumteile A. und Ä., in dem $NaCl$ unl. ist. Wird diese alkoh.-äth. Lsg. mit W. verd., so kann man in einem Teile der Lsg. leicht den Gesamtchloridgehalt titrieren; im anderen Teile kann der Gehalt an CaO festgestellt werden. Nach diesem Verf. kann auch der Gehalt eines W. an $MgCl_2$ richtig gefunden werden, das neben $MgCl_2$ und $NaCl$, noch Gips und die Dicarbonate von Ca und Mg enthält. Beleganalysen vgl. Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 70—72. 31/1. 1913. [9/11. 1912.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Karl Binder und R. F. Weinland, *Über eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff*. Die tiefrote Lsg., welche durch Alkalien in einer Lsg. von Brenzcatechin und Ferrisalz entsteht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1113; C. 1912. I. 1821), enthält Alkalisalze der roten Tribrenzcatechinferrisäure $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$. Verwendet man Ferrosalz, so ergeben sich die gleichen Alkalisalze, da in diesem Falle aus der Luft Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit aufgenommen wird:



Beim Arbeiten in einer möglichst sauerstofffreien Atmosphäre tritt bei Zusatz der KOH nur schwach blaßrote Färbung auf. Bringt man diese Lsg. an die Luft, so färbt sie sich rasch von oben her tief dunkelrot. Aus $FeSO_4$ wird bei Ggw. von Brenzcatechin durch Lauge kein Ferrohydroxyd gefällt; es entsteht also auch mit zweiwertigem Fe eine komplexe S., und zwar eine farblose Brenzcatechinferrosäure. — Vf. benutzen diese Rotfärbung einer alkal. Brenzcatechin-Ferrosulfatlsg. durch elementaren Sauerstoff zu einem scharfen Nachweis dieses Gases. Der benutzte App., sowie die Arbeitsweise wird im Original an Hand einer Figur eingehend erläutert.

Zur Füllung werden neben Brenzcatechin reinstes oxydfreies MOHR'sches Salz u. ausgekochtes W. benutzt. Durch längeres Einleiten von O_2 -freiem H_2 (Waschen mit alkal. Natriumhydro sulfatlsg.) wird jede Spur O_2 aus dem App. entfernt. Leitet man alsdann ein Gas ein, welches O_2 enthält, so erfolgt Rotfärbung. Z. B. gibt der Wasserstoff eines KIPPSchen App. (aus Zn u. H_2SO_4) noch nach 2-stdg. Entw. eine deutliche O_2 -Rk.; H_2 aus einer Bombe liefert eine starke Rk., ebenso eine Probe Leuchtgas. In CO_2 (aus einem KIPPSchen App. entwickelt) konnten Spuren von O_2 nachgewiesen werden. — Auch Sauerstoff, der in Fll. gel. ist, kann mit dem Reagens nachgewiesen werden, z. B. der O_2 im natürlichen W. — Möglicherweise kann die Rk. zur colorimetrischen, quantitativen Best. sehr kleiner Mengen O_2 verwendet werden. — Auch zur quantitativen Absorption von O_2 aus Gasgemischen läßt sich die alkal. Ferrosulfat-Brenzcatechinlsg. benutzen; bei Verwendung der HEMPEL'schen Absorptionspipette war ein 5 Min. langes, kräftiges Schütteln erforderlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 255—59. 8/2. [10/1.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) JOST.

Wm. H. Walker und Walter A. Patrick, *Die Bestimmung von Sauerstoff in Eisen und Stahl durch Reduktion in einem elektrisch heizbaren Vakuumofen*. 25 g des auf O zu untersuchenden Metalles werden in einem Graphittiegel mit 4—5 g feinst gepulvertem Graphit gemischt und in dem an der Hand einer Abbildung näher beschriebenen Vakuumofen bei einem Vakuum von 0,01 mm 15 Minuten auf

500—600° erhitzt. Nach dem Erkalten wird über H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneter N in das System geleitet, durch längeres Durchleiten aller O garantiert entfernt und abermals 5 Minuten im Vakuum auf 900—1000° erhitzt. Bei dieser Temp. ist die Reduktion vollständig. Das gebildete CO wird mit trockenem N aus dem System über auf 130° erhitztes Jodpentoxyd in einem näher beschriebenen App. gedrückt u. hier zu CO_2 oxydiert. Das dabei abgeschiedene freie Jod wird in 10%ig. KJ-Lsg. absorbiert und mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlg. titriert. Vf. erklären die Brauchbarkeit ihrer Methode an zahlreichen Beispielen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 799—801. November [September*] 1912. Boston. Massachusetts. Technol. Inst.)

GRIMME.

P. H. Conradson, *Apparat und Methode zur Bestimmung des Schwefels in Erdöl, Leucht- und Schmierölen*. In vielen geringwertigen, wenig raffinierten Petroleumölen kann ein großer Teil des Gesamtschwefels in Form von Sulfonaten oder Sulfaten vorhanden sein, welche in den Lampenmethoden der Beobachtung entgehen, bei den Methoden der direkten Oxydation aber von den anderen Schwefelverbb. nicht unterschieden werden. Der Vf. hat eine Methode und einen App. ausgearbeitet, um größere Mengen Öl zu verbrennen, so wie es aus der Quelle kommt, und bestimmt auch die Schwefelverbb., welche im Dochte zurückbleiben. Er fand so folgende Werte:

	Schwefel in der Lampe berechnet als % S	Schwefelverbb. im Docht, Sulfonate u. Sulfate berechnet als % SO_2
aus Pennsylvana oder Western-Rohöl: Leuchtöle		
1. Kerosin	0,015	—
2. Kerosin	0,035	Spur
2a. Kerosin in 25 ccm Rückstand . .	0,038	Spur
3. Kerosin	0,071	0,0075
3a. Kerosin in 25 ccm Rückstand . .	0,135	0,013
4. Kerosin	0,018	—
4a. Kerosin in 25 ccm Rückstand . .	0,057	—
Schmieröle:		
1. Turbinenöl	0,035	—
2. Turbinenöl	0,098	0,098
3. Engine oil	0,354	0,018
4. Maschinenöl	0,345	0,032
5. Heavy gas Engine oil	0,080	0,074.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 842—44. November [September] 1912. Galena-Signal Oil Co., Franklin Pa. Vortrag auf dem 8. Internat. Kongreß für angewandte Chemie New York.)

BLOCH.

D. Vitali, *Über eine neue Bromreaktion*. Eine Schilderung der Arbeiten GUARESCHI (C. 1912. II. 635 u. 867). (Boll. Chim. Farm. 51. 813—15. Dezember 1912.)

GRIMME.

Koehler und Marquoyrol, *Bemerkungen über die Bestimmung des Stickoxyds*. Das Verf. von O. BAUDISCH u. G. KLINGER (S. 127) ist nicht anwendbar, wenn ein Gasgemisch von NO, N_2O , N, CO_2 u. CO vorliegt, weil durch das KOH auch die CO_2 absorbiert wird. Vf. schlagen vor, das NO durch O in N_2O_3 zu überführen und dieses nicht durch KOH, sondern durch Äthylanilin zu absorbieren. Man versetzt 80 ccm des betreffenden Gases mit 0,6 ccm Äthylanilin, läßt dann mit Hilfe einer DOYÈRESchen Pipette, Blase für Blase, soviel O hinzutreten, daß nach voll-

ständiger Absorption des N_2O_5 noch ein Überschuß von ca. 5 ccm O vorhanden ist, mißt das übrig gebliebene Gas, behandelt es mit 0,2 ccm 50%ig. KOH, um die CO_2 zu entfernen, mißt das Gas von neuem und wiederholt die Behandlung mit Kalilauge zur Kontrolle noch einmal. Hierauf gibt man 0,3 ccm der gleichen Kalilauge und ein Stückchen einer Pyrogallussäuretablette hinzu, schüttelt bis zum konstanten Volum, mißt den Gasrückstand und beendet die Analyse in üblicher Weise. — Man setze dem Volum v des zu analysierenden Gases $(0,285 v + 5)$ ccm O zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 69—72. 20/1.) DÜSTERBEHN.

F. Lehmann, *Zur quantitativen Ausmittlung des Arsens. II. Mitteilung. Untersuchung von Blut und Harn.* Vf. hat das Verf. von RUPP und LEHMANN (Arch. d. Pharm. 250. 382; C. 1912. II. 1237) auf die Unters. von Blut und Harn ausgedehnt. Die teilweise Flüchtigkeit des in Form von Salvarsan vorhandenen As bei dieser Arbeitsweise machte eine Vorbehandlung mit $KMnO_4$ notwendig. Man verfährt wie folgt. I. Harn. 500 ccm Harn verrührt man k. mit 2,5 g fein gepulvertem $KMnO_4$, dampft die Fl. auf dem Drahtnetz fast bis zur Trockne ein, wobei man lästiges Schäumen durch einen Zusatz von 0,3—0,5 g festen Paraffins verhindert, und verreibt den feuchten Salzurückstand gleichmäßig mit 5 g pulverisiertem $KMnO_4$ und 10 ccm verd. H_2SO_4 . Nach 3—5 Minuten gibt man unter Umrühren 20 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, setzt nach beendigter Gasentw. 30 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. zu, erhitzt zur Verjagung freien Chlors bis zum Sieden, gießt die h. Fl. in einen Kjeldahlkolben um, spült mit 30 ccm konz. H_2SO_4 nach, gibt 5 g entwässertes $FeSO_4$ hinzu, kühlt ab, versetzt das Gemisch mit 50 g NaCl u. destilliert mit verlängertem STUTZERSchen Kugelaufsatz im Sandbade ab. Die Vorlage enthält 100 ccm W. u. 40 g $NaHCO_3$. Man beendet die Analyse in der l. c. angegebenen Weise. — II. Blut. 25—50 g Blut vermischt man in einem Kjeldahlkolben mit 2,5 g pulverisiertem $KMnO_4$, gießt nach 10 Minuten vorsichtig unter Umschwenken 60 ccm konz. H_2SO_4 ein, läßt erkalten, gibt nochmals unter Umschwenken u. ev. Kühlen 10 g $KMnO_4$ in kleinen Portionen hinzu, läßt unter häufigem Umschütteln 15 Minuten stehen und versetzt mit 30 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. Nach dem Erkalten gibt man 7,5 g $FeSO_4$, 50 g NaCl und 3—5 g Olivenöl hinzu und verfährt weiter wie oben angegeben. (Arch. d. Pharm. 251. 1—4. 25/1. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gino Zuccari, *Nachweis und Bestimmung von Arsen in der Erde eines Grabes.* Zur Unters. lagen 4 Erdproben vor, 3 vom Grabe selbst aus einer Tiefe von 0,25, 1,30 und 1,80 m, die vierte war 10 m seitwärts in 1 m Tiefe entnommen. Zum qualitativen Nachweis diente die GUTZETSche Rk. mit dem Bodenauszuge durch konz., arsenfreie H_2SO_4 . Da in allen 4 Proben As-Verbb. nachweisbar waren, wurden von jeder Probe zur quantitativen Best. 4 Auszüge gemacht, mit W., mit stark verd. NH_3 , mit stark verd. Sodalsg. und mit verd. H_2SO_4 . Die Best. wurde ausgeführt mit der von BRESSANIN modifizierten Methode nach BLATTNER und BRASSEUR (Boll. Chim. Farm. 50. 691; C. 1911. II. 1964) nach Zerstörung der organischen Substanz mit nitrosen Dämpfen. In allen Fällen konnten reichliche Mengen von As nachgewiesen werden. Zum einwandfreien Nachweis von As-Vergiftungen empfiehlt Vf. dringend nicht nur die Graberde selbst, sondern auch mindestens 1 Probe aus der weiteren Umgebung des Grabes zu analysieren. (Gazz. chim. ital. 42. II. 633—38. 14/12. 1912. Padua. Lab. d. chem.-pharm. u. toxikolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

S. Fischl, *Über die alkali-acidimetrische Bestimmung der Tonerde und die Acidimetrie der freien Säure in Aluminiumsalzen.* Auf Grund zahlreicher Verss.,

die an der Hand ausführlicher Tabellen erläutert werden und betreffs deren auf das Original verwiesen wird, kommt Vf. zu folgendem Schlusse: Die salz- oder schwefelsaure Tonerdelsg. wird nach einer approximativen direkten Titration mit Phenolphthalein auf eine Verdünnung von ungefähr 3 cem $\frac{1}{1}$ -n. pro 100 cem Endvolumen gebracht. In einem Teile wird 1. die Gesamtsäure bestimmt durch Versetzen der Aluminiumsalzlg. mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Lauge bis zur klaren Lsg. in der Kälte und zurücktitrieren in der Hitze mit HCl und Phenolphthalein unter Zusatz von neutralem, aufgeschlemmten BaSO_4 . In einem zweiten Teile wird 2. die freie S. in einer Platinschale nach Zusatz von ca. 0,1,5 g neutralisiertem Natriumfluorid pro 1 cem $\frac{1}{1}$ -n. der Aluminiumsalzlg. mit $\frac{1}{1}$ -n. Lauge u. Phenolphthalein direkt titriert. (Abhandl. d. deutschen naturwissensch.-med. Vereins f. Böhmen „Lotos“ III. 213—37. 31/1. Prag. Lab. f. physik. u. Elektrochemie d. deutschen techn. Hochschule. Sep. v. Vf.) GRIMME.

D. J. Demorest, *Die Bestimmung von Chrom und Vanadium in Stahl*. Der Vf. erweitert seine Methode zur Best. des Vanadiums im Eisen und Stahl (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 249; C. 1912. I. 1400) auf gleichzeitige Best. des Chroms. Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten von dreiwertigem Cr u. vierwertigem V gegen KMnO_4 . In der schwefelsauren Lsg. des Metalls wird mit Natriumwismutat Cr, V und Mn oxydiert, MnO_2 abfiltriert; durch Reduktion mit $\frac{1}{100}$ -n. FeSO_4 zu Cr_2O_3 und V_2O_4 und darauffolgende Oxydation mit $\frac{1}{100}$ -n. KMnO_4 , wobei nur V_2O_4 zu V_2O_5 oxydiert wird, läßt sich die Menge des Cr und V quantitativ bestimmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 895. Dez. [17/9.] 1912. Ohio State Univ. Columbus. Dep. of Metallurgy) ELLMER.

Chemikerauschuß des U. S. Stahlverbandes, *Die Methoden des U. S. Stahlverbandes für die Handelsbemusterung und Analyse von Roheisen*. Betreffs der Handelsbemusterung wird auf das Original verwiesen. Zur chemischen Analyse werden folgende Methoden empfohlen: Best. von Silicium. 1. Methode DROWN: Erforderliche Lsg.: Eine Mischung von 750 cem HNO_3 (D. 1,20) + 250 cem H_2SO_4 (D. 1,50), 0,4693 resp. 0,9386 g des Musters werden in einer Porzellanschale mit 15–25 cem obiger Lsg. bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen erhitzt, der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 10 cem verd. HCl (HCl [D. 1,20] und W. zu gleichen Teilen) durchfeuchtet und mit 50 cem W. gekocht. Ungelöst bleiben SiO_2 und Graphit, welche auf einem Filter von 9 cm Durchmesser gesammelt, mit verd. HCl und dann mit W. gewaschen werden. Glühen bis zur Verflüchtigung des Graphits. — 2. Salzsäuremethode nach FORD. 0,4693, resp. 0,9386 g des Materials werden in einer Porzellanschale mit 20–30 cem konz. HCl zur Trockne verdampft, Rückstand in 20 cem verd. HCl aufnehmen, nach Zusatz von 60 cem W. 5 Minuten kochen, ungel. abfiltrieren, waschen und glühen.

Bestimmung von Schwefel. Erforderliche Lsg.: 1. Stärkelsg. Zu 1 l sd. W. gibt man eine Anreibung von 6 g Stärke in 100 cem k. W., 5 Minuten kochen, nach dem Abkühlen mit einer Lsg. von 5 g ZnCl_2 in 50 cem k. W. versetzen, unter öfterem Schütteln 1–2 Tage stehen lassen und nach dem Absitzen klar abgießen. — 2. Jodlsg. 10 g KJ + 4,5 g resublimiertes Jod werden in 25 cem k. W. gel., auf 1000 cem auffüllen und so einstellen, daß 1 cem = 0,01 g Schwefel entspricht. — 3. Verd. HCl. Eine Mischung aus gleichen Teilen HCl (D. 1,20) und W. — 4. Ammoniakalische Cadmiumchloridlsg. 5 g Cadmiumchlorid, 375 cem W., 625 cem Salmiakgeist. — 5. 5%ig. KOH. — 6. Ammoniakalische ZnSO_4 -Lsg. 10 g ZnSO_4 , 625 cem starker NH_3 , 375 cem W. — a) MaBanalytische Bestimmung: 2,5 bis 5,0 der Probe werden in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Hahnrichter,

die andere Bohrung dient zur Aufnahme eines Gasableitungsrohres, welches mit einer Absorptionsflasche verbunden ist, die mit einer genügenden Menge der Absorptionsfl. 4, 5 oder 6 beschickt ist. Man läßt aus dem Hahntrichter 50—60 cem verd. HCl in den Kolben fließen, erhitzt bis zur Lsg., saugt die letzten Spuren H_2S in die Absorptionsfl. und titriert wie folgt: Die in ein Becherglas übergespülte Fl. wird mit 10 cem Stärkelsg. versetzt, neutralisieren (das Volumen der Fl. soll nicht mehr wie 400 cem betragen) u. mit Jodlsg. auf Hellblau titrieren. — b) Gewichtsanalytische Methode. 5 g der Probe werden in einem geeigneten Kolben mit 100 cem konz. HNO_3 bis zur Lsg. erhitzt, nach dem Abkühlen mit 30 cem konz. HCl versetzen u. stark konzentrieren, überspülen in eine Porzellanschale u. nach vorsichtigem Zusatz von 1 g Na_2CO_3 zur Trockne verdampfen. In 35 cem konz. HCl lösen u. Lsg. zur Vertreibung der HNO_3 zur Trockne verdampfen, Rückstand in 75 cem W. h. lösen, Filtrat auf 200 cem verd. und heiß mit 10 cem 10%ig.

$BaCl_2$ -Lsg. fällen. $\frac{BaSO_4 \times 13,74}{5} = \% S.$

Bestimmung von Phosphor. 1. Maßanalytische Methoden. a) Säure-Alkalititration. Erforderliche Lsgg.: 1. Natronlauge. 6,6 g CO_2 -freies NaOH zu 1 l. — 2. HNO_3 . 10 cem konz. HNO_3 zu 1 l W. 1 cem soll 1 cem der NaOH genau sättigen. — 3. Ammoniummolybdatlsg. 65 g 85%ig. Molybdänsäure werden mit 142 cem W. und 143 cem konz. NH_3 bis zur Lsg. geschüttelt. Filtrierte Lsg. mit 715 cem HNO_3 (D. 1,20) verdünnen. — 4. 1%ig. Phenolphthaleinslg. in A. — 5. HNO_3 (D. 1,13). — 6. 2,5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. Außerdem eine der nachstehenden Reduktionslsgg. 5%ig. NH_4HSO_3 -Lsg., 5%ig. $FeSO_4$ -Lsg., 5%ig. KNO_2 -Lsg. oder konz. Zuckerlsg. — Lösen von 1—2 g der Probe in 40 cem HNO_3 (D. 1,13), Lsg. mit 1 g Ammoniumpersulfat kochen, filtrieren u. ungelöstes mit 2%ig. HNO_3 auswaschen. Filtrat mit geringem Überschuß von $KMnO_4$ -Lsg. oxydieren, MnO_2 mit einer der Reduktionslsgg. reduzieren, Lsg. bei 80° mit 40—60 cem Ammoniummolybdatlsg. versetzen und 5 Minuten schütteln, absetzen lassen, Nd. durch ein Filter von 9 cm Durchmesser filtrieren, mit 2%ig. HNO_3 eisenfrei waschen und mit 1%ig. KNO_3 -Lsg. entsäuern. Nd. im Fällungskolben in genügend Lsg. 1 lösen, stark verdünnen und zurücktitrieren (Indicator Phenolphthalein). Verbrauchte cem Alkali $\times 0,01$ resp. 0,02 (je nach Einwage) = $\frac{1}{1000}\%$ P. — b) Titration mit $KMnO_4$. Erforderliche Lsgg.: 1. Säurehaltige $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., konz. NH_3 50 cem, H_2SO_4 (1:1) 502 cem, auffüllen zu 1 l. — 2. 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. 1 cem = 0,0056% P. bei einer Einwage von 1 g Substanz. Der Molybdänniederschlag wird mit $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. oder 2%ig. H_2SO_4 eisenfrei gewaschen, in verd. NH_3 gel., die Lsg. mit 8 g granuliertem Zn und 75 cem verd. H_2SO_4 reduziert, filtriert und nach dem Erkalten mit $KMnO_4$ titriert. — 2. Gewichtsanalytische Methoden. Erforderliche Lsgg.: 1. Ammoniumcitrat. 50 g Citronensäure, 350 cem konzentrierte NH_3 , 650 cem W. — 2. Magnesiummischung. 84 g $MgSO_4$, 250 g NH_4Cl , 665 cem W., 335 cem NH_3 . — 3. Verd. NH_3 (1 + 4). a) Bestimmung als Ammoniumphosphormolybdat. 1—5 g werden in glasierter Porzellanschale nach Lsg. mit 25—60 cem HNO_3 (D. 1,13) zur Trockne verdampft, nach dem Erkalten wird mit 30 cem konz. HCl abgedampft, der Rückstand mit 10 cem HNO_3 1 Minute erhitzt u. in 60 cem W. gel. Unl. mit 2%ig. HNO_3 auswaschen. Klares Filtrat (nicht mehr wie 150 cem) mit 25 cem NH_3 versetzen, Nd. wieder auflösen durch Zusatz von 10 cem HNO_3 , auf 80° erhitzen und mit 50—75 cem Molybdatlsg. fällen und 5 Minuten schütteln. Nd. mit 2%ig. HNO_3 waschen u. bei 115° trocknen. Nd. $\times 1,63$, dividiert durch Anfangsgewicht = % P. — b) Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Auflösen des Molybdänn. in Ammoniumcitrat u. mit 5—10 cem Magnesiummischung fällen. Weiterverarbeiten nach der üblichen Methode.

Bestimmung des Mangans. 1. Colorimetrische Methode: 50—200 mg

werden heiß in 10 ccm HNO_3 (D. 1,20) gel., mit 0,5 g Ammoniumpersulfat bis zur Zerstörung der Kohle gekocht, Lsg. mit 15 ccm AgNO_3 -Lsg. (= 0,02 g AgNO_3) u. 1 g Persulfat bis zur B. der charakteristischen Permangananfärbung kochen. Vergleichen der Färbung im Colorimeter mit einer Testlsg., die in 1 ccm 0,01% Mn enthält. — 2. Maßanalytische Methode: Die erhaltene Permanganatlsg. wird nach dem Überfüllen in ein geeignetes Becherglas u. Versetzen mit 10 ccm 0,25%ig. NaCl -Lsg. mit Natriumarsenitlsg. titriert (10 g As_2O_3 gel. in Lsg. von 30 g Soda in 250 ccm W. u. Auffüllen auf 1 l, hiervon 62,5 ccm verd. auf 1 l). — 3. Gewichtsanalytische Methode. 5 g der Probe in 75 ccm HNO_3 (D. 1,20) gel. und Lsg. zur Trockne verdampfen, Rückstand in 35 ccm konz. HCl lösen, mit 60 ccm W. verdünnen, Lsg. stark konzentrieren, filtrieren u. mit 50 ccm HNO_3 HCl abrauchen, in 75 ccm HNO_3 lösen und in der Hitze mit 5 g KClO_3 versetzen, nach 5 Minuten langem Kochen abkühlen, durch Asbest filtrieren. Nd. (MnO_2) mit HNO_3 eisenfrei waschen und in Ammoniumbisulfatlsg. lösen. Lsg. nach dem Filtrieren mit 10 ccm HNO_3 kochen, mit 15 ccm 20%ig. Ammoniumacetatlsg. versetzen u. mit NH_3 fällen, Nd. (Fe -Verb.) abfiltrieren u. Lsg. nach dem Versetzen mit 5 ccm Eg. mit 10 ccm Natriumphosphatlsg. (10%ig.) + NH_3 in der Siedehitze fällen. Nd. 10 Minuten glühen. $\frac{\text{Nd.} \times 28,69}{5} = \% \text{ Mn.}$

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. 1. Direkte Verbrennungsmethode. 0,2727 g des Musters werden in einem näher beschriebenen Apparat bei ca. 1000° unter Einleiten von O verbrannt, die gebildete CO_2 wird entweder in 80–100 ccm Barytwasser oder 50 ccm $\frac{1}{6}$ -n. KOH absorbiert. Der Prozentgehalt an C wird entweder aus der Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes oder durch Titration mit $\frac{1}{6}$ -n. HCl bestimmt; diente zur Absorption Barytwasser, so wird das abgeschiedene BaCO_3 abfiltriert und geglüht; man kann aber auch den Gehalt des Barytwassers vor und nach der Absorption titrimetrisch feststellen. — 2. Methode mittels Lösung und Verbrennung. 1 g Substanz wird mit 100 ccm Kupferammoniumchloridlsg. (300 g Kupferammoniumchlorid gel. in 1 l sd. W., nach dem Abkühlen versetzt mit 60 ccm konz. HCl und durch Asbest filtriert) bei 70–80° unter Schütteln gel., Ungelöstes im Platingoochziegel abfiltrieren, mit verd. HCl auswaschen und mit W. säurefrei waschen. Trocknen bei 100–105°, wiegen und glühen im O-Strome. Verlust = Kohlenstoff.

Bestimmung des Graphitkohlenstoffs. Lösen von 1 g in 40 ccm HNO_3 (D. 1,13), Ungelöstes über Asbest filtrieren und eisen- und säurefrei waschen, SiO_2 durch h. KOH (D. 1,10) oder Flußsäure ausziehen, abermals auswaschen, trocknen, wägen und glühen. Verlust Graphit. — Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs. 1. Indirekte Methode. Gesamtkohlenstoff – Graphitkohlenstoff = gebundener Kohlenstoff. — 2. Colorimetrische Methode. Lösen von 1 g in 30 ccm HNO_3 (D. 1,20), Filtrat auf 100 ccm auffüllen. 10 ccm der Lsg. werden im Colorimeter mit einer Standard-eisenlsg. verglichen.

Bestimmung von Titan. Lösen von 5 g in 50 ccm konz. HCl , Ungelöstes abfiltrieren und waschen, SiO_2 mit HF und H_2SO_4 entfernen, trocknen und glühen. Aufschließen mit 4 g Na_2CO_3 , Schmelze in h. W. lösen und Natriumtitanat abfiltrieren, vom Filter in h. verd. H_2SO_4 lösen und Ti colorimetrisch bestimmen durch Versetzen mit 5 ccm H_2O_2 u. Vergleichen mit gleichbehandelter Standardlsg. — Bestimmung von Kupfer. Entweder gravimetrisch durch Reduzieren der schwefelsauren Lsg. mit Ammoniumbisulfid und Füllen des Cu mit Natriumhyposulfit, abfiltrieren, glühen und wiegen als CuO . Der Glührückstand kann zur volumetrischen Cu-Best. benutzt werden durch Lösen in HNO_3 , Verdünnen auf 150 ccm und Versetzen mit konz. NH_3 bis zur beständigen Bläuung, Versetzen mit 10 ccm 40%ig. KJ -Lsg. und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit 0,8%ig.

Thiosulfatlg. 1 ccm Thiosulfat = 0,002 g Cu. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 801—12. November 1912.) GRIMME.

Wilhelm Beckers, *Über vergleichende Quecksilberbestimmungen nach Farup und nach Schumacher-Jung im Harn*. Vf. hat eine Reihe von Hg-Bestst. im Harn vergleichsweise nach der Methode von FARUP u. derjenigen von SCHUMACHER u. JUNG (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 461; C. 1902. II. 1159) ausgeführt und nach beiden Verf. im Gegensatz zu den Angaben von SCHUMACHER u. JUNG gut übereinstimmende Resultate erhalten. Entgegen der Vorschrift von FARUP hat Vf. indessen den Harn jedesmal mehrere Stdn. mit dem Zinkpulver in saurer Lsg. stehen lassen. Ebenso hat Vf. abweichend von der FARUPschen Vorschrift, vor den einzelnen Wägungen des Amalgamier Röhrchens nach dem Hindurchleiten des trocknen Luftstromes bis zur Gewichtskonstanz gewogen und dann zur Verflüchtigung des Hg geglüht. (Arch. d. Pharm. 251. 4—7. 25/1. Aachen.) DÜSTERBEHN.

E. Tassilly, *Bestimmung des Kupfers in den Nahrungsmittelkonserven mit Hilfe des Spektrophotometers*. Das Maximum der Absorption einer Lsg. von Kupferferrocyanid liegt im Grün zwischen den Teilstrichen 115—125 des Mikrometers, die Linie *D* beim Teilstrich 80. Die Absorption ist proportional dem Kupfergehalt der Lsg. — Zur Best. des Cu in den Konserven trocknet man 10—15 g der letzteren, erhitzt sie soweit, daß sie verkohlen, ohne ihre Form zu verlieren, behandelt den Rückstand 1—3 Stdn. auf dem Wasserbade mit 2—5 ccm H_2SO_4 , verdünnt die M. mit W., filtriert und wäscht den Rückstand aus. Zur Trennung des Fe und Cu fällt man letzteres in der Siedehitze durch Na-Hyposulfit aus, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, trocknet und verascht ihn vorsichtig im Porzellantiegel. Man nimmt den Rückstand in 1—1,5 ccm H_2SO_4 und einigen Tropfen HNO_3 auf, verdampft den Säureüberschuß, löst die M. in W., versetzt mit 2 ccm einer Kaliumferrocyanidlg., die pro ccm 0,07 g $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ enthält, füllt auf 100 ccm auf und prüft im Spektrophotometer. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 72—74. 20/1.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Über die maßanalytische Bestimmung des Wismuts durch Titration der chlorwasserstoffsäuren Lösung von Wismutoxyjodid mittels Alkalien*. Löst man eine l. oder unl. Bi-Verb. in W. + HCl u. gibt man zu der entstandenen Lsg. eine Lsg. von KJ, so entsteht eine tiefcitrongelbe Lösung von BiOJ. Versetzt man letztere mit KOH, so scheidet sich nach Neutralisation der überschüssigen HCl weißes Wismutoxyhydrat aus. Die gelbe Farbe der Lsg. schlägt in dem Augenblicke in farblos um, wo alles BiOJ zers. ist. Hierauf basiert Vf. eine Methode zur maßanalytischen Best. des Bi. Man löst 0,4 g des Bi-Salzes in einer genügenden Menge von $\frac{1}{4}$ -n. HCl, gibt 2,0 g KJ hinzu und füllt auf 100 ccm auf. 25 ccm der tiefledergelben Lsg. werden mit NaOH zurücktitriert. Aus der Differenz der verabreichten u. der zur Neutralisation der verwandten Säuremenge ccm NaOH läßt sich der Gehalt an Bi leicht berechnen. $2Bi = 2NaOH$, entsprechend der Gleichung: $2BiOJ + 2NaOH = Bi_2O_3 + 2NaJ + H_2O$. (Pharm. Zentralhalle 54. 103—4. 30/1.) GRIMME.

I. Bellucci und L. Grassi, *Über die Anwendung von Cupferron in der quantitativen Analyse*. Cupferron, das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins, $C_6H_5 \cdot (NO) \cdot N \cdot ONH_4$, gibt mit Titansalzlsgg. in schwach salz- oder schwefelsaurer Lsg. einen unl., konstant zusammengesetzten Nd., $[C_6H_5(NO) \cdot N \cdot O]_4Ti$. Dieses Verhalten haben die Vf. zur quantitativen Best. von Titan ausgearbeitet. Eine 6%ige Cupferronlg. gibt man in der Kälte zu der zu untersuchenden, schwach mit HCl

oder H_2SO_4 angesäuerten Ti-Lsg., bis sich neben dem gelben Nd. eben ein weißer Nd. bildet. Nach einigen Minuten wird abfiltriert, der Nd. mehrmals mit k. W. ausgewaschen, im Wassertrockenschrank getrocknet u. verascht und als TiO_2 gewogen. Die *Cupferronitanverb.*, $[C_6H_5(NO) \cdot N \cdot O]_4Ti$, löst sich leicht in w. A. mit grünlichgelber Farbe. Bei freiwilligem Verdunsten des A. scheidet sie sich als citronengelbes Krystallpulver aus. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 30 bis 34. 5/1. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Fritz Weishut, *Methoxybestimmungen mit phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure*. Das Kondensationsprod. aus β -Oxynaphthoesäuremethylester und Anisaldehyd lieferte bei der Methoxybest. nach ZEISEL infolge teilweiser Verharzung zu niedrige Werte. Der von HERZIG (Monatshfte f. Chemie 9. 543) für ähnliche Fälle empfohlene Zusatz von Essigsäureanhydrid verbessert das Resultat nicht wesentlich, dagegen läßt sich durch Zusatz von Phenol die Löslichkeit der Substanz im Reaktionsgemisch erhöhen und dadurch die vollständige Abspaltung des Methyls erzwingen. Der gleiche Erfolg zeigte sich bei anderen Substanzen (Chlor-, Brom- und Methoxyanisylloxynaphthoesäuremethylester, Monoanisaldioxynaphthoesäuremethylester, Benzylaminobenzylloxynaphthoesäuremethylester, Chlor- und Methoxy-p-toluyloxynaphthoesäuremethylester), bei denen aus derselben Ursache die ZEISELsche Methode versagt hatte. — Phenol verursacht auch bei längerem Kochen mit HJ keine Trübung der vorgelegten Silbernitratlg. — Bei einer Reihe von Substanzen, die ihr Methyl erst nach 7—14-stdg. Kochen mit einer durch Zusatz rauchender S. verstärkten HJ abgegeben hatten, z. B. Penta- und Tetrabrompentamethylphloroglucid, Brassidinsäuremethylester, gelang es, durch Zusatz von 2—3 ccm Phenol auf 10 ccm HJ die Best. in höchstens $1\frac{1}{2}$ Stdn. zu Ende zu führen; bei Tetramethylellagsäure erwies sich zu diesem Zwecke ein Zusatz von rauchender HJ als nötig. Nitroanisäuremethylester war trotz Zusatz von Phenol und rauchender HJ erst nach $5\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen vollkommen zers. — Phenol mischt sich mit HJ (D. 1,7) bei Temp. über 45° in jedem Verhältnis. — In Fällen, in denen der nach der einfachen Methode gefundene Methoxylwert unwahrscheinlich erscheint, empfiehlt sich also Wiederholung der Best. mit einem Zusatz von Phenol, und zwar bringt man in das Methoxylkölbchen erst die Substanz, dann das geschmolzene Phenol, schließlich die HJ. (Monatshfte f. Chemie 33. 1165—72. 2/12. [7/6.*] 1912. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Utz, *Beitrag zur Untersuchung gefrorener Milch*. Auf Grund eigener Verss. u. Erfahrungen u. solcher bereits in der Literatur von anderen Seiten niedergelegter schließt Vf., daß sich die einzelnen Anteile beim Gefrieren der Milch nicht nach bestimmten Regeln abscheiden, daß aber stets eine, je nach den Umständen mehr oder minder große Entmischung stattfindet, die beim Milchhandel u. bei der Milchkontrolle in geeigneter Weise zu berücksichtigen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 63—66. 31/1. 1913. [28/10. 1912.] München.) RÜHLE.

Otto Folin und W. Denis, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Blut*. Man versetzt 15—25 ccm Blut mit ca. 0,1 g pulverisierten K-Oxalats, gießt das Gemisch in die 5-fache Gewichtsmenge einer sd. $\frac{1}{100}$ -n. Essigsäurelg., filtriert, fügt 5 ccm 50% ig. Essigsäure hinzu, dampft ein, fügt 5 Tropfen 3% ig. Ag-Lactatlg., 2 Tropfen Magnesiamischung und 10—15 Tropfen konz. NH_3 -Lsg. hinzu, zentrifugiert, gießt die überstehende Fl. ab, fügt zu dem Rückstand 5 Tropfen H_2S -W. und 1 Tropfen konz. HCl, verdampft den überschüssigen H_2S durch Einstellen des Gefäßes in sd. W., zentrifugiert wiederum, bringt die überstehende Fl. in einen Meßkolben, versetzt mit 2 ccm Harnsäure-

reagens (S. 852) und 10—20 ccm gesättigter Sodalsg., füllt mit W. auf 25, 50 oder 100 ccm auf und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,001 g Harnsäure, 2 ccm Harnsäurereagens und 20 ccm Sodalsg. bereiteten Standardlg. (Journ. of Biol. Chem. 13. 469—75. Januar. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Domenico Ganassini, *Die Wirkung von Kupfersalzen bei meiner Blutreaktion.* Mit Bezugnahme auf die Arbeit PAZIENTIS (S. 468) macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Empfindlichkeitsgrenze von 1 : 100000 viel zu hoch angenommen ist. Eine Verdünnung von 1 : 30000 ist wohl die äußerste Grenze, sehr deutlich tritt die Rk. bei 1 : 10000 ein. (Boli. Chim. Farm. 51. 815—18. Dezember 1912.) GRIMME.

T. Aoki, *Über die Verwertbarkeit von alkoholischem Hühnerherzextrakt als Antigen bei meiner einfachen Komplementbindungsreaktion.* Das alkoh. Extrakt aus Hühnerherz gibt zwar bei der WASSERMANNschen Rk. stets in geringerem Grade als das Herzextrakt aus dem Foetus und dem Meerschweinchen positive Resultate, jedoch werden letztere weit günstigere als bei Verwendung des Extraktes aus Meerschweinchenherz u. fast die gleichen wie beim Leberextrakt aus Foetus sein, wenn man sich genau an die vom Vf. eingehend beschriebenen Versuchsbedingungen hält. Das Schema dieser Rk. ist wie folgt: Möglichst frisches Serum 0,1 ccm und Hühnerherzextrakt 1,0 werden bei 37° 1 Stde. lang gehalten und darauf mit 1 ccm 2%ig. Kaninchenblutaufschwemmung versetzt. Das Resultat ergibt sich nach 2-stdg. Stehen der Mischung bei 37°. Wenn natürliche hämolytische Ambozeptoren in dem zu prüfenden Serum fehlen, darf man das Resultat nicht als gültig ansehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 16. 141—51. 18/1. 1913. [2/9. 1912.] Tokio. Dermatolog. Hospital.) PROSKAUER.

L. Grimbart und M. Laudat, *Über die Bestimmung der Lipoide im Blutserum.* Um in einer kleinen Menge Serum Cholesterin, phosphorhaltige Lipoide, Fettsäuren und Neutralfette zu bestimmen, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen. 20 ccm Serum werden mit 100 ccm A. 12 Stdn. digeriert, der A. filtriert und der Rückstand im App. von KUMAGAWA u. SUTO mit neuen A.-Mengen erschöpft. Die alkoh. Extrakte werden zur Trockne gedampft und mit Ä. extrahiert. Der Rückstand der äth. Lsg. besteht aus Neutralfetten, P-haltigen Lipoiden u. Cholesterin. Für je 0,2 g dieses Rückstandes fügt man 50 ccm $\frac{1}{5}$ -n. alkoh. KOH zu und kocht 3 Stdn., dampft den A. ab, nimmt mit h. W. auf, säuert mit verd. HNO₃ an und extrahiert mit Ä. Der Ätherextrakt wird 4—5 Stdn. bei 50° getrocknet, wobei Pigmentsubstanzen unl. werden u. mit PAe. aufgenommen. Der Rückstand des PAe. ist die Summe der Fettsäuren u. des Cholesterins; darin wird das Cholesterin nach KUMAGAWA u. SUTO (Biochem. Ztschr. 8. 212; C. 1908. I. 1495) bestimmt.

Die nach der Extraktion mit Ä. verbleibende wss. Lsg. wird nach dem Verdampfen verascht, mit überschüssiger Molybdänsäure gefällt, der Nd. abzentrifugiert und gewaschen, das durch 2-3 dividierte Gewicht des Phosphomolybdats gibt das Gewicht der P-haltigen Lipoide ausgedrückt als Distearyllecithin. — Multipliziert man das Gewicht des gefundenen Cholesterins mit 0,73, so findet man das Gewicht der mit ihm ätherartig verbundenen Ölsäure. Das Gewicht des Lecithins mit 0,689 multipliziert, gibt die Menge der an das Lecithin gebundenen Stearinsäure. Durch Subtraktion dieser beiden Zahlen vom Gewicht der gesamten Fettsäuren berechnet sich das Gewicht der im Serum frei und als Fett vorhandenen Fettsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 974—76. [11/11.*] 1912.) GUGGENHEIM.

Hans Helch, *Die Prüfung des Schweinefettes.* Die Verfälschung des Schweinefettes geschieht meistens durch Beimengungen von Rindstalg, Oleomargarin, Kokos-

fett, Rüböl u. Baumwollsamensöl. Die Forderungen der österreichischen Pharmakopoe erstrecken sich nur auf einige Konstanten, die einem geschickten Fälscher ein Verschneiden leicht macht. Vf. gibt wertvolle Winke zum Nachweis von Verfälschungen nach den bewährten Methoden der Fettchemie, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Pharm. Post 46. 41—43. 11/1. Wien. Medikamenteneigenregie.) GRIMME.

E. P. Harding und Lillian L. Nye, *Eine Schnellkontrollmethode zur Bestimmung von Öl in Körnern*. Von allen Extraktionsmitteln zur quantitativen Gewinnung von Ölen aus pflanzlichen oder tierischen Prodd. hat sich Tetrachlorkohlenstoff als am geeignetsten erwiesen (vgl. A. P. BRYANT, Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 568; C. 1904. II. 263). Vf. beschreibt eine Methode, die in 2½ Stdn. beendet ist und das Öl in reinerem Zustand, als bisher möglich, und vollkommen frei von Lösungsmittel zur Wägung zu bringen erlaubt. Die Gewinnung geschieht durch Extraktion mit CCl₄ in einem von den Vf. ausführlich beschriebenen App. und durch nachfolgendes Ausschütteln des Öls aus der erhaltenen Lsg. mit PAc. unter Zusatz von absol. A. in bestimmten Volumverhältnissen. Eine Reihe von Analysen bestätigt die Genauigkeit der Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 895—97. Dez. [30/7.] 1912. Univ. Minnesota. Chem. Lab.) ELLMER.

J. Kallir, *Beitrag zur Untersuchung des Olivenöles*. Es wird empfohlen, zum qualitativen Nachweise der Ggw. von Erdnußöl in Olivenöl das BELLIERsche Verf. der amtlichen französischen Vorschrift zur Unters. des Olivenöles (Veröffentl. des Kais. Gesundheitsamtes 32. 1269) in die endgültige Fassung der „Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 2, Speisefette u. Speiseöle“ (zunächst als Entwurf herausgegeben vom Kais. Gesundheitsamte), aufzunehmen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 37. 30/1. 1913. [14/11.* 1912.] Leipzig.) RÜHE.

W. Kind, *Wetterechtheitsprüfungen in verschiedenen Jahreszeiten*. An Färbungen mit Türkischrot, Indigo, Safranin und Auramin, Methylenblau B, Benzopurpurin 4 B, Diaminechtblau FFB, Diaminrot 8 BL, Diaminogenblau NA, Paränitränilinrot, Immediolindon BBF, Thioindigoscharlach R und Hydronblau G, die in dasselbe Stück eingewebt waren, wird demonstriert, in welchem Umfang die Wetterechtheitsprüfungen von der Jahreszeit beeinflußt werden. (Färber-Ztg. 23. 515—16. 15/12. 1912.) HÖHN.

Otto Folin, W. B. Cannon und W. Denis, *Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung des Adrenalins*. Die Methode beruht darauf, daß das von FOLIN und DENIS angegebene Harnsäurereagens auch mit Adrenalin eine blaue Farbrk. gibt. — Man vermischt 5 cem des zu analysierenden Extraktes mit 2 cem des Harnsäurereagens und 20 cem gesättigter Sodalslg., verd. auf 100 cem und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,001 g Harnsäure, 2 cem Harnsäurereagens u. 20 cem Sodalslg. bereiteten Standardlg. unter Berücksichtigung der Tatsache, daß 0,001 g Harnsäure die gleiche Färbung liefert, wie 0,00033 g Adrenalin. (Journ. of Biol. Chem. 13. 477—83. Januar. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Rudolf Vaníček, *Ein Vorschlag zur raschen Gerbstoff- und Aciditätsbestimmung in den Gerbebrühen*. (Vorläufige Mitteilung Chem.-Ztg. 29. 1280; C. 1906. I. 292.) Das Verf. beruht auf folgender Überlegung: Jeder Gerbstoff besteht aus einer Gerbsäure und neutralen Substanzen. Das Verhältnis: $\frac{\text{Gesamtgerbstoff}}{\text{seine Gerbsäure}}$ ist für jeden Gerbstoff eine konstante Größe. In ein und demselben Materiale kann daher der Gerbstoff an seiner Gerbsäure und diese an der zu ihrer Neutralisation erforder-

lichen Menge Lauge gemessen werden. Als „Gerbstofftiter“ bezeichnet Vf. diejenige Menge Gerbstoff, die gerade die zur Neutralisation 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nötige Menge Gerbsäure enthält. Um den Titer eines Gerbstoffes festzustellen, bestimmt man in gleichen Raumteilen (50 ccm) der mit diesem Gerbstoffmaterialie hergestellten Brühe 1. einerseits gewichtsanalytisch die darin enthaltene Menge (c) des Gesamtgerbstoffs, u. 2. andererseits titrimetrisch die Zahl der ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, die zur Neutralisation der Gerbsäure des Gerbstoffs erforderlich sind ($a - b$). Das Ergebnis zu 1. dividiert durch das zu 2. ergibt den Titer = $\frac{c}{a - b}$. Steht dieser

erst fest, so sind die weiteren Unterss. der Gerbebrühen nur titrimetrisch auszuführen; das Prod. ($a - b$) \times Titer gibt dann an, wieviel Gerbstoff in 50 ccm der Brühe enthalten ist. Zur Ausführung der Titration versetzt man 50 ccm Gelatine-lsg. (6 g bester, neutraler Gelatine in 1 l h. W.) mit 50 ccm der Brühe, schüttelt um, filtriert vom Leimtannat ab und wäscht das Filter einmal aus; das gerbsäurefreie Filtrat wird titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein), gebraucht b ccm, entsprechend der Acidität der Brühe. Weitere 50 ccm der Brühe werden unmittelbar titriert, gebraucht a ccm, entsprechend der Gerbsäure u. der Acidität. ($a - b$) ccm sind dann die zur Neutralisation der Gerbsäure allein verbrauchte Laugenmenge. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 68—70. 31/1. 1913 [30/11. 1912.]) RÜHLE.

Fritz Pfenning, *Kritische Betrachtungen zu der Untersuchung und Beurteilung von Brauerpechen*. Vf. wendet sich dagegen, daß bei Unters. von Brauerpechen das gepulverte Pech mit Bier oder $\frac{4}{10}$ ig. A. behandelt wird, um eine etwaige Abgabe von Geruch oder Geschmack an diese Fil. festzustellen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 572—73. 14/12. 1912.) KEMPE.

S. Godfrey Hall und A. J. Harvey, *Die Bestimmung von Glycerinacetat in ätherischen Ölen*. Vf. beschreiben eine neue Methode zur Best. von Glycerinacetat in äth. Ölen, da die bisherigen Verff. unzureichend erscheinen (vgl. M. S. SALAMAN und W. M. SEABER, *Perfum. and Essent. Oil Rec.* 3. 275). Die neue Methode beruht darauf, daß nach der Verseifung des Öles beim Ausäthern des neutralen Verseifungsproduktes das aus dem Glycerinacetat entstandene Glycerin im Rückstand verbleibt und nach der Triacetinmethode bestimmt werden kann. — 10 g des äth. Öles werden unter Zusatz von A. mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH verseift, der Überschuß an KOH mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert und zur Entfernung des A. zur Trockene gedampft. Nach Entfernung der ätherlöslichen Bestandteile mittels Ä. wird durch 1-stünd. Kochen des Rückstandes mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat und 8 ccm Acetanhydrid das Glycerin in sein Triacetat übergeführt, das nach Zers. des überschüssigen Acetanhydrids mit W. und Neutralisieren der Säure mit Sodalsg. durch Verseifen mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH bestimmt werden kann. Die Methode wurde mit Erfolg an Bergamott- u. Lavendelölproben versucht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 61—62. 31/1. [6/1.] Burlington House.) ELLMER.

Technische Chemie.

Arno Müller, *Über Wassersterilisation mittels ultravioletter Strahlen*. Die Unterss. wurden mit dem Wassersterilisator, Type B 1 der Westinghouse Cooper Hewittgesellschaft ausgeführt an Leitungswasser, Spreewasser, mit *Bacterium coli* und *Bacillus fluorescens liquefaciens* infiziertem W. Vollkommene Sterilität konnte nur bei sehr stark herabgeminderter Durchflußgeschwindigkeit in äußerst keimarmem und klarem Leitungswasser erzielt werden. Bei der maximalen Durchfluß-

geschwindigkeit von 600 l in der Stunde waren schon in 20 ccm des belichteten W. Keime nachzuweisen, auch wenn das Rohwasser nur 7 Keime im ccm enthalten hatte. Da ein fehlerhaftes Brennen der das ultraviolette Licht erzeugenden Lampe, soweit dabei Stromstärke und Stromspannung eine Rolle spielen, nicht in Frage kommt, ebensowenig auch an eine Abnahme der erzeugten Menge ultravioletten Lichtes infolge längeren Gebrauchs, wie sie von COURMOND und NOGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1746; C. 1911. II. 829) nachgewiesen wurde, zu denken ist, so bleibt für eine Erklärung der Ergebnisse des Vfs., die von denen der früheren Autoren erheblich abweichen, nur die Annahme übrig, daß verschiedene Lampen derselben Art bei gleichem Stromverbrauch nicht immer die gleichen Mengen baktericid wirksamer Strahlen erzeugen.

Es erscheint daher nötig, jede Lampe vor Inbetriebnahme daraufhin zu untersuchen, ob die bei einem bestimmten Stromverbrauch erzeugte Menge bakterien-tötend wirksamer ultravioletter Strahlen das Maß erreicht, welches erfahrungsgemäß erforderlich ist, um die gewünschte vollkommene Sterilisationswrkg. zu erzielen. Auch während des Betriebes müßte infolge der sich allmählich verringern- den Wirksamkeit der Brenner von Zeit zu Zeit eine derartige Unters. vorgenommen werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 43. 475—82. 11/12. 1912. Berlin.) PROSK.

Drechsler, *Allgemeines über die Klärung gewerblicher Abwässer, insbesondere Färbereiabwässer*. Vf. erörtert, welche Forderungen bei der Einrichtung von Klär- anlagen für gewerbliche Abwässer zu stellen sind. Bei richtiger Vorbehandlung lassen sich Abwässer aus Färbereien etc. leicht einer biologischen Nachklärung unterwerfen, um in genügender Reinheit für die Wiederverwendung regeneriert werden zu können. (Färber-Ztg. 24. 10—11. 1/1. Dresden.) BUGGE.

William Wilke, *Über die Kombination des Kontaktprozesses mit der gewöhnlichen Bleikammer oder mit Turmsystemen. Ein Fortschritt in der Fabrikation von Schwefelsäure*. Die Kombination besteht in der Einschaltung der Eisenoxydkontakt- masse zwischen Röstern und Gloverturn. Die Leistung der Kammeranlage wird dadurch um wenigstens 30% gesteigert. Die S. im Gloverturn ist wasserhell. Durch das Eisenoxyd werden 95% des die Röstöfen und Leitungen verlassenden Arsens eliminiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 840—41. Nov. [Sept.] 1912. Buffalo. Vortrag vor dem 8. internat. Kongreß für angewandte Chemie New York.) BLOCH.

N. Parravano, *Untersuchung über die Zementkalk von Santa Marinella*. Analysen von 9 Kalksteinen aus der Gegend von Santa Marinella nebst Verss. über ihre Verarbeitung zu hydraulischen Kalken. Sämtliche Proben lassen sich unter geeigneten Bedingungen gut technisch verwerten. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Gazz. chim. ital. 42. II. 610—17. 14/12. 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ. u. St. Marinella, Zementfabrik von GEBR. CERRANO.) GRIMME.

K. Friedrich, *Gefügebau und Röstbeginn; Röstpunkt, Röstkurve, Röst- diagramm*. (Vgl. Metallurgie 6. 169; 7. 79; C. 1909. II. 316; 1910. I. 1652). Vf. gibt eine theoretische Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Erstarrungs- diagramm (resp. der Struktur) und den Röstbeginn von binären Steinen u. Speisen. Nimmt man von einem Röstgut eine Erhitzungskurve auf bei gleichmäßiger Wärme und Luft-, resp. Sauerstoffzufuhr, so gibt sich der Röstbeginn durch ein An- steigen der Kurve infolge der Wärmeentw. bei der Röstrk. kund; den betreffenden Knick in der Erhitzungskurve („Röstkurve“) bezeichnet Vf. als „Röstpunkt“. Jedes Strukturelement hat seinen besonderen Röstpunkt. Statt dieses Knickpunktes könnte der Punkt des Erglühens beim Erhitzen oder der Entw. von Gas zur Kou-

struktion der Röstkurve herangezogen werden. Die Abhängigkeit der Röstpunkte von der Zus. des Röstgutes läßt sich durch ein „Röstdiagramm“ wiedergeben. Vf. diskutiert an der Hand schematischer Figuren die typischen Röstdiagramme für die drei Möglichkeiten der Mischbarkeit im festen Zustand (Nichtmischbarkeit, vollkommene und beschränkte Mischbarkeit der Komponenten) bei binären Systemen. Als Beispiele werden die *Röstdiagramme der Systeme As-Ni* (vgl. l. c.) und *CoAs-NiAs* nach Verss. des Vf. besprochen. In ersterem Falle hat man, der Theorie entsprechend, parallele horizontale Linie, soweit die Versuche Auskunft geben (zwischen Ni_2As_2 u. NiAs), im letzteren Fall eine der Erstarrungskurve annähernd parallel verlaufende Linie, welche sich von 720° für CoAs zu 481° für NiAs senkt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie 10. 97—108. 22/11. 1912. Breslau. Metallhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUPF.

Connah, Proof spirit. Historische Mitteilung über die Bezeichnung „Proof spirit“ zur Kennzeichnung des Alkoholgehaltes in Spirituosen in England. Proof spirit entspricht einem Gehalt von 57,029 Vol.-% absol. A., d. h. 100 l absol. A. sind äquivalent 175,35 l „Proof spirit“. (Ann. des Falsifications 6. 46—47. Januar.) GRIMME.

G. Heinzelmann, Zur Beurteilung des Fuselöls. (Vgl. FAUSTEN, BENGS, Chem.-Ztg. 33. 1057; C. 1909. II. 1499.) Beim Handel mit Rohfuselöl soll dessen Amylalkoholgehalt ausschlaggebend sein. Die *Bestimmung des Amylalkohols im Rohfuselöl* führt Vf. so durch, daß er das Rohfuselöl durch fraktionierte Dest. mittels des abgebildeten Destillationsaufsatzes (Fig. 11), der als Birektifikator von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H. Berlin, Scharnhorststr. 22, zu beziehen ist, in 4 Fraktionen, a) bis $90-91^\circ$, b) von 90 bis 115° , c) von $115-127^\circ$, d) über 127° zerlegt. Fraktion a) wird durch Destillation aus dem Wasserbad vom Äthylalkohol befreit und aus dem Rückstand die Fuselöle mit NaCl ausgesalzen. Ebenso wird b) behandelt. Die vereinigten Fuselöle von a) und b) werden fraktionierte, bei 112° die Fraktion c) hinzugeben und die dann über 127° übergehenden Anteile mit Fraktion d) vereinigt. Die Fraktion über 127° enthält nur Amylalkohole. Die Unters. einiger Rohfuselöle zeigte, daß deren Amylalkoholgehalt außerordentlich schwankte. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 612—13. 21/11. 1912; Dtsch. Essigind. 16. 434—37. 29/11. 1912. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation.)

KEMPE.



Fig. 11.

G. Heinzelmann, Der Amylalkoholgehalt einiger Rohfuselöle. Es werden die Analysenergebnisse von 4 Rohfuselölen, die 52—77,8 Vol.-% Amylalkohole enthielten, mitgeteilt, welche mittels der im vorstehenden Referat beschriebenen Methode erhalten worden sind. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 14. 9/1. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation.)

KEMPE.

Ed. Moufang, Zur Frage der Hopfenanalyse und Hopfenextraktion. (Eine kritische Studie.) Die Verss. des Vf. zeigen, daß die früher mitgeteilte Methode der Hopfenextraktion (vgl. MOUFANG, SCHEER, Wehschr. f. Brauerei 28. 449; C. 1911.

II. 1617) wirklich den vollständigen Extraktwert des Hopfens wiedergibt. (Webschr. f. Brauerei 29. 677—79. 30/11. [August.] 1912. Kirn a. N.)
KEMPE.

Ed. Moufang, *Über die Wirkung verschiedener Säuren beim Maischen*. Maischverss. unter Zusatz wechselnder Mengen Milch- bzw. Phosphorsäure zeigten, daß diese SS. in ganz spezifischer Weise wirken. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 591 bis 593. 28/12. [März.] 1912. Kirn a. N.)
KEMPE.

C. J. Lintner, *Über Farbe und Aromabildung im Darrmalz*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 585. 601; C. 1912. I. 512.) Eine wichtige Rolle bei der B. von Farbe- und Aromastoffen im Darrmalz scheinen die *Stoffe* zu spielen, die sich aus *Aminosäuren und Zuckerarten* in Ggw. von W. bei höherer Temp. bilden (vgl. MAILLARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 66; C. 1912. I. 717). Eine Anzahl von Aminosäuren wurde mit Glucose und W. auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Abspaltung von CO₂ bildeten sich braungefärbte Reaktionsprodukte. Das Prod. aus Glykokoll war stark dunkel gefärbt und wenig aromatisch. Die Prodd. aus Alanin, Valin und Leucin weniger gefärbt, aber von angenehmem Aroma u. Röstgeschmack. Das Aroma des dunkelbraunen Prod. aus Phenylalanin erinnerte an welke Rosen. Asparaginsäure und Glutaminsäure reagierten sehr träge, Tyrosin fast garnicht. — Die *Salzsäurespaltung des Hordeins* lieferte folgende *Aminosäuren*: Glykokoll, Alanin (1,3%), Valin (1,4%), Leucin (7%), α -Prolin, Phenylalanin, Glutaminsäure (41%), Asparaginsäure, Serin, Tyrosin, Histidin, Arginin und Lysin. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 545—48. 30/11. 553—56. 7/12. 1912; Webschr. f. Brauerei 30. 51—55. 25/1. 1913. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.)
KEMPE.

Franz Erban, *Küpenfarbstoffe*. Bericht über Fortschritte in Herst. und Anwendung während des letzten Jahres. (Färber-Ztg. 23. 497—501. 1/12. 517—22. 15/12. 1912.)
HÖHN.

Manfred Ragg, *Über das Verhalten von Zinkweiß, Bleiweiß und Lithopone in Anstrichfarben*. Bleiweißanstriche zeigten, längere Zeit der Einw. der Atmosphärrillen ausgesetzt, eine weiche, elastische, kreibig abfärbende, zum Wiederanstrich gut geeignete Oberfläche; Zinkweißanstriche waren an der Oberfläche lackartig, hart, wenig elastisch, nicht kreibig abfärbend, zum Wiederanstrich wenig geeignet, Anstriche mit Lithopone elastischer und weicher als bei Bleiweiß, färbten stärker kreibig ab und zeigten bald Anrostungen. Es sollte festgestellt werden, bis zu welchem Grade diese Unterschiede bei der Analyse der Anstrichhäute zum Ausdruck kommen. — Da nur ein geringer Teil der organischen Bestandteile in den gebräuchlichen Lösungsmitteln l. ist, stark basische Resinate, Linoleate, Linoxyn etc. aber wl. oder unl., ist es nicht angängig, den aus den Extrakten des abgeschabten Anstriches mit Bzl., Ä., A. gechlorten Äthanen etc. erhältlichen Abdampfückstand einfach als „Organisches“ anzusprechen. Vf. wendet folgenden Analysengang an: Extrahieren mit Xylol, wobei unzers. Leinöl und normale Linoleate in Lsg. gehen (letztere lassen sich aus dem Metallgehalt dieses Anstriches berechnen); Zers. des Rückstandes mit Eg., wobei ZnO und Bleiweiß gel., basische Seifen aufgeschlossen werden, ZnS und BaSO₄ ungel. bleiben; Verdünnen mit W. und Waschen, wodurch die l., anorganischen Metallverb. und das Metall, das als basisch fettsaures Salz zugegen war, entfernt werden; der Rückstand wird mit A.-PAe. behandelt u. die alkoh.-wass. Lsg., welche die SS. der basischen Salze enthält, mit n. NaOH nach FAHRION titriert; im Rückstand bleibt ungel. Linoxyn, meist etwas metallhaltig, sowie die in Eg. unl., durch Veraschen zu bestimmenden anorganischen Bestandteile des Anstriches.

Die Unters. ergab, daß sich die der Atmosphäre ausgesetzten Bleiweiß- und Zinkweißanstriche in ihrer Zus. nicht bedeutend unterscheiden. Bleiweißanstriche weisen einen höheren Gehalt an unl. basischen Seifen auf als solche mit Zinkweiß, wodurch zum Teil die größere Haltbarkeit von Bleiweiß bedingt sein mag. Lithoponeanstriche enthalten überhaupt keine Seifen, wohl aber l. Sulfate, die das Kreidigwerden und die Rostbildung befördern. (Farbenzeitung 18. 578—79. 14/12. 1912.) HÖHN.

Gustav Bonwitt, *Über Kunststoffe aus Viscose und Formylcellulose*. Vortrag gehalten im Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker über die Herst. von künstlichen Fäden, Films, Kunstleder, Kunstseide, Überzügen, Lampenfäden, Glühstrümpfen, Dialysatoren, Kappen für Flaschenverschlüsse, hornartigen Prodd., formbaren Massen (*Monit*) zur Bearbeitung, zu Wärmeschutzmassen aus Viscose, ferner von celluloidartigen Prodd., Films, Dialysatoren, Gebrauchsgegenständen aus Formylcellulose. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 89—91. 28/12. [27/12.*] 1912; Die Celluloidindustrie 13. 69—71. 24/1. Berlin.) BLOCH.

P. Heermann, *Der „Säurefraß“ bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe*. Der Vf. beobachtete schon früher (vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 227; C. 1910. II. 343), daß manche Partien einer regelrecht hergestellten Chardonneseide, die bei der Fertigstellung völlig neutral reagierten, nach dem Trocknen nach gewisser Zeit saure Rk. annahmen, milchigweiße Flecken bekamen und in ihrer Festigkeit Einbuße erlitten. Es konnte nachgewiesen werden, daß die milchigweißen Stellen der Seide 0,85% freie Schwefelsäure und 1,03% Gesamtschwefelsäure enthielten, und daß in den anscheinend normalen Teilen der Seide zwar keine freie H_2SO_4 , wohl aber labile *Schwefelsäurecelluloseester* anwesend waren, aus denen durch Abspaltung die freie H_2SO_4 hervorging. Als beste Prüfung auf beginnenden „Säurefraß“ erwies sich die vom Vf. ausgearbeitete Stabilitätsprobe bei 135—140°. Die neutral reagierende Kunstseide (sauer reagierende Kunstseide muß vorher mit W. ausgewaschen werden) wird 1 Stde. bei 135—140° im Trockenschrank erhitzt und dann auf freie Schwefelsäure, sowie auf Bräunung bezw. Schwärzung untersucht. Enthält sie freie H_2SO_4 oder bräunt, bezw. schwärzt sie sich nach dem Erhitzen, so ist sie verdächtig; hält sie die Probe aus, so muß sie sich praktisch gut bewähren. (Färber-Ztg. 24. 6—10. 1/1.) BUGGE.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Untersuchungen über Kunstseide*. Vf. untersuchten Fäden aus Kupferoxydammoniak-Kunstseide mittels des SCHWARTZschen App. (vgl. Proc. Inst. Elect. Engineers 44. 1910). Ein Einzelfaden (300 Denier) dehnte sich bei einer Belastung von 200 g um 7,26% seiner ursprünglichen Länge. Nach Wegnahme der Belastung wurde die rückläufige Kontraktion im Laufe von 19 Stdn. ermittelt; sie betrug nach dieser Zeit die Hälfte der durch 200 g bewirkten Verlängerung. Bei mehrmaliger Belastung eines Fadens in gewissen Zwischenräumen wurden dieselben „Erholungs-“ u. „Ermüdungserscheinungen“ beobachtet, wie sie für Kautschuk charakteristisch sind. Die Zunahme der Ausdehnung, die resultiert, wenn ein Faden eine Reihe von Extensionen und Retractionen bei Anwendung einer konstanten Belastung erleidet, gehorcht in bezug auf die Häufigkeit der Extensionen einem logarithmischen Gesetz. — Weitere Unters. hatten den Einfluß des Titers von Kunstseidefäden auf ihre Reißfestigkeit und Elastizität zum Gegenstand. Eine Abhängigkeit der spezifischen Festigkeit und Elastizität von der Denierzahl konnte innerhalb gewisser weiter Grenzen nicht wahrgenommen werden. (Chem. News 107. 13—15. 10/1.) BUGGE.

Clayton Beadle und **Henry P. Stevens**, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Parakautschuks und deren Beziehungen zur Natur des synthetischen Kautschuks*. Die früher (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 61; C. 1912. II. 1408) zum Ausdruck gebrachten Anschauungen über die Bedeutung der *stickstoffhaltigen Bestandteile des Parakautschuks* werden durch weiteres experimentelles Material belegt. Vff. vertreten den Standpunkt, daß synthetischer Kautschuk dem natürlichen Kautschuk deshalb nicht gleichwertig ist, weil er stickstoffhaltige Substanzen nicht in der Weise, besonders nicht in der charakteristischen Netzstruktur enthalten kann, wie dies beim Naturkautschuk der Fall ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1099—1103. 16/12. 1912.)
ALEXANDER.

L. F. Hawley und **B. C. Palmer**, *Destillation von harzhaltigem Holz mit gesättigtem Wasserdampf*. Eine technisch-experimentelle Studie über den Einfluß des Zerkleinerungsgrades, des Dampfdruckes, der Schnelligkeit und des früheren oder späteren Abbrechens der Dest. auf die Ölausbeute, die Zus. des Öles u. den Dampfverbrauch. Beigegeben sind zahlreiche Abbildungen, Zahlen- und graphische Tabellen, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 789—98. November. [September.*] 1912. Madison, Wisconsin. Lab. zur Unters. forstlicher Prodd.)
GRIMME.

Ettore Bravetta, *Die rauchlosen Pulver und die Nitrocellulosen*. Kurze Übersicht über Zus., Darst., Wirksamkeit und Stabilität der Nitroglycerin- und Nitrocellulosepulvern. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 493—97. 15/12. 1912.)
HÖHN.

E. Beutel, **Dom. Margold** und **H. Zink**, *Über das Bleichen des Hornes*. Beim Bleichen von „brasilianischem“ Horn handelt es sich um einen Wasserstoffsperoxydbleichprozeß. Der auffallendste Unterschied zwischen nichtgebleichtem und gebleichtem brasilianischen Horn ist der negative Ausfall der Schwefelprobe bei letzterem beim Kochen mit Bleinitrat oder Bleiacetat. Die Vff. behandelten eine Reihe von Hornarten (Brasil-, Büffel-, Schaf-, Ziegen- u. Antilopenhorn, schwarzen Pferdehuf, helles und blondes Schildpatt) mit einer 2%ig. Lsg. von reinem säurefreien H_2O_2 , und erhielten so gebleichtes Horn. Dauert die Einw. der Bleichflotte zu lange, wird das Horn überbleicht, so verliert es seine Farblosigkeit und wird weniger durchscheinend, ist spröde u. zur weiteren Verarbeitung ungeeignet. Der Schwefelgehalt zeigt jedoch nach dem Bleichen nur eine sehr geringe Abnahme, bei Brasilhorn von 3,52 auf 3,41%, bei Büffelhorn von 3,60 auf 3,43%. Die Schwefelrk. des ungebleichten Hornes kann kaum dem Cystin zugeschrieben werden, dagegen findet sofort eine Zers. des Hornes u. auch von Cystin unter B. von PbS statt, wenn die Einw. von H_2O_2 in alkal. Lsg. erfolgt war. Wahrscheinlich enthält das Horn neben dem durch neutrale Bleilsgg. schwer zersetzlichen Cystin geringe Mengen eines sehr reaktionsfähigen S-haltigen Stoffes, welcher die Rk. veranlaßt und durch die Einw. von H_2O_2 unter B. von Schwefelsäure oxydiert wird. — Die Bleichwrkg. von Wasserstoffsperoxydlsg. kann bedeutend beschleunigt werden, wenn man sie ein wenig alkal. macht. Dies kann mittels basischem Natriumphosphat oder auch Natronwasserglas geschehen. Die Konzentration des H_2O_2 darf 0,5—0,75% nicht übersteigen, da sonst das Horn spröde wird. Über die technischen Einzelheiten vgl. das Original. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 21—22. 15/1. 1913. [Dez. 1912.] Lab. Chem.-techn. Abt. Lehrmittelbüro f. gewerbl. Unterrichtsanstalten Wien.)
BLOCH.

Richard Meyer, *Zur Erhaltung von Kunstdenkmälern*. Die aus dünnen Kupferplatten zusammengenietete Quadriga auf dem Braunschweigischen Residenz-

schlosse ist im Innern durch ein starkes Eisengerüst gestützt. Die Eisenstäbe dieses Gerüsts erwiesen sich bei einer vor 5 Jahren erfolgten Unters. als stark verrostet, und es galt, dem weiteren Vordringen des Rostens rechtzeitig entgegenzutreten. Bei den zugänglichen Teilen des Gerüsts konnte der Rost abgeklopft und die gereinigten Stäbe mit einem Anstrich versehen werden. Bei den nicht zugänglichen Teilen mußten die betreffenden Teile des Denkmals mit einer fl. M. ausgegossen werden, die beim Erkalten erstarrt und dabei die Eisenstäbe so eng umschließt, daß sie fernerhin vor Zutritt von Luft und Feuchtigkeit geschützt sind. Nach mannigfachen Verss. wurde eine solche M. in einem von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Elberfeld gelieferten *Anthracenrückstand* gefunden, der nach dem Schmelzen und Wiedererstarren in der Capillare zwischen 120 und 170° schmolz. Wesentlich für die Eignung dieser M. war auch, daß sie beim Wiedererstarren sich zusammenzog und an einem in die geschmolzene M. gesteckten verrosteten Eisenstabe fest haftete, sich aber von den Wandungen des Gefäßes, in dem das Schmelzen vor sich ging, löste. Es war somit anzunehmen, daß die M. im Denkmal keinen Druck auf die Wandung ausüben würde. Das Gefüge der erstarrten M. war ausgesprochen krystallinisch; die Schmelztemp. der M. war ohne Einfluß auf die Patina des Denkmals.

Nach Anstellung verschiedener Vorverss. wurden dann alle in Frage kommenden Teile des Denkmals mit dieser M. ausgegossen. Bei einer Prüfung der Eingußmasse nach 5 Jahren erwies sich, daß sie vollkommen hart und unverändert war und fest am Gerüste haftete. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 61—63. 31/1. 1913 [13/12. 1912]. Braunschweig.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 256794 vom 2/5. 1912. [20/2. 1913].

(Zusatz-Pat. zu Nr. 250462; früh. Zus.-Pat. 250463; C. 1912. II. 1083.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn usw., darin bestehend, daß man das 2,5-Diaminokresol durch das 2,6-Diaminophenol und seine in p-Stellung substituierten Derivate ersetzt. — 4-Chlor-2,6-diaminophenol (aus 4-Chlor-2,6-dinitrophenol) krystallisiert aus W. in Nadeln, F. 88—90° (unter Sintern); die gut krystallisierenden Salze sind ll. in W.; Eisenchlorid gibt eine olive Färbung. 3,5-Diamino-p-kresol (aus 3,5-Dinitro-p-kresol) krystallisiert aus W. und schm. bei 146° (unter Sintern); die wss. Lsg. wird mit Eisenchlorid gelbbraun, mit mehr Eisenchlorid rotbraun.

Kl. 12i. Nr. 256803 vom 28/3. 1912. [20/2. 1913].

Johann Leonhard Seyboth, München, Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure aus Alkalisilicatlösungen und Kohlensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Erzielung eines staubfeinen Prod. Alkalisilicatlsgg. zerstäubt und einen Kohlensäurestrom auf die Lsgg. im zerstäubten Zustande einwirken läßt, worauf man die ausgeschiedene Kieselsäure von der gleichzeitig gebildeten Alkalibicarbonatlsg. befreit und trocknet.

Kl. 12i. Nr. 256854 vom 11/5. 1910. [20/2. 1913].

Società Italiana dei forni Elettrici und G. A. Barbieri, Rom, Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfid und Bariumoxyd, bzw. Bariumcarbid durch Erhitzen eines Gemisches von Bariumsulfat und Kohle im elektrischen Ofen. Wenn der

aus Bariumsulfat und Kohle bestehenden M. bei ihrer Schmelzung im elektrischen Ofen ein Sulfid oder ein Oxyd eines Alkalimetalles, eines Erdalkalimetalles oder ein Gemisch dieser Stoffe in geringer Menge beigemischt ist, so erhält man fast nur *Bariumsulfid* und *Bariumoxyd*, dagegen sehr wenig unl. Bestandteile.

Kl. 12k. Nr. 256563 vom 13/4. 1910. [15/2. 1913].

Edgar A. Ashcroft, London, *Verfahren zur Herstellung von Amidn, Cyanamiden und Cyaniden der Alkalimetalle* in einer Doppelzelle, in welcher die Kathode der ersten Zelle nach Aufnahme des Alkalimetalls zur Anode der zweiten Zelle wird, gekennzeichnet durch die Behandlung des in der zweiten Zelle durch den elektrischen Strom aus der Anode dieser Zelle abgeschiedenen Alkalimetalls mit Ammoniak oder Ammoniak und Kohlenstoff, wobei der Elektrolyt der zweiten Zelle das *Amid*, *Cyanamid* oder *Cyanid* des Alkalimetalls der Ausgangsverb. ist.

Kl. 12k. Nr. 256893 vom 27/9. 1911. [20/2. 1913].

Karl Burkheiser, Hamburg, *Verfahren zur Verwertung der Cyanverbindungen in Steinkohlendestillationsgasen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyanverb. zunächst in Rhodanverb. und diese sodann in Ammoniak überführt. Die Umsetzung der Rhodanverb. in Ammoniak kann in ganz einfacher, an sich bekannter Weise dadurch geschehen, daß man die Rhodanverb. mit Kalihydrat, Kalk oder Schwefelsäure zusammenbringt, bezw. erhitzt.

Kl. 12m. Nr. 256666 vom 20/2. 1912. [17/2. 1913].

E. Merck und Wilhelm Eichholz, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wertvollen Verbindungen des Radiums in fester Form*. Die Adsorptionsverb. des selensauren oder selenigsauren oder tellursauren oder tellurigsuren Radiums mit den entsprechenden Salzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, z. B. des Bariums, Calciums, Natriums usw., sind Körper, die mit Unschädlichkeit eine spezifische Wirksamkeit auf Tumorzellen verbinden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Radium-Barium-Selenat*, von *Radium-Barium-Selenit*, von *Radium-Barium-Tellurat* und *-Tellurit*, sowie von *Radium-Natrium-Selenat*.

Kl. 12o. Nr. 256623 vom 12/1. 1911. [17/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon aus Anthracen* durch Behandlung mit einem Gemisch von Luft und Stickstoffdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß man, um die B. von Salpetersäure zu vermeiden, das Anthracen mit einem Salpetersäure bindenden oder zerstörenden Mittel, wie Zinkstaub oder Bleiglätte, mischt. Man kann außerdem eine inerte Substanz, wie Bimsstein, Glaswolle, Asbestmehl usw., beimengen. Es hat sich ferner gezeigt, daß durch den weiteren Zusatz geringer Mengen von Molybdänoxid nicht nur eine Reaktionsbeschleunigung, sondern auch noch eine Erhöhung der Ausbeute und des Reinheitsgrades erzielt wird, so daß bei dieser Anordnung ein sehr reines Anthrachinon in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Kl. 12o. Nr. 256667 vom 25/1. 1912. [18/2. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a/Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Selenocyaniden der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß beim Erhitzen von Diazoselenocyaniden der Anthrachinonreihe, ohne daß die Zufügung einer Kontaktsubstanz (Kupfer oder Kupferoxydsalze) erforderlich ist, in glatt verlaufender Rk. unter Abspaltung von Stickstoff die Selenocyanogruppe in den Kern tritt: $C_{14}H_7O_2 \cdot N_2 \cdot SeCN = N_2 + C_{14}H_7O_2 \cdot SeCN$. Die Selen-

cyanide lassen sich durch die für Rhodanide bekannten Reagenzien, sowie auch durch alkoh. Kali oder Natron zu *Selenophenolen* aufspalten. Das rote Diazoselenocyanid aus diazotiertem 1-Aminoanthrachinon u. Selencyankalium liefert *Selencyan-anthrachinon*, gelbrote, zu Kugelbüscheln vereinigte Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 249°. — Das aus 1-Amino-5-anthrachinonsulfosaure dargestellte 1-selencyan-5-anthrachinonsulfosaure Kalium krystallisiert in gelben Nadeln.

Kl. 12o. Nr. 256716 vom 27/9. 1911. [18/2. 1913].

Albert Hesse, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Darstellung von Citronellol aus Geraniol*. Beim Kochen von *Geraniol*, sei es für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, zu metallischem Natrium werden reichliche Mengen *Citronellol* erhalten. Es ist vorteilhaft, während der Rk., besonders beim Abkühlen, Wasserstoff durch die Reaktionsmasse zu leiten.

Kl. 12o. Nr. 256717 vom 15/5. 1912. [20/2. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3)* aus *Pinakon* oder *Pinakolin*, darin bestehend, daß man das Erhitzen mit den katalytisch wirkenden Substanzen unter vermindertem Druck ausführt. Bei der fraktionierten Destillation des Destillats erhält man sehr reines 2,3-Dimethylbutadien (1,3) in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie.

Kl. 12o. Nr. 256756 vom 18/7. 1911. [20/2. 1913].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Arylalkoxyessigsäuren*. Es wurde gefunden, daß den Amiden und Ureiden der Arylalkoxyessigsäuren bei geringer Giftigkeit wertvolle hypnotische und sedative Eigenschaften zukommen. Man stellt die Verbb. dar, indem man die alkoxylierten SS. oder deren Derivate, wie Ester, Halogenide usw., in bekannter Weise in die Amide, bezw. Ureide überführt. Die als Ausgangsmaterial dienenden Ester der Arylalkoxyessigsäuren können dargestellt werden entweder durch Einw. von Natriumalkoholaten auf die Arylchloroessigsäureester oder durch Behandlung der entsprechenden Mandelsäurederivate mit Halogenalkyl in Ggw. von Silberoxyd. Aus *Phenyläthoxyessigsäureäthylester*, Kp.₂₀ 145—147°, und wss. Ammoniak erhält man *Phenyläthoxyacetamid*, $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{CO} \cdot NH_2 \end{matrix}$, farblose Nadeln (aus W.), ll. in A. und Bzl., l. in Ä., wl. in Lg. und W. In analoger Weise wird erhalten: aus *Phenylmethoxyessigsäureäthylester* (Kp.₂₂ 148—152°) das *Phenylmethoxyacetamid*, F. 110—111°, aus *p-Tolyloxyäthylessigsäureäthylester* (Kp.₂₂ 160—165°) das *p-Tolyloxyäthylacetamid*, 130—131°, aus *o-Chlorphenyloxyallylessigsäureäthylester* (Kp. 166—170°) das *o-Chlorphenyloxyallylacetamid* als farbloses Öl vom Kp. 171—174° Druck, aus *Phenylallylessigsäureäthylester* (Kp.₂₄ 163—164°) das *Phenylallylacetamid* vom F. 77—78°. Das aus Phenylallylessigsäure dargestellte *Phenylallylacetamid* $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{CO} \cdot NH_2 \end{matrix}$ bildet farblose, flache Nadeln (aus W. oder A.), F. 154—155°, ll. in A. und Bzl., wl. in W., Ä. und Lg. — Das entsprechende *Phenylallylacetureid*, $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{CO} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ bildet farblose Nadelchen, F. 193°; zll. in A. und Bzl., swl. in W., Ä. und Lg.

Kl. 12p. Nr. 256718 vom 16/2. 1912. [20/2. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von N-Alkylcarbazolmonosulfosauren* darin bestehend, daß man *N-Alkylcarbazole* mit weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure auf

höhere Temp. erhitzt. Die so gewonnenen *N-Alkylcarbazolmonosulfosäuren* sind sowohl als freie SS. wie in Form ihrer Natriumsalze ll. in W. Die Ba- und Ca-Salze sind sl. in W. und können hieraus krystallisiert erhalten werden. Durch Kondensation mit p-Nitrosophenol entstehen Indophenolsulfosäuren, die blaue bis blaugrüne Schwefelfarbstoffe liefern. Beim Verschmelzen mit Ätzalkalien geben die *N-Alkylcarbazolmonosulfosäuren Monooxy-N-alkylcarbazole*.

Kl. 12 p. Nr. 256757 vom 10/5. 1912. [20/2. 1913].

Martin Lange, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Methylolcarbazol*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Formaldehyd* auf *Carbazol* bei Ggw. von Alkali oder Alkalicarbonaten einwirken läßt. *Methylolcarbazol* krystallisiert in feinen weißen zu Büscheln angeordneten Nadeln, die bei 127—128° unter Abspaltung von Formaldehyd schmelzen. Mineralsäuren lagern es in das bekannte *Methylen-carbazol* um, *Methylolcarbazol* soll in der Therapie verwendet werden.

Kl. 12 q. Nr. 256750 vom 16/7. 1911. [20/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254438; C. 1913. I. 351.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aminoalkohole*, darin bestehend, daß man *aromatische Amino-ketone* in Ggw. fein verteilter Metalle der Platingruppe mit Wasserstoff behandelt. *Dimethoxyphenyl- α -propanolamin*, erhalten durch Reduktion von *α -Aminopropionyl-veratrol*, bildet derbe weiße Krystalle, F. 138—139°. *Dioxyphenyl- α -propanolamin*, erhalten durch Reduktion von *α -Aminopropionylbrenzcatechin*, hellgelbe Krystallmasse, F. 188°.

Kl. 18 b. Nr. 256759 vom 5/3. 1911. [20/2. 1913].

Gewerkschaft Agrippina, Düsseldorf, *Verfahren zum Umwandeln von geringwertigem Roheisen, Schrott o. dgl. in Stahl, selbst Werkzeugstahl*. Das fl. Roheisen wird mit Natronsalzen behandelt und hierauf in Gußformen vergossen, welche von einem Kühlmittel gekühlt werden, das die fl. Eisenmasse schnell abkühlt. Zweckmäßig wird das fl. Rohmetall mit calcinierter Soda vermischt. Es findet durch die Mischung ein vollständiges Ausscheiden der schädlichen Bestandteile statt; nach ungefähr 20 Minuten ist der Zustand erreicht, in welchem es in den Gußformen vergossen wird, die dabei vorzugsweise mit Kohlensäure gekühlt werden.

Kl. 22 a. Nr. 256899 vom 3/12. 1910. [20/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Herstellung violetter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß man durch Kombination der Diazoverb. aus *1-Naphthylamin-2-sulfosäure* mit *2-Naphthol-3-carbonsäure* einen Farbstoff erhält, dessen Magnesium-, Mangan-, Strontium-, Baryum- und insbesondere Calciumsalz sich durch eine schöne Violettfarbe bei vorzüglichen Echtheitseigenschaften auszeichnet.

Kl. 22 b. Nr. 256626 vom 25/6. 1911. [18/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 243586; C. 1912. I. 698.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die *4-Amino-3-halogenanthrachinonylanthranilsäuren* mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. *4-Amino-3-brom-1-anthrachinonylanthranilsäure*, erhältlich durch Kondensation von *2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon* mit *Anthranilsäure*, gibt beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure das *4-Amino-3-bromanthrachinonakridon*, blaues Pulver, l. in Nitrobenzol u. konz. Schwefelsäure mit grünblauer, bezw. blauer Farbe. Aus

1-Chlornaphthalin kann es umkristallisiert werden. Es schmilzt bei 260—270° unter Entw. von Bromwasserstoff und eines graublau färbenden Küpenfarbstoffs. Die aus dem Anthrachinonakridonderivat mit Hydrosulfit entstehende Küpe ist, wenn sodaalkalisch gelbbraun, wenn ätzalkalisch dunkelbraun gefärbt, und liefert blaue, bezw. grüne Färbungen.

Kl. 22b. Nr. 256761 vom 2/4. 1912. [18/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man Anthrachinondihydrazine oder deren Derivate mit aromatischen Oxy- oder Polyoxyaldehyden oder -ketonen, bezw. deren Substitutionsprodd. mit Ausnahme der Oxyanthrachinonaldehyde kondensiert. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe oder aus Schwefelnatriumslg. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von Anthrachinon-1,5-dihydrazin, Anthrachinon-2,6-dihydrazin, 4,8-Dimethoxyanthrachinon-1,5-dihydrazin u. dem Gemenge von Anthrachinon-1,7- u. 1,8-dihydrazin mit *p*-Oxybenzaldehyd, *m*-Oxybenzaldehyd, Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd, und 2,4-Dioxyacetophenon.

Kl. 22b. Nr. 256900 vom 7/2. 1911. [20/2. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines orange färbenden Küpenfarbstoffs aus β -Aminoanthrachinon, darin bestehend, daß man β -Aminoanthrachinon mit Thiophosgen bis zum Auftreten eines in alkoholischem Alkali blau löslichen Produktes erhitzt.

Kl. 23c. Nr. 256764 vom 24/11. 1910. [20/2. 1913].

Chemische Fabrik Westend, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von in Wasser löslichen bezw. emulgierbaren Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Mineralsäuren, insbesondere anhydridhaltiger Schwefelsäure oder schwefliger S., so lange auf höhere Temp. erhitzt, bis sich eine Probe des über einer Schicht von Säureteer u. Sulfonsäuren sich abscheidenden Reaktionsprod. mit W. in beliebigen Verhältnissen haltbar emulgieren läßt.

Kl. 39b. Nr. 256413 vom 1/11. 1911. [10/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250920; C. 1912. II. 1172.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines technisch wertvollen, als Kautschukersatz brauchbaren Produkts, darin bestehend, daß man, anstatt das von KONDAKOW im Journ. f. prakt. Ch. 64. 109—110 beschriebene Polymerisationsprod. aus β - γ -Dimethylerythren mit alkal. Mitteln zu behandeln, hier die Behandlung mit alkal. Agenzien schon während der Polymerisation bei einer Temp. von nicht mehr als 40° ausführt.

Kl. 42i. Nr. 256505 vom 22/8. 1912. [12/2. 1913].

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung H. Seger und E. Cramer, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zum Messen von Temperaturen in Öfen, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine gelochte Platte im Brennofen Körper aus keramischen, bei der Bestimmungstemp. noch nicht schmelzenden Massen gelagert werden, deren Schwindung so berechnet ist, daß die Körper gerade bei Erreichung der zu bestimmenden Temp. infolge ihrer oder der Unterlage Schwindung durch die Öffnung hindurchfallen.