

Apparate.

E. Mannheimer, *Verwendung von Reagensgläsern mit seitlichem Rohransatz*. Das von REBENSTORFF (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 18. 225; C. 1905. II. 801) angegebene Reagensglas kann zur Synthese des Schwefelwasserstoffs verwendet werden, indem man über den im Rohr sd. Schwefel durch ein mittels eines Stopfens eingesetzten Glasrohres Wasserstoff leitet; den entstandenen H_2S weist man am Ansatzrohr mit Bleipapier nach. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 368. Nov. 1913. Mainz.) FRANZ.

J. Lang, *Apparat zur Verhütung des Umherspritzens heißer Flüssigkeiten*. Der schmiedeeiserne App. besteht aus einem Trichter, in dessen Konus der Kochkolben steht; unter dem Konus befindet sich ein zylindrischer Raum, in welchem ein kupferner Flammenring mit seitlicher Gaszuführung liegt, der durch einen Blechring geschützt ist. Hieran schließt sich das Trichterrohr, das fast bis auf den Boden einer Schale reicht, in welcher sich bei einem Kolbenbruch die Fl. sammelt. Der App. ist in verschiedenen Größen von F. HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 368. Nov. 1913. Cöln a. Rh.) FRANZ.

Haas, *Sprungsichere Erhitzungskolben*. Die *Erhitzungskölbchen* aus gutem, schwer schmelzbarem Glas sind außen mit einer festhaftenden, etwa $\frac{1}{2}$ mm starken Schicht von Kupfer bis zu etwa einem Drittel des Kolbenvolumens versehen. Die Kolben werden von der Firma ROBERT MITTELBACH SEN. in Göttingen in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 37. 1506. 9/12. 1913. Göttingen.) JUNG.

G. Rivat, *Über Zentrifugieren in der Wärme*. Die *Elektrothermozentrifuge* enthält vier isolierte Röhren, die auf einer elektrisch angetriebenen Schleuder gelagert sind u. mit Hilfe von gleichmäßigen Widerständen elektrisch geheizt werden. Der Heizstrom ist unabhängig vom Antriebsstrom. Ein besonderer Autoregulator regelt die Temp. Die Zentrifuge wird von der Firma MAURY & PELISSÉ, Lyon, Quai Claude-Bernard 7 hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 1506. 9/12. 1913. Lyon.) JUNG.

E. Knoppick, *Eine einfache und billige metallographische Einrichtung*. Vf. beschreibt eine von der Firma LEITZ in Wetzlar gelieferte metallographische Einrichtung. (Stahl u. Eisen 33. 1948—49. 20/11. 1913. Heidenheim.) GROSCHUFF.

Nellie N. Hornor, *Über die Verwendung von Sieglack als Kalkquelle für die Wehneltkathode*. Sieglack der Bank von England (der Calciumsulfat, Bariumsulfat, Zinnober und Schellack enthält) kann als Überzug für die Wehneltkathode benutzt werden; es findet in diesem Falle ein Nachlassen der Aktivität mit der Zeit statt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 591—97. Dezember 1913. Univ. of Illinois. Phys. Lab.)

BUGGE.

René Pique, *Pikrinsäure und das gelbe Licht der Saccharometer*. Vf. empfiehlt als Lichtquelle eine elektrische Glühfadenlampe u. als Strahlenfilter mit 10%iger Pikrinsäurelsg. getränktes Seidenpapier. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 346—47. Nov. 1913.) RÜHLE.

Ed. Graefe, *Die Anwendung der Kubierschky-Kolonnen in der Mineralöldestillation*. Vortrag über die KUBIERSCHKYsche Kolonne und die Erfahrungen mit ihr bei der Dest. von Rohbenzin, bei der Dest. eines stark asphalthaltigen Rohöles und bei der Dest. eines Erdölrückstandes. (Petroleum 9. 303—7. 3/12. Dresden.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Einige merkwürdige Beziehungen zwischen den Atomgewichten*. (Eine Ergänzung.) (Vgl. Chem. News 108. 188; C. 1913. II. 2019.) Es werden zwei weitere quaternäre Reihen aufgestellt: H = 1,01, Be = 8,90, Cl = 35,45, Ga = 71,33 mit einem etwas veränderten Wert von Be u. N = 14,00, Cr = 52,02, Ru = 101,70. Gd = 157,21. Allerdings zeigen Be u. N einige Anomalien gegenüber dem ursprünglichen Schema. (Chem. News 108. 247. 21/11. 1913.) FRANZ.

Leon Schames, *Zustandsgleichung, Zustandsdiagramm und Assoziationshypothese*. Der Vf. hat aus der bereits früher von ihm gestützten Assoziationshypothese (Ann. der Physik [4] 39. 887; C. 1912. II. 2005) eine reduzierte Zustandsgleichung abgeleitet, die gegenüber der VAN DER WAALSSchen einige Korrektionsglieder enthält. Die neue Gleichung beseitigt die bisher noch nicht aufgeklärten Widersprüche zwischen Theorie u. Erfahrung u. steht z. B. auch mit dem Gesetz von CALLETET u. MATHIAS in Übereinstimmung. Ideale Fl., die nicht assoziiert sind, dürften diesem Gesetz nicht folgen. Die neue Gleichung macht es sehr wahrscheinlich, daß es auch einen zweiten kritischen Punkt fest/flüssig gibt. (Physikal. Ztschr. 14. 1172 bis 1175. 15/11. 1913. Frankfurt a. M.) SACKUR.

A. Lottermoser, *Kolloidchemie*. Bericht über die Arbeiten im Jahre 1911. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 889—901. 15/11. 1913.) SACKUR.

George Senter, *Die Passivität der Metalle*. Zusammenfassende Übersicht der Tatsachen der Passivität der Metalle und Darlegung der drei wichtigsten Theorien zur Erklärung der Passivität mit einigen kritischen Bemerkungen zu diesen. (Chem. News 108. 249—53. 21/11. [12/11.*]; Elektrochem. Ztschr. 20. 241—45. Dez. 1913. Einleitung zu einer Diskussion, gehalten vor der FARADAY Soc.) FRANZ.

Henri-Jacques Proumen, *Über die Ionisation durch erhitzte Metalle*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 80; C. 1913. I. 1807.) Erhitzte Metalle senden bei niederen Temp. positive Ladungen, bei höheren Temp. sowohl positive, wie negative Ladungen aus. Bei verminderten Drucken und höheren Temp. scheinen die negativen Ladungen zu überwiegen. Zur Erklärung dieser Erscheinung hat man angenommen, daß durch die Erhitzung eingeschlossene Gase freigemacht werden, welche die Ladungen transportieren, oder aber, daß eine Elektronenentw. stattfindet. Um hier entscheiden zu können, wurde getrocknete und filtrierte Luft durch eine Flasche, in der sich das auf bestimmte Temp. erhitze und entsprechend vorbehandelte Metall befand, und dann durch einen Kondensator geleitet, dessen innere Belegung mit einem Elektrometer in Verbindung stand. Als Metall wurde z. B. ein oxydiertes Schlangenrohr aus Messing benutzt, über das längere Zeit

reine Luft geleitet wurde, bis die Luft nicht mehr ionisiert wurde. Dann wurde das Rohr in einem Paraffinbade auf bestimmte Temp. erhitzt und wieder in das Gefäß eingesetzt, worauf wieder reine Luft darüber geleitet und mit Hilfe des Elektrometers die Stärke der Ionisation bestimmt wurde. Nach einiger Zeit wurde der Vers. wiederholt und mit solchen an nicht oxydierten Metallen verglichen. Es ergab sich, daß die oxydierten Metalle durchweg viel stärkere Effekte aufwiesen als die blanken Metalle. Die Ionisationsphänomene, die hier bei Temp. auftreten, bei denen die blanken Metalle nur ganz unbedeutende Effekte aufweisen, deuten darauf hin, daß sie auf okkludierte Gase zurückzuführen sind, die in der Oberflächenschicht oder zwischen Metall und Oberflächenschicht eingeschlossen sind. Indem sich diese Gase bei Temperaturerhöhung entwickeln, durchbrechen sie diese Oberflächenschicht und geben Veranlassung zur B. von Ionen. Die beobachtete Ermüdung ist darauf zurückzuführen, daß die okkludierten Gase allmählich ausgetrieben werden, oder daß die Oberflächenschicht schon so weit durchbrochen ist, daß keine neuen Brüche mehr auftreten können. Die Ionen, denen durch das okkludierte Gas ein Ausweg geschaffen wird, können durch eine chemische Rk. entstehen, durch langsame Oxydation usw. Diese Ionen bleiben zwischen Metall und Oberflächenschicht eingeschlossen und werden dann beim Erhitzen ausgetrieben. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 295—300. November [11/10.] 1913. Brüssel. Inst. SOLVAY (Physiologie). Lab. f. physikal. Chemie.) MEYER.

H. v. Wartenberg, *Über Gasgleichgewichte von Mitte 1912 bis Mitte 1913*. Kritischer Bericht über das in der Überschrift angegebene Thema. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 901—4. 15/11. [23/10.] 1913.) SACKUR.

A. Cotton, H. Mouton und P. Drapier, *Optische Eigenschaften einer gemischten Flüssigkeit, die gleichzeitig der Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes unterworfen wird*. (Vgl. COTTON, MOUTON, S. 214.) Vff. ließen gleichzeitig ein elektrostatisches (114 Volt) und ein magnetisches Feld (4000 Gauß) auf Anilin einwirken, in dem ultramikroskopisch kleine Teilchen von krystallisiertem Calciumbenzoat suspendiert waren. Während das horizontale Magnetfeld eine konstante Orientierung senkrecht zum polarisierten Lichtbündel behielt, wurde das elektrische Feld 1. senkrecht zum Magnetfeld und zum Lichtbündel, 2. parallel zum Magnetfeld, 3. parallel zum Lichtbündel orientiert. Wenn die den beiden Feldern entsprechenden optischen Verzögerungen sich einfach superponieren, müßte der Winkel $\beta_{e,m}$, der die mit beiden Feldern erhaltene Doppelbrechung mißt, gleich der Summe der absoluten Werte β_m und β_e der Winkel sein, die bezw. die magnetische und die elektrische Doppelbrechung messen. Im ersten Falle war $\beta_{e,m}$ größer als β_m , aber nicht so groß wie $\beta_e + \beta_m$. Im zweiten Falle ergab sich $\beta_{e,m}$ kleiner als β_m , aber größer als $\beta_m - \beta_e$. Im dritten Falle war $\beta_m = 86'$, $\beta_{e,m} = 619'$; das hier angewendete longitudinale elektrische Feld veränderte die einfallende Strahlung nicht. Diese Resultate zeigen, daß man durch gleichzeitige Einw. eines Magnetfeldes und eines elektrischen Feldes Aufschlüsse über die optischen Eigenschaften einer Fl. erhalten kann, welche die getrennte Anwendung dieser Felder nicht liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1063—65. [1/12.* 1913.]) BUGGE.

L. Tschugajew und W. Pastanogow, *Über Rotationsdispersion. VI. Über den Einfluß der Temperatur auf die anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen*. Zur Unters. gelangten folgende Verbb.: 1. *l*-Bornylxanthogensäuremethyl-ester, 2. *l*-Menthylxanthogensäuremethyl-ester, 3. das Thioanhydrid der *l*-Methylxanthogensäure, 4. der *Di-l*-menthylxanthogensäuremethyl-ester, 5. das Thioanhydrid der *dl*-Fenchylxanthogensäure. Als Lösungsmittel dienten Toluol und Essigsäure-

äthylester. Es wurde der Einfluß der Temp. auf die anomale Rotationsdispersion im Temperaturbereich -50 bis -80° verfolgt. Dabei zeigte sich, daß die Temperaturempfindlichkeit der Rotationsdispersion eine eminent konstitutive Eigenschaft aktiver Verbb. ist. Bei den untersuchten Substanzen ist sie nicht nur vom absorbierenden (schwefelhaltigen) Atomkomplex, sondern auch von der Natur des Radikals R der Xanthogensäuregruppe $R-OCS-S$ in hohem Grade abhängig. In einzelnen Fällen können die numerischen Werte der Drehung mit der Zunahme der Temp. sowohl ansteigen, wie auch sich vermindern, bezw. die Temperaturkoeffizienten der Drehung können ebenso positive, wie negative Werte annehmen.

Die den einzelnen Wellenlängen entsprechenden Temperaturkurven oder „Isochromen“ können zur Temperaturachse ebenso konkav wie konvex verlaufen. Die untersuchten Abschnitte der „Isochromen“ entfernen sich nicht sonderlich stark von Geraden. Bei ständiger Änderung der Temp. erfährt die betreffende Dispersionskurve eine Verschiebung in ganz bestimmter Richtung. Die Verschiebung nach dem ultravioletten Teil des Spektrums ist in der Regel mit der Hebung der gesamten Kurve verbunden. Im Hinblick auf die Temperaturbeeinflussung der Dispersionskurve liegt demnach eine unverkennbare Analogie zwischen den Xanthogenaten und den Estern der Weinsäure vor. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 553—72. 25/11. [15/7.] 1913. St. Petersburg. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Chr. Füchtbauer und Curt Schell, *Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien*. Zur quantitativen Unters. der Intensität von Spektrallinien eignet sich die Absorption besser als die Emission. Die Vf. verwenden mit N_2 gefüllte Röhren, die den betreffenden Dampf bei bestimmter Temp. enthalten, und die KOCHSche Methode der photographischen Photometrie. Die Ergebnisse werden theoretisch gedeutet und führen zu dem Schluß, daß die Zahl der schwingenden Elektronen die gleiche Größenordnung besitzt wie die Zahl der Metallatome. (Physikal. Ztschr. 14. 1164—68. 15/11. 1913. Leipzig.) SACKUR.

Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, *Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Caesiums*. (Vgl. vorst. Referat.) Die Unters. wird mit vervollkommneter Apparatur fortgesetzt, und die Ergebnisse werden nach der LORENTZschen Stoßtheorie diskutiert. Der Abfall der Intensität einer Spektrallinie erweist sich als unsymmetrisch nach beiden Seiten des Spektrums hin, und zwar erfolgt er nach Violett steiler als nach Rot. Da die Zahl der schwingenden Elektronen gleich der Zahl der Dampfatome ist, so scheinen die Träger der Hauptserienlinien der Alkalimetalle aus den neutralen Molekeln zu bestehen. (Physikal. Ztschr. 14. 1168—73. 15/11. 1913; Ann. der Physik [4] 43. 96—134. 31/12. 1913. Leipzig. Physikal. Inst.) SACKUR.

Otto Oldenberg, *Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen*. Nach dem Prinzip des Spektroheliographen wurde ein App. konstruiert, der monochromatische Bilder des Lichtbogens liefert; ferner leistet der App. dies für die einzelnen Phasen des Wechselstromlichtbogens gesondert. Er wurde zunächst indes nur zu einer Unters. des Gleichstromlichtbogens benutzt. Bei den Na-Linien wurde das Resultat erhalten, daß die Hauptserie und die zweite Nebenserie überwiegend im Saum des Lichtbogens emittiert werden, die erste Nebenserie weiter im Inneren. Zu den Beziehungen zwischen Hauptserie und zweiter Nebenserie, die bisher auf dem Gebiet der Serienformel und des Zeemaneffektes bekannt sind, kommt durch diese Beobachtung eine neue hinzu. Al und Mg, zum Teil auch Ca zeigen andere monochromatische Bilder des Lichtbogens wie die Alkalimetalle. Bei der Unters. von Banden wurden zwei Typen beobachtet. Beim ersten Typus, der von sämt-

lichen Kohlen- u. Cyanbanden geliefert wird, ist der Kern des Lichtbogens gleichmäßig hell; zum Rande nimmt die Helligkeit allmählich ab. Den entgegengesetzten Typus zeigen sämtliche andere Banden, sofern der Rand des Bogens wesentlich heller als die Mitte ist. Da diese beiden Typen charakteristische Unterschiede gegen die von Linien gelieferten Bilder zeigen, ist das monochromatische Bild des Bogens als Kriterium dafür verwendbar, ob man es mit einer Linie oder Bande zu tun hat. Dies Kriterium wurde auf das Ca-Spektrum angewandt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 133—72. Dezember 1913. Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizität.) BYK.

G. Moreau, *Über Zweiflammenketten*. (Vgl. S. 104.) *Zweiflammenketten* werden in der Weise hergestellt, daß zwei Bunsenflammen, von denen die eine mit Salzdampf geladen ist, sich rechtwinklig berühren. In jeder Flamme befindet sich eine Pt-Elektrode bei ca. 1400° absol., die entweder unbedeckt oder mit einem zur Emission zahlreicher Korpuskeln fähigen Überzug versehen ist. Die Konzentrationsketten, die man erhält, wenn man zwei gleiche, mit Erdalkalioxyd bedeckte Pt-Elektroden anwendet, liefern einen Strom, der die negativen Ionen der „konzentrierten“ Flamme nach der „verdünnten“ Flamme transportiert. Er wächst mit der Konzentration und kann eine Intensität von mehreren Mikroampère erreichen. Die Werte, die man für die EMK. E beobachtet (mit KCl, KNO₃, RbCl etc. in der Flamme), stimmen gut überein mit der NERNSTschen Formel für E bei Konzentrationsketten aus Elektrolytsgg. ungleicher Konzentration. Die „gemischten Typen“, bei denen nur eine Elektrode mit Erdalkalioxyd bedeckt ist, lassen folgende Variationen zu: Pt_{rein} | Flamme_{rein} | Flamme_{Salz} | Pt_{Oxyd} — [A] oder Pt_{rein} | Flamme_{Salz} | Flamme_{rein} | Pt_{Oxyd} — [B]. Die Stromintensität, die angenähert der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional ist, kann beim Typ B mehrere Mikroampère betragen, während der Typ A ca. 10 mal so kleine Werte für die Intensität ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1070—72. [1/12.* 1913].) BUGGE.

M. Trautz, *Die spezifische Wärme*. (Physikal. Ztschr. 14. 1176—78. 15/11. 1913. — C. 1913. II. 2024.) SACKUR.

C. Paal und E. Windisch, *Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. III. Versuche mit Platin als Wasserstoffüberträger*. Anschließend an die früheren Unterss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3069; C. 1913. II. 2087) haben Vf. das Verhalten des auf Metallpulvern und unl. Metallverb. niedergeschlagenen Platins als H-Überträger geprüft; als zu reduzierende Substanz diente wieder ein fl. Fett, das *Baumwollsamöl*. Neben den 11 Metallen Mg, Al, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Sn, Pb und Bi wurden auch MgO, MgCO₃, basisches Bleicarbonat u. basisches Wismutnitrat in den Kreis der Unters. gezogen. Die Ergebnisse sind mit denen der früheren Verss. nicht direkt vergleichbar, besonders weil das Pt als Metall, das Pd als Palladohydroxyd auf dem Katalysatorträger niedergeschlagen wurde, um erst dann zum Metall reduziert zu werden. Immerhin zeigte sich, daß dieselben Metalle, die auf Pd eine antikatalytische Wrkg. ausüben, in fast genau derselben Art auch das Pt beeinflussen. — Die *Platinierung der Metallpulver* geschah durch Schütteln mit einer Lsg. von Platinchloridchlorwasserstoffsäure (auf 2 g Metallpulver 0,05 g Pt); Mg wurde in wss.-alkoh. Lsg. platinert. — Nachstehende Verss. galten der Auffindung eines technisch brauchbaren Verf. für die Fettreduktion.

Für die Ausführung der Verss. brachte man die platinerten Metallpulver (mit 2,5% Pt) in Mengen von 2 g, zusammen mit einer bestimmten Menge Fettes, in

das Schüttelgefäß, verdrängte die Luft durch reinen H und verband mit einer H enthaltenden Gasbürette (Hg als Sperrflüssigkeit). — Platiniertes Mg, 2 g mit 0,05 g Pt u. 4 g Baumwollsaamenöl. Nach 90 Min. waren 9 ccm H aufgenommen, nach $13\frac{3}{4}$ Stdn. (gelinde Erwärmung u. schwacher Überdruck) bildete das vorher fl. Fett eine harte, bei $70-71^\circ$ klar geschm. M., die die Jodzahl 4,75 besaß. — Platiniertes Al. Nach $10\frac{1}{2}$ Stdn. war das Öl etwas dickflüssiger geworden; Jodzahl 80. Bei Verwendung von Pt-Fe blieb das Fett unverändert. — Pt-Ni. Das nach 9 Stdn. erhaltene Einwirkungsprod. schm. bei 65° ; Jodzahl 15,5. — Pt-Co. Das dickfl. gewordene Öl besitzt die Jodzahl 86. — Pt-Cu ist wirkungslos. — Pt-Zn fast wirkungslos, desgl. Pt-Ag, Pt-Sn, Pt-Pb und Pt-Bi. — Die Platinierung von MgO, MgCO₃, basischem Bleicarbonat und basischem Wismutnitrat erfolgte durch Digerieren der in W. aufgeschlämmten feinen Pulver in Mengen von 1 oder 2 g mit Platinchloridchlorwasserstoff unter Zugabe von Sodalsg. und ein Paar Tropfen Hydrazinhydrat bei $40-50^\circ$. Das Pt schlug sich als grauer Überzug nieder. — Platiniertes Magnesiumoxyd. Das Fett hat sich in eine spröde, weiße M. verwandelt, die bei 69° klar geschmolzen war; Jodzahl 4,5. — Bei Verwendung von platinierterm basischen MgCO₃ gelangt man gleichfalls zu einer spröden, weißen M., die nach vorherigem Sintern bei 70° geschm. ist; Jodzahl 12,4. — Platiniertes basisches Bleicarbonat verhindert eine H-Absorption, desgl. platinierterm basisches Wismutnitrat. — Aus den Verss. geht hervor, daß von den Metallen nur Mg und Ni die H-aktivierende Wrkg. des Pt nicht beeinflussen, während Al, Co und Bi diese Eigenschaft sehr stark abschwächen u. Fe, Cu, Zn, Ag, Sn und Pb sie ganz aufheben. Die Verbb. verhalten sich wie die Metalle selbst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4010—16. 29/12. [11/12.] 1913. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

M. Centnerszwer, *Demonstration der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit mittels des Galvanometers*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Methylsulfat* u. *Methylalkohol* (KREMANN, Monatshefte f. Chemie 27. 1265; C. 1907. I. 702) wurde unter der nicht strengen Annahme der Proportionalität der Leitfähigkeit u. Konzentration der *Methylschwefelsäure* aus der zunehmenden Leitfähigkeit des Gemisches nach der Gleichung der monomolekularen Rk. berechnet. Als Mittelwerte zweier Versuchsreihen wurden bei 25° als Werte der Konstanten 0,00154 und 0,00141 gefunden. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit welcher man an dieser Rk. die Gesetze der *Reaktionsgeschwindigkeit demonstrieren* kann, indem man durch Galvanometerausschläge zeigt, daß die Geschwindigkeit in einem Vers. mit fortschreitender Zeit abnimmt, in Parallelverss. der Anfangskonzentration proportional ist und durch eine Erhöhung der Temp. um 20° ca. 5-mal so groß wird. Die Wrkg. von Katalysatoren läßt sich jedoch nicht zeigen, da die Rk. gegen Platin-schwarz, W., SS. und Basen indifferent ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 344—49. Nov. 1913. Riga. Polytechn. Inst. Phys.-Chem. Lab.) FRANZ.

Th. Schröder, *Elektrizitätsleitung in Glas*. Eine dünne Glasschicht zwischen zwei Elektroden aus geschmolzenem Pb erhält man, indem man ein Reagensglas mit Pb-Stücken in einen Tiegel mit geschmolzenem Pb einsenkt. Verbindet man diese Vorrichtung mittels zweier in das Pb eingetauchten Cu-Drähte mit einem Galvanometer, so beobachtet man auch bei hoher Temp. keinen Strom. Ein Akkumulator erzeugt in der Nähe des F. des Pb keinen, bei höherer Temp. einen starken, durch starke Polarisation bald abnehmenden Strom; 8 Akkumulatoren rufen bei schwacher Rotglut eine starke, nur anfangs etwas zurückgehende Ablenkung der Nadel hervor; nach Ausschaltung der Stromquelle zeigt das Galvanometer einen starken, langsam abnehmenden Polarisationsstrom an. Nach Zusatz

von S oder Si zu einer Pb-Elektrode oder Ersatz des Pb im Rohr durch geschmolzenen Salpeter zeigt das Galvanometer auch ohne Stromquelle einen Strom an. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 367. Nov. 1913. Straßburg i. E.) FRANZ.

O. Ohmann, *Vorlesungsversuch zur Chlorierung des Eisens*. Um das Exothermische der Rk. zwischen *Eisen* und *Chlor* zur Anschauung zu bringen, führt man mittels eines Drahtes einen Bausch von ca. 1 g Stahlwolle, dem etwas Antimonpulver anhaftet, in einen stehenden, mit Cl gefüllten Glaszylinder; ohne Antimon erfolgt keine Entzündung. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 365—66. Nov. 1913. Berlin.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

F. Croze, *Über die Eigentümlichkeiten des Zeemaneffekts bei den Serienspektren des Sauerstoffs und des Wasserstoffs*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1607; C. 1913. I. 597.) PASCHEN und BACK haben (vgl. Ann. der Physik 40. 960; C. 1913. I. 2083) den *Zeemaneffekt* am Triplet 3947 der Hauptserie des *Sauerstoffs* und an den Linien H_{α} und H_{β} der ersten Sekundärserie des *Wasserstoffs* untersucht, wobei die Spektren in einem senkrecht zur Achse des Elektromagnets angeordneten Geißlerrohr erzeugt wurden. Da sich Unstimmigkeiten mit früheren Versuchsergebnissen des Vfs. zeigten, hat dieser die Verss. wiederholt, indem er die Entladung im Geißlerrohr sowohl parallel, als auch senkrecht zur Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes sich vollziehen ließ. Das Triplet 3947 des Sauerstoffs verhält sich in beiden Fällen im Magnetfeld in gleicher Weise. Anders verhalten sich die Wasserstofflinien. Bei senkrechter Anordnung der Röhre zur Achse des Elektromagnets ist die mittlere Komponente des Triplets nicht vollständig polarisiert. Bei einem Feld von 14500 Gauß ist die den elektrischen Schwingungen senkrecht zum Feld entsprechende mittlere Komponente fast ebenso intensiv wie die Seitenkomponenten; bei einem Feld von 19400 Gauß ist sie schon viel schwächer. Wird die Entladungsröhre parallel zur Achse des Elektromagnets gestellt, so gibt die Linie H_{α} bei Feldern von 9000—21000 Gauß stets ein Triplet mit normaler Polarisation und normalem Abstand. Das Serienspektrum des Wasserstoffs ist das einzige, bei dem eine Verschiedenheit des Zeemaneffekts konstatiert worden ist, je nachdem man die Geißleröhre parallel oder senkrecht zur Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes anordnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1061—63. [1/12.* 1913].) BUGGE.

G. Ribaud, *Quantitative Untersuchung der Lichtabsorption durch Bromdampf im Ultraviolett*. Nach der elektromagnetischen Absorptionstheorie ist der Extinktionskoeffizient χ gegeben durch die Formel $\chi = \frac{1}{2} g \frac{g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}$. Für Gase ist eine kinetische Absorptionstheorie von LORENTZ und von BLOCH entwickelt worden, die für den Koeffizienten g' (der annähernd die Breite der Bande mißt, die den Punkten entspricht, wo die Ordinate χ gleich der Hälfte des maximalen Wertes χ_m ist) die Beziehung $g' = \frac{\lambda_m^3}{\pi \nu \tau}$ liefert, worin τ die Dauer der mittleren freien Weglänge der Moleküle im Gas und ν die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Um diese Theorie zu prüfen, wurde die Absorption des Lichtes durch *Bromdampf* in der Gegend zwischen 520 $\mu\mu$ und 340 $\mu\mu$ quantitativ untersucht. Bei einem Druck von 66 mm ausgeführte Messungen ergaben für die Lage des Maximums $\lambda = 420 \mu\mu$ und für χ_m den Wert $9,1 \times 10^{-6}$. Führt man diesen Wert in die

Formel für χ ein, so erhält man eine Gleichung, aus der sich g' berechnen läßt. g' variiert merklich im Laufe der ganzen Absorptionskurve. Für τ ergeben sich hieraus Werte von der Größenordnung 10^{-15} , die also mit der kinetischen Theorie nicht übereinstimmen. Eine andere Versuchsreihe bei Dampfspannungen von 1 bis 15 cm Hg zeigte, daß für jeden Wert von λ χ proportional dem Druck ist, und daß infolgedessen g' konstant bleibt, wenn der Druck des Dampfes sich ändert. Messungen in Ggw. von CO_2 bei 56 Atmosphären und von Sauerstoff bei 115 Atmosphären ließen für die breite Absorptionsbande keine Veränderung von g' erkennen; man konstatiert nur eine kleine Abnahme des Wertes von χ_m , die sich auf Grund der elektromagnetischen Theorie leicht erklären läßt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die kinetische Theorie nicht richtig ist, wenn es sich um breite Banden handelt; für feine Linien scheint sie den beobachteten Tatsachen zu entsprechen. — Die Messung der Absorptionskoeffizienten erfolgte nach einer Methode, die sich etwas von der HENRISCHEN (vgl. S. 128) unterschied. Gegen die letztere werden verschiedene Einwände erhoben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1065 bis 1068. [1/12.* 1913].) BUGGE.

Erich Tiede und Emil Domcke, *Zur Frage des aktiven Stickstoffs*. (Vgl. TIEDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 340; C. 1913. I. 994.) Läßt man auf verd., in üblicher Weise gereinigten N die durch Zwischenschaltung einer Leydener Flasche und Funkenstrecke verstärkte Entladung eines Induktoriums einwirken, so beobachtet man in dem ruhenden oder auch strömenden Gase eine eigenartige Leuchterscheinung von goldgelber Farbe, die auch nach Ausschaltung der Entladung noch einige Zeit bestehen bleibt. Nach LEWIS zeigt wirklich reiner N diese Erscheinung nicht, während STRUTT sie durch das Auftreten einer chemisch aktiven Modifikation des N erklärt. Für ihn und auch für KOENIG, ELÖD, ist das Nachleuchten der Beweis für die B. des aktiven N. — Vf. haben ihre Verss. über diesen Gegenstand in einem App. ausgeführt, bei welchem jede Gummischlauchverb. vermieden ist; die ungefetteten Hähne sind mit Hg gedichtet. (Einzelheiten in der Diss. von DOMCKE.) — Man benutzte Stickstoff verschiedenster Herkunft, der durch glühendes Cu von O befreit wurde; die übrigen Beimengungen wurden durch P_2O_5 , CaCl₂ und Natronkalk entzogen. Die Entladung ging zwischen Platinelektroden über.

Zu Beginn des Vers. wurde die Apparatur leer gepumpt und in allen Teilen erhitzt. Erst wenn die absolute Dichtigkeit des App. festgestellt war, wurde mit dem Vers. begonnen. Durch allmähliche O-Entziehung gelang es, das Leuchten des verd. Gases auf ein Minimum herabzudrücken; durch Beimischen geringer Spuren O trat es aber wieder in vollem Umfange auf. Bei Verwendung des von KOENIG, ELÖD benutzten kugelförmigen Entladungsgefäßes hielten offenbar die langen Aluminiuelektroden so viel Gasreste zurück, daß das Nachleuchten nicht ganz beseitigt werden konnte; wohl aber gelang dies bei Verwendung von Platindrähten. — An Hand einer Skizze (im Orig.) beschreiben Vf. einen App., welcher eine jederzeit reproduzierbare Arbeitsweise gestattet, die näher erläutert wird. Der N wird hier innerhalb des Apparates aus dem K-, bezw. Ba-Salz der Stickstoffwasserstoffsäure bereitet, der zur Verunreinigung dienende O aus Ag_2O oder KMnO_4 durch Erhitzen. Läßt man zu viel O zutreten, so verschwindet das Leuchten. — Aus den Unterss. ergibt sich, daß das gelbe Nachleuchten dem wirklich reinen N nicht zukommt, sondern an einen gewissen O-Gehalt gebunden ist. Es kann nicht mehr als Beweis für aktiven Stickstoff angesprochen werden, sondern ist ein ganz außergewöhnlich empfindliches Reagens auf Spuren O im N. Auch scheint das N-Spektrum einer erneuten Prüfung zu bedürfen, da bisher wohl noch kaum

mit wirklich reinem N gearbeitet wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4095—4103. 29/12. [8/12.*] 1913. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Franz Fischer, *Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Koenig und E. Elöd.* Die Versuchsanordnung von KOENIG, ELÖD (Ztschr. f. physik. Ch. 14. 165; C. 1913. I. 1263) ist viel ungünstiger als die vom Vf. verwendete. Bei elektrischen Entladungen geht der Oxydation die Aktivierung des Sauerstoffs voran; die Aktivierung des N spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle. Nach den Versuchsergebnissen von TIEDE, DOMCKE (vgl. vorstehendes Ref.) dürfte die Frage der Aktivierung des N bei elektrischen Entladungen verneinend zu beantworten sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4103. 29/12. [8/12.] 1913. Mülheim-Ruhr.) JOST.

William Ernest Stephen Turner und Crellyn Colgrave Bissett, *Die Löslichkeiten von Alkalihaloiden in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isoamylalkohol.* Bei den Löslichkeitsbest. (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 103. 1202; C. 1913. II. 1131) wurden folgende Verbb. als feste Phase beobachtet: $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, Prismen, der Umwandlungspunkt $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rightleftharpoons \text{LiCl}$ liegt bei $17,4^\circ$. — $\text{LiJ} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, sehr zerfließliche Tafeln, ist bei 25° feste Phase. — $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$, Nadeln, verwittert schnell, entsteht bei $15-16^\circ$; bei 25° ist NaJ Bodenkörper. — In allen anderen Fällen ist das trockne Salz feste Phase. — *Löslichkeit von LiCl* in g in 100 g A.:

0	5	10	15	17	20	30	40	50	60
14,42	15,04	16,77	18,79	20,31	24,28	25,10	25,38	24,40	23,46.

Bei 25° wurden folgende Löslichkeiten gefunden:

	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Isoamylalkohol
Lithiumchlorid	42,36	25,83	16,22	9,03
Lithiumjodid	343,4	250,8	47,52	112,5
Natriumchlorid	1,31	0,065	0,012	0,002
Natriumjodid	90,35	46,02	28,22	16,30
Kaliumchlorid	0,53	0,022	0,004	0,0008
Kaliumbromid	2,17	0,142	0,035	0,003
Kaliumjodid	18,04	2,16	0,43	0,098
Rubidiumchlorid	1,41	0,078	0,015	0,0025

Abgesehen von LiJ sind diese Löslichkeiten kleiner als die in W. u. nehmen in der aufsteigenden Reihe der Alkohole ab; beim LiJ handelt es sich jedoch in den beiden Ausnahmefällen um die Löslichkeiten von $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiJ} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Die Löslichkeit wächst stets in der Reihe: Chlorid, Bromid, Jodid; in der Reihe der Chloride nimmt die Löslichkeit nach Li, Na, Rb, K ab. (Journ. Chem Soc. London 103. 1904—10. Nov. 1913. Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Hugh Ramage, *Über Gallium und seine weite Verbreitung etc.* Die von BOULANGER u. BARDET (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 718; C. 1913. II. 2031) als neu hingestellte Tatsache des Gehaltes von technischem Aluminium an Gallium ist von HARTLEY und RAMAGE (Journ. Chem. Soc. London 71. 547; C. 97. II. 98) bereits vor Jahren angegeben worden. In Hinsicht auf LORING (vgl. S. 326) wird festgestellt, daß Gallium auch in Eisen, Eisenerzen, Siderit, Aluminiummineralien, in Quellenstaub, Meteoriten etc. vorkommend gefunden wurde, und daß es wohl auch in der Sonne vorkommt, so daß es zu den am weitesten verbreiteten Elementen gehört. (Chem. News 108. 280. 5/12. 1913. Techn. Inst. Norwich.) BLOCH.

Siegmund Hamm, *Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach internationalen Normalen*. Die Messungen umfassen das Gebiet von 7122,54—2216,52 Angströmeinheiten. An Verunreinigungen fand Vf. Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 105—30. Dezember 1913. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Fritz Paneth, *Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen*. II. (I. Mitteilung: Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 1; C. 1913. II. 1123.) Eine Unters. der Dialysierfähigkeit, der Diffusionsgeschwindigkeit und der Wanderungsrichtung verschiedener *radioaktiver Stoffe* ergab, daß diese Eigenschaften wesentlich davon abhängen, ob die Beobachtung in saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lsg. erfolgt. In saurer Lsg. dialysieren alle bisher untersuchten Radioelemente mit normaler Geschwindigkeit, d. h. sie verteilen sich in gleichem Maße zwischen der durch Pergament getrennten inneren u. äußeren Fl. wie beliebige Elektrolyte (z. B. Bleinitrat oder Bariumnitrat). In neutraler Lsg. ist die Dialysierfähigkeit von *Polonium* und *Radium E*, in ammoniakalischer Lsg. auch die von *Thorium B* sehr herabgesetzt. Der Diffusionskoeffizient des Poloniums, RaE und ThB ist in ammoniakalischer Lsg. wesentlich niedriger als in saurer Lsg.; für Polonium ergab sich $D = 0,19 \text{ qcm Tag}^{-1}$ statt 0,76, für ThB $D = 0,37$ statt 0,67. Polonium zeigt auch in $\frac{1}{1000}$ -n. HCl noch zu kleine Werte, in $\frac{1}{10}$ -n. HCl nicht mehr. RaE diffundiert schon in $\frac{1}{1000}$ -n. HCl, ThB schon in neutraler Lsg. mit der seiner Valenz entsprechenden Geschwindigkeit. Polonium u. ThB gehen in saurer Lsg. fast ausschließlich zur Kathode, in ammoniakalischer fast ganz zur Anode; *Radium* und *Thorium X* wandern in saurer und ammoniakalischer Lsg. nur zur Kathode. Die zur Anode gehenden Teilchen werden von Pergamentmembranen viel stärker aufgehalten als die zur Kathode wandernden. Ultramikroskopisch läßt sich ein Unterschied zwischen sauren u. ammoniakalischen Lsgg. von Polonium oder ThB nicht wahrnehmen. Man muß nach obigen Versuchsergebnissen annehmen, daß Polonium und RaE schon in neutraler, Thorium B und Radium D erst in ammoniakalischer Lsg. kolloid sind, während Ra und ThX auch in ammoniakalischer Lsg. Kationen bleiben. In den Radiokolloiden scheinen außerordentlich hoch disperse Systeme vorzuliegen. Eine genaue Berechnung des Mol.-Gew. aus Diffusionsdaten ist nicht möglich; eine ungefähre Schätzung ergibt für die Teilchen des Poloniums den Wert 1600, für die des ThB den Wert 460. Vf. weist darauf hin, daß die Neigung der einzelnen Radioelemente, in den kolloiden Zustand überzugehen, einen deutlichen Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Teilchen erkennen läßt. Die Konzentrationen sind aber zur Entstehung einer festen Phase zu gering, u. die Frage nach dem Wesen dieses Zusammenhangs muß daher offengelassen werden. In einem Nachtrag wird Stellung genommen zu einer Bemerkung von W. OSTWALD, nach der die auffallende Erscheinung des Kolloidwerdens der Radioelemente unterhalb der Sättigungsgrenze vielleicht durch die Annahme einer besonders starken Hydratation der Teilchen erklärt werden könnte. Ferner wird eingegangen auf eine von R. ZSIGMONDY geäußerte Erklärungsmöglichkeit, nach welcher die beobachteten Kolloide nicht die Radioelemente selbst wären, sondern in der Lsg. vorhandene inaktive Kolloidteilchen [z. B. SiO_2 oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus der Gefäßwand], von denen die Radioelemente adsorbiert wären. (Kolloid-Zeitschrift 13. 297—305. Dez. [17/10.] 1913. Wien.) BUGGE.

Organische Chemie.

W. Herz und W. Rathmann, *Löslichkeiten in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 689;

C. 1913. II. 851) wurden einige Löslichkeiten in chlorierten Kohlenwasserstoffen (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Pentachloräthan) und Gemischen derselben untersucht. Anorganische Verbb. sind in ihnen fast völlig unl., Jod und aromatische SS. sind dagegen ganz gut l. Quantitativ untersucht wurde die Löslichkeit von Jod, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Salicylsäure. Der weniger chlorierte Kohlenwasserstoff besitzt im allgemeinen das größere Lösungsvermögen. Der Eintritt der Hydroxylgruppe in das Molekül des gel. Stoffes vermindert seine Löslichkeit stark. In Lösungsmittelgemischen folgt die Löslichkeit der Mischungsregel. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 887—88. 15/11. [22/10.] 1913. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution*. Teil IV. *Die Rotationen der normalen sekundären Alkohole der Formel $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot R$* . (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1427; C. 1912. II. 1457.) Das molekulare Drehungsvermögen der Reihe $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot R$ nimmt im homogenen Zustande der Stoffe mit wachsendem R langsam, aber deutlich zu und zeigt ferner an den Stellen, an denen die wachsende Kette R räumlich sich selbst wieder nahe kommt, wenn also R 5 (6), 10 (11) u. 15 C enthält, eine besondere Exaltation, die bisher in der Methyl- und Isopropylreihe noch nicht beobachtet worden ist. Da diese Exaltationen in A. und auch in Bzl. viel stärker hervortreten, und solche auch an den Lsgg. der Glieder der Methylreihe zu beobachten sind, so kann die früher ausgesprochene Ansicht, daß die Unters. homogener Stoffe besonders günstig sei, nicht aufrecht erhalten werden. Vielmehr scheinen einige Wrkgg. der Molekularkonfiguration überhaupt nur in Lsg. zu beobachten zu sein, und man wird der Meinung FRANKLANDS zustimmen müssen, daß gewisse Lösungsmittel, wie A., eine viel freiere Entfaltung des Einflusses homologer Gruppen auf die Drehung zulassen als der homogene Zustand. In der Methylreihe treten außer den durch das Wachsen von R hervorgerufenen Exaltationen noch weitere auf, wenn die ganze n. Kette der Molekel 5 und 10 C enthält. Ein einfacher zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen den Werten von [M] in einer homologen Reihe scheint nicht zu bestehen u. dürfte wohl auch in anderen Fällen nicht nachzuweisen sein. Für die drei Reihen sek. Alkohole läßt sich vielleicht sagen, daß in der Methylreihe, in welcher die drei neben der wachsenden Kette am asymm. C stehenden Gruppen klein sind, [M] mit R wächst; geht CH_3 in C_2H_5 über, so wird der Einfluß von R kleiner u. unregelmäßiger, während in der Isopropylreihe bald ein Wert erreicht wird, der nahezu ein Maximum ist. Die Drehungen sind nur wenig, die Dispersionen gar nicht von der Temp. abhängig.

Experimentelles. *d,l*-Methyläthylcarbinol (sek. Butylalkohol), $C_4H_{10}O$, aus C_2H_5MgBr (72 g Mg, 340 g C_2H_5Br) u. 150 g Acetaldehyd in Ä., liefert bei 12-stdg. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid den sauren Phthalsäure-*sek.*-butylester, der bei der Krystallisation seines Brucinsalzes aus Aceton und Methylalkohol das Salz des d-Esters liefert. *Saurer Phthalsäure-d-*sek.*-butylester*, $[\alpha]_D^{20} = +38,44^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $= +40,54^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), gibt bei der Behandlung seiner alkal. Lsg. mit Wasserdampf *d-*sek.*-Butylalkohol*, $Kp_{758} 99^\circ$, $D_{20} 0,8080$, $n_D^{20} = 1,3954$, $[M]_D^{20} = +10,02^\circ$, $[M]_{Hg}^{30} gr_{un} = +11,91^\circ$, $[M]_D^{80} = +8,31^\circ$; $[M]_D^{20} = +10,77^\circ$ (1,0167 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = +14,11^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{30} gr_{un} = +16,09^\circ$ (1,0632 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — Aus den Rückständen des d-Esters wurde der A. frei gemacht und in den sauren Bernsteinsäureester übergeführt, der bei der Krystallisation seines Cinchonidinsalzes aus Aceton das *Cinchonidinsalz des sauren Bernsteinsäure-l-*sek.*-butylesters*, Prismen aus Aceton, F. $54-55^\circ$, $[\alpha]_D^{20} =$

—85,03° (ca. 1 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), liefert, woraus man den sauren Bernstein-säure-*l*-sek.-butylester, Öl, $[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), erhält, der bei der Hydrolyse *l*-sek.-Butylalkohol, $\alpha_D^{23} = -2,70^\circ$ (25 mm), gibt. Sek. Butylalkohol scheint mit W. ein binäres Gemisch, Kp. ca. 94°, zu bilden, doch können die abnormen Werte einiger seiner physikalischen Eigenschaften nicht durch einen Gehalt an W. erklärt werden, da diese Werte nachweislich durch Spuren von W. nicht merklich beeinflusst werden.

d,l-Äthyl-*n*-propylcarbinol, $C_8H_{14}O$, aus Magnesium-*n*-propylchlorid u. Propion-aldehyd, Kp. 130—140°. — Saurer Phthalsäure-*d,l*-äthyl-*n*-propylcarbinylester, Rhomben aus PAe., F. 76—77°, liefert bei der Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton das Brucinsalz des sauren Phthalsäure-*l*-äthyl-*n*-propylcarbinylesters, Prismen, F. 132—133°, $[\alpha]_D^{20} = -8,92^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — Saurer Phthal-säure-*l*-äthyl-*n*-propylcarbinylester, Nadeln aus PAe., F. 73—74°, $[\alpha]_D^{20} = -4,12^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l*-Äthyl-*n*-propylcarbinol, aus dem sauren Phthalsäureester, Kp.₇₃₃ 133—134°, D.²⁰ 0,8213, D.⁸⁰ 0,7671, D.¹⁰⁴ 0,7428, $n_D^{20} = 1,4141$; $[M]_D^{20} = -2,01^\circ$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = $-2,29^\circ$, $[M]_D^{120} = -2,44^\circ$; $[M]_D^{20} = -1,17^\circ$ (1,0426 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -1,83^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = $-2,70^\circ$ (1,0356 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — Der aus der Mutterlauge des Brucinsalzes zurück-gewonnene saure Ester wird in das Strychninsalz verwandelt, aus dem man bei der Krystallisation aus Chlf. und A. das Strychninsalz des sauren Phthalsäure-*d*-äthyl-*n*-propylcarbinylesters, F. 191—192°, $[\alpha]_D^{20} = -21,26^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), erhält. — Saurer Phthalsäure-*d*-äthyl-*n*-propylcarbinylester, Krystalle aus PAe., F. 73—74°, $[\alpha]_D^{20} = +4,18^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Äthyl-*n*-propylketon, aus dem Carbinol und CrO_3 in W., Kp. 122—124°; Semicarbazon, Nadeln aus A., F. 112°.

Äthyl-*n*-butylketon, aus 150 g *n*. Valeriansäure und 450 g Propionsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd in einem Quarzrohr bei 400°, Kp. 147—148°; Semicarbazon, F. 99—100°. — *d,l*-Äthyl-*n*-butylcarbinol, $C_7H_{14}O$, aus Äthyl-*n*-butyl-carbinol in feuchtem Ä. und fein verteiltem Na, Kp. 150—152°. — Saurer Phthal-säure-*d,l*-äthyl-*n*-butylcarbinylester, Nadeln aus PAe., F. 53—54°, liefert bei der Krystallisation seines Strychninsalzes aus Methylalkohol das Strychninsalz des sauren Phthalsäure-*d*-äthyl-*n*-butylcarbinylesters, Prismen, F. 176°, $[\alpha]_D^{20} = -24,31^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Saurer Phthalsäure-*d*-äthyl-*n*-butylcarbinyl-ester, Nadeln aus PAe., F. 47—48°, $[\alpha]_D^{20} = +19,82^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *d*-Äthyl-*n*-butylcarbinol, Kp.₁₃ 66°, D.²⁰ 0,8227, D.⁸⁰ 0,7679, D.¹²⁷ 0,7245, $n_D^{20} = 1,4206$; $[M]_D^{20} = +9,43^\circ$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = $+11,11^\circ$, $[M]_D^{140} = +10,06^\circ$; $[M]_D^{20} = +11,17^\circ$ (1,0070 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = +9,31^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = $+10,70^\circ$ (1,0092 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — Brucin scheint ein partiell rac. Salz des sauren Phthalsäureesters zu bilden.

Äthyl-*n*-amylketon, analog der Butylverb. aus 145 g Hexylsäure und 180 g Propionsäure, Kp. 165—166°; Semicarbazon, F. 112°. — *d,l*-Äthyl-*n*-amylcarbinol, Kp.₇₃₃ 168—172°. — Saurer Phthalsäure-*d,l*-äthyl-*n*-amylcarbinylester, Tafeln aus PAe., F. 62—63°, wird durch Krystallisation des Strychninsalzes aus Methylalkohol gespalten; Strychninsalz des sauren Phthalsäure-*d*-äthyl-*n*-amylcarbinylesters, F. 164 bis 166°, $[\alpha]_D^{20} = -24,41^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Saurer Phthal-säure-*d*-äthyl-*n*-amylcarbinylester, Tafeln aus PAe., F. 66—68°, $[\alpha]_D^{20} = +16,96^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *d*-Äthyl-*n*-amylcarbinol, Kp.₁₆ 76°, D.²⁰ 0,8247, D.⁸⁰ 0,7711, D.¹²⁵ 0,7302, $n_D^{20} = 1,4252$, $[M]_D^{20} = +10,69$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = $+12,53^\circ$, $[M]_D^{160} = +11,22^\circ$; $[M]_D^{20} = +14,47^\circ$ (0,9791 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = +10,20^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = $+11,38^\circ$ (1,0196 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — Brucinsalz des

sauren *Phthalsäure-d,l-äthyl-n.-amylcarbinylesters*, F. 121—123° nach dem Erweichen bei 102—107°, $[\alpha]_D^{20} = -9,01^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem alkoh. Lsg.) ist partiell rac. und läßt sich mit Aceton nicht spalten.

Äthyl-n.-hexylketon, Kp. 185—186°; *Semicarbazon*, F. 111°. — *Saurer Phthalsäure-d-äthyl-n.-hexylcarbinylester* (vgl. Teil I.), $[\alpha]_D^{20} = +14,12^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *Strychninsalz*, Prismen aus Methylalkohol, F. 146—147°, $[\alpha]_D^{20} = -23,41^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *d-Äthyl-n.-hexylcarbinol*, Kp.₁₇ 97°, D.²⁰ 0,8265, D.⁸⁰ 0,7796, D.¹²⁴ 0,7480, $n_D^{20} = 1,4308$, $[M]_D^{20} = +13,86^\circ$ (1,0182 g in 20 cem alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = +9,60^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = +10,85° (1,0417 g in 20 cem Lsg. in Bzl.). — *l-Äthyl-n.-hexylcarbinol*, $[M]_D^{20} = -10,63^\circ$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = -12,43°, $[M]_D^{160} = -10,91^\circ$.

Äthyl-n.-heptylketon, C₁₆H₃₂O, aus 200 g n. Octylsäure und 400 g Propionsäure bei zweimaligem Überleiten über Thoriumoxyd im Quarzrohr bei 400°, Kp. 211°; *Semicarbazon*, F. 100—101°. — *d,l-Äthyl-n.-heptylcarbinol*, C₁₆H₃₂O, aus dem Keton in feuchtem Ä. und Na, Kp. 213°. Der ölige saure Phthalsäureester läßt sich mit Strychnin spalten. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-äthyl-n.-hexylcarbinylesters*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 140—141°, $[\alpha]_D^{20} = -18,18^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-l-äthyl-n.-hexylcarbinylester*, F. 32—33°, $[\alpha]_D^{20} = -12,67^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *Brucinsalz des sauren Phthalsäure-d,l-äthyl-n.-hexylcarbinylesters*, Krystalle aus Aceton, F. 112—114°, $[\alpha]_D^{20} = -7,46^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem alkoh. Lsg.) ist partiell rac. — *l-Äthyl-n.-heptylcarbinol*, Kp.₁₅ 108°, D.²⁰ 0,8272, D.⁸⁰ 0,7798, D.¹²⁴ 0,7330, $n_D^{20} = 1,4336$, $[M]_D^{20} = -10,55^\circ$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = -12,23°, $[M]_D^{160} = -10,38^\circ$; $[M]_D^{20} = -9,81^\circ$ (0,9990 g in 20 cem alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -7,67^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = -9,01° (1,0434 g in 20 cem Lsg. in Bzl.).

Äthyl-n.-octylketon, C₁₁H₂₂O, aus 150 g n. Nonylsäure und 460 g Propionsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 400°, Kp. 227°; *Semicarbazon*, F. 89°. — *d,l-Äthyl-n.-octylcarbinol*, C₁₁H₂₄O, aus dem Keton in sd. A. und Na, Kp. 225—230°. Der ölige saure Phthalsäureester läßt sich mit Strychnin spalten. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-äthyl-n.-octylcarbinylesters*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 142—143°, $[\alpha]_D^{20} = -16,75^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-l-äthyl-n.-octylcarbinylester*, Öl, $[\alpha]_D^{20} = -11,90^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *l-Äthyl-n.-octylcarbinol*, Nadeln, F. 17°, Kp.₁₆ 117°, mit Dampf flüchtig, D.²⁰ 0,8295, D.⁸⁰ 0,7827, D.¹²⁴ 0,7426, $n_D^{20} = 1,4367$, $[M]_D^{20} = -10,74^\circ$, $[M]_{Hg}^{20}$ grün = -13,43°, $[M]_D^{160} = -10,91^\circ$; $[M]_D^{20} = -10,69^\circ$ (1,0449 g in 20 cem alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -7,08^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20}$ grün = -8,70° (0,9886 g in 20 cem Lsg. in Bzl.).

n. Undecylsäure, aus ihrem Äthylester, Kp.₃₀ 140° (DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 329; C. 1907. I. 1181), F. 28°, Kp.₂₈ 179°, liefert mit Br u. rotem P α -*Brom-n.-undecylsäure*, C₁₁H₂₁O₂Br, F. 10°, Kp.₁₄ 178—183°, die bei Einw. von überhitztem Dampf auf ihre was.-alkal. Lsg. in 20 Stdn. in α -*Oxy-n.-undecylsäure*, C₁₁H₂₁O₃, F. 74°, übergeht, die bei schneller Dest. unter gewöhnlichem Druck *n. Decylaldehyd*, Kp.₁₃ 98°, liefert. — *d,l-Äthyl-n.-nonylcarbinol*, C₁₁H₂₂O, aus Decylaldehyd und C₂H₅MgBr, mikrokristallinische M., F. 12°, Kp.₁₄ 133°. — *Saurer Phthalsäure-d,l-äthyl-n.-nonylcarbinylester*, krystallinische M., F. 31—32°, läßt sich mit Strychnin spalten. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-äthyl-n.-nonylcarbinylesters*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 129—130°, $[\alpha]_D^{20} = -16,12^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-l-äthyl-n.-nonylcarbinylester*, Nadeln, F. 25°, $[\alpha]_D^{20} = -11,82^\circ$ (ca. 1 g in 20 cem Lsg. in Chlf.). — *l-Äthyl-n.-nonylcarbinol*, krystallinische M., F. 25°, Kp.₁₆ 130°, mit Dampf flüchtig, D.²⁰ 0,8223,

D.⁸⁰, 0,7833, D.¹²⁴, 0,7467, $[M]_D^{40} = -10,55^\circ$, $[M]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{40} = -12,25^\circ$, $[M]_D^{160} = -10,51^\circ$; $[M]_D^{20} = -11,35^\circ$ (1,1144 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -6,71^\circ$, $[\alpha]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{20} = -8,29^\circ$ (1,0737 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *Äthyl-n.-nonylketon*, F. 19°, Kp.₁₈ 134°; *Semicarbazon*, F. 87°.

Äthyl-n.-decylketon, C₁₃H₂₆O, aus 156 g Undecylsäure und 220 g Propionsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 420°, Tafeln, F. 25°, Kp.₁₇ 140°; *Semicarbazon*, F. 90°. — *d,l.-Äthyl-n.-decylcarbinol*, C₁₃H₂₆O, aus dem Keton in sd. Amylalkohol und Na, wachsige Tafeln, F. 14,5°, Kp.₂₀ 148°. — *Saurer Phthalsäure-d,l.-äthyl-n.-decylcarbinylester*, F. 46–47°, sll. in PAe., kann mit Strychnin gespalten werden, wobei das Salz des d- oder des l-Esters erhalten werden kann; ebenso kann man mit d-α-Bromcampher-π-sulfosäure die Salze des d- und l-Oxyhydrindamins (POPE, READ, Journ. Chem. Soc. London 101. 758; C. 1912. II. 435) erhalten. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-d-äthyl-n.-decylcarbinylesters*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 132°, $[\alpha]_D^{20} = -24,80^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Strychninsalz des l-Esters*, F. 119–120°, $[\alpha]_D^{20} = -14,58^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-d-äthyl-n.-decylcarbinylester*, Krystallmasse, F. 35 bis 35,5°, $[\alpha]_D^{20} = +12,84^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l-Ester*, $[\alpha]_D^{20} = -12,83^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *d-Äthyl-n.-decylcarbinol*, Nadeln aus A., F. 32°, Kp.₁₂ 139°, mit Dampf flüchtig, D.⁴⁰, 0,8139, D.⁸⁰, 0,7865, D.¹²⁸, 0,7466, $[M]_D^{60} = +12,28^\circ$, $[M]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{60} = +14,22^\circ$, $[M]_D^{160} = +12,17^\circ$. — *l-Äthyl-n.-decylcarbinol*, F. 32°, Kp.₁₅ 140°, D.⁸⁰, 0,7889, $[M]_D^{20} = -13,46^\circ$ (0,9510 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -7,31^\circ$, $[\alpha]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{20} = -8,35^\circ$ (0,9581 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.).

Äthyl-n.-undecylketon, C₁₄H₂₈O, aus gleichen Mengen Laurinsäure u. Propionsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 425°, Tafeln, F. 33°, Kp.₁₀ 148°; *Semicarbazon*, F. 89°. — *d,l.-Äthyl-n.-undecylcarbinol*, C₁₄H₂₈O, aus dem Keton in sd. Amylalkohol u. Na, Nadeln, F. 25°, Kp.₁₅ 173°. — *Saurer Phthalsäure-d,l.-äthyl-n.-undecylcarbinylester*, Krystalle aus PAe., F. 58–60°, kann mit Strychnin gespalten werden. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-äthyl-n.-undecylcarbinylesters*, Prismen aus Methylalkohol, F. 100–101°, $[\alpha]_D^{20} = -13,96^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-l-äthyl-n.-undecylcarbinylester*, Nadeln aus PAe., F. 33°, $[\alpha]_D^{20} = -13,79^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l-Äthyl-n.-undecylcarbinol*, Prismen aus A., F. 38°, Kp.₁₀ 146°, Kp.₁₅ 160°, nur schwer mit Dampf flüchtig, D.⁵³, 0,8098, D.⁸⁰, 0,7885, D.^{146,5}, 0,7354, $[M]_D^{60} = -12,23^\circ$, $[M]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{60} = -14,23^\circ$, $[M]_D^{160} = -12,16^\circ$; $[M]_D^{20} = -13,38^\circ$ (1,0728 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -7,29^\circ$, $[\alpha]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{20} = -8,56^\circ$ (1,0282 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.).

d,l.-Äthyl-n.-dodecylcarbinol, C₁₅H₃₂O, aus n. Tridecylaldehyd (aus α-Oxymyristinsäure) und C₂H₅MgBr, Krystallmasse, F. 32°, Kp.₁₂ 163°. — *Saurer Phthalsäure-d,l.-äthyl-n.-dodecylcarbinylester*, Krystalle aus PAe., F. 54–55°, läßt sich mit Strychnin spalten. — *Strychninsalz des sauren Phthalsäure-l-äthyl-n.-dodecylcarbinylesters*, Krystalle aus Methylalkohol, F. 103–104°, $[\alpha]_D^{20} = -12,45^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Saurer Phthalsäure-l-äthyl-n.-dodecylcarbinylester*, Krystalle aus PAe., F. 46–47°, $[\alpha]_D^{20} = -13,16^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l-Äthyl-n.-dodecylcarbinol*, Nadeln aus A., F. 45°, Kp.₁₄ 168°, nicht mehr mit Dampf flüchtig, D.⁵⁵, 0,8115, D.⁸⁰, 0,7921, D.¹²⁸, 0,7518, $[M]_D^{60} = -12,26^\circ$, $[M]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{60} = -14,15^\circ$, $[M]_D^{160} = -12,36^\circ$; $[M]_D^{20} = -12,44^\circ$ (1,0938 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -6,72^\circ$, $[\alpha]_{Hg\ gr\ddot{u}n}^{20} = -7,98^\circ$ (0,9522 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.) — *Äthyl-n.-dodecylketon*, F. 38°, Kp.₂₀ 174°; *Semicarbazon*, F. 90,5°.

Äthyl-n.-tridecylketon, C₁₆H₃₂O, aus gleichen Tln. Myristin- und Propionsäure

beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 420°, Blättchen aus P.Ae., F. 42°, Kp.₁₇ 184°; Semicarbazon, F. 86°. — *d,l*-Äthyl-*n*-tridecylcarbinol, C₁₆H₃₄O, aus dem Keton in sd. Amylalkohol und Na, Krystallmasse, F. 37–38°, Kp.₁₈ 176°. — Saurer Phthalsäure-*d,l*-äthyl-*n*-tridecylcarbinol, Nadeln aus P.Ae., F. 51–52°, wird mit Strychnin gespalten. — Strychninsalz des sauren Phthalsäure-*l*-äthyl-*n*-tridecylcarbinylesters, Stäbchen aus Aceton, F. 103–104°, $[\alpha]_D^{20} = -14,66^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Saurer Phthalsäure-*l*-äthyl-*n*-tridecylcarbinylester, Nadeln aus P.Ae., F. 51°, $[\alpha]_D^{30} = -12,55^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l*-Äthyl-*n*-tridecylcarbinol, Nadeln aus A., F. 50°, Kp.₄ 152°, D.₄²⁰ 0,8000, D.₄²⁰ 0,7907, D.₄¹⁵³ 0,7335, $[M]_D^{80} = -12,25^\circ$, $[M]_{Hg}^{20} \text{ grün} = -14,20^\circ$, $[M]_D^{100} = -11,57^\circ$; $[M]_D^{20} = -12,75^\circ$ (1,0461 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{20} = -6,38^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20} \text{ grün} = -7,79^\circ$ (1,0650 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.).

Äthyl-*n*-pentadecylketon, C₁₈H₃₆O, aus 300 g Palmitinsäure und 400 g Propionsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 430°, Krystallmasse, F. 50°, Kp.₁₄ 198°; Semicarbazon, F. 76°. — *d,l*-Äthyl-*n*-pentadecylcarbinol, C₁₈H₃₈O, aus dem Keton in sd. Amylalkohol und Na, F. 43°, Kp.₁₃ 202°; die Spaltung des sauren *d,l*-Phthalsäureesters, F. 39–41° (nicht ganz rein), erfolgt mit Strychnin. — Strychninsalz des sauren Phthalsäure-*l*-äthyl-*n*-pentadecylcarbinylesters, Krystalle aus Methylalkohol, F. 108–109°, $[\alpha]_D^{20} = -12,57^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Saurer Phthalsäure-*l*-äthyl-*n*-pentadecylcarbinylester, F. 32–33°, $[\alpha]_D^{30} = -12,16^\circ$ (ca. 1 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *l*-Äthyl-*n*-pentadecylcarbinol, Prismen aus A., F. 56°, Kp.₂ 172°, D.₄²⁰ 0,7854, D.₄¹⁹¹ 0,7618, $[M]_D^{80} = -12,79^\circ$, $[M]_{Hg}^{80} \text{ grün} = -14,79^\circ$, $[M]_D^{160} = -12,31^\circ$; $[M]_D^{20} = -12,91^\circ$ (1,0047 g in 20 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D^{30} = -6,16^\circ$, $[\alpha]_{Hg}^{20} \text{ grün} = -7,45^\circ$ (1,0067 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.).

d-Methyl-*n*-propylcarbinol, $[M]_D^{20} = +13,60^\circ$ (1,0641 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +17,87^\circ$ (0,8059 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-butylcarbinol, $[M]_D^{30} = +12,95^\circ$ (1,0471 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{30} = +13,95^\circ$ (1,0111 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-amylcarbinol, $[M]_D^{30} = +13,28^\circ$ (1,0392 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +13,71^\circ$ (0,9918 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-hexylcarbinol, $[M]_D^{30} = +12,73^\circ$ (1,0923 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{30} = +12,44^\circ$ (1,1011 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-heptylcarbinol, $[M]_D^{20} = +13,10^\circ$ (1,1427 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +11,90^\circ$ (1,0090 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-octylcarbinol, $[M]_D^{30} = +14,04^\circ$ (1,0126 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +11,46^\circ$ (0,9953 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-nonylcarbinol, $[M]_D^{20} = +13,95^\circ$ (1,0229 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +10,29^\circ$ (1,0303 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-decylcarbinol, $[M]_D^{20} = +14,76^\circ$ (0,8694 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +9,99^\circ$ (0,6808 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.). — *d*-Methyl-*n*-undecylcarbinol, $[M]_D^{30} = +14,74^\circ$ (1,0174 g in 20 ccm alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D^{20} = +8,74^\circ$ (1,0180 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.).

d-Isopropylmethylcarbinol, $[M]_D^{20} = +4,70^\circ$ (0,9555 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *d*-Isopropyläthylcarbinol, $[M]_D^{20} = +16,73^\circ$ (1,0670 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *d*-Isopropyl-*n*-propylcarbinol, $[M]_D^{20} = +27,07^\circ$ (0,9942 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *d*-Isopropyl-*n*-butylcarbinol, $[M]_D^{20} = +35,97^\circ$ (1,0589 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). — *d*-Isopropyl-*n*-amylcarbinol, $[M]_D^{20} = +38,24^\circ$ (0,9713 g). — *d*-Isopropyl-*n*-hexylcarbinol, $[M]_D^{20} = +38,36^\circ$ (1,1242 g). — *d*-Isopropyl-*n*-octylcarbinol, $[M]_D^{20} = +39,99^\circ$ (1,0002 g). — *d*-Isopropyl-*n*-decylcarbinol, $[M]_D^{20} = +39,38^\circ$ (1,1852 g in 20 ccm alkoh. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 1923–59. Nov. 1913. Blackburn. Municipal Technical School.)

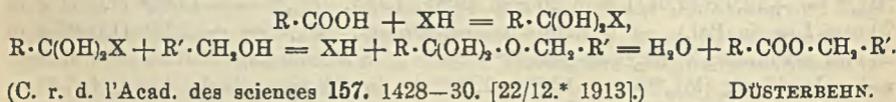
FRANZ.

Lespieau, Darstellung wahrer Acetylderivate aus Dipropargyl. Früheren Beobachtungen des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1761; C. 1910. II.

636) entsteht bei der Einw. von Chlormethyläther auf das Dimagnesiumderivat des Dipropargyls neben dem Dimethyläther des Glykols, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, in beträchtlicher Menge der Äther, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, Fl., Kp.₁₁ 67,5°, D.^{15,5} 0,9156, $n_D^{15,5} = 1,50125$, Mol.-Refr. 39,2. Bildet mit wss. AgNO_3 -Lsg. einen in Nadeln krystallisierenden, mit Kupferchlorür einen gelben Nd., der bei der Behandlung mit Jod ein *Pentajodderivat*, $\text{CJ}_5:\text{CJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CJ}:\text{CJ}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, Krystalle aus PAe., F. 95°, liefert. Durch Einw. des Äthers $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ erhält man endlich ein Mg-Derivat, welches man durch Chlormethyläther in den *Dimethyläther des Octadiin-2,6 diols-1,8*, und durch CO_2 in die *Säure*, $\text{COOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, Krystalle aus CS_2 , F. 46–47°, verwandeln kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1439–40. [22/12.* 1913.]

DÜSTERBEHN.

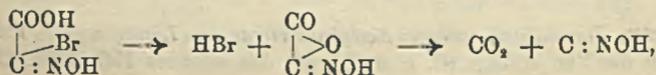
F. Bodroux, *Über die katalytische Esterifizierung auf nassem Wege*. (Vgl. S. 125.) Allylalkohol, Propanol-2 und Cyclohexanol werden durch Essigsäure, Chloressigsäure, Propionsäure und Buttersäure nur zu höchstens 50% esterifiziert. Dimethyläthylcarbinol gibt noch schlechtere Ausbeuten. Oxalsäure und Bernsteinsäure reagieren in Ggw. eines Katalysators in wss. Lsg. nicht mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, dagegen esterifiziert Oxalsäure den im gleichen Volumen HCl gel. Isobutyl- u. Amylalkohol teilweise bei gewöhnlicher Temp. Milchsäure ist auf Äthyl- u. Amylalkohol in allen Fällen wirkungslos. Essig-, Chloressig- u. Propionsäure reagieren nicht mit Glycerin und Mannit. Die Fähigkeit zur B. von Estern in guter Ausbeute in wss. Lsg. in Ggw. eines Katalysators scheint also auf gewisse einbasische einfache SS. und gesättigte primäre Alkohole der aliphatischen Reihe beschränkt zu sein. — Die Wrkg. des Katalysators erklärt Vf. mit der B. einer Additionsverb. auf Kosten der organischen S., welche durch den Alkohol unter Rückbildung des Katalysators zers. wird. XH bezeichnet den Säurekatalysator. Der Verlauf der Rk. wäre alsdann folgender:



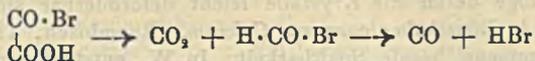
J. Houben und H. Kauffmann, *Über Chlor- und Bromoximidoessigsäure*. Die B. von Anhydriden aus Carbonsäuren u. ihren Chloriden müßte, auf die Dicarbonsäuren übertragen, zur B. des Anhydrids aus dem Halbchlorid der S. führen. Die Halbhaloide der Oxalsäure sind nicht bekannt; die Vf. halten die von ihnen erhaltenen Oxime der Oxalsäurehalbhaloide (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4823; C. 1913. II. 1660) zur Ausführung der Rk. für geeignet. Den zur Herst. der *Bromoximidoessigsäure* nötigen Bromoximidoester erhielten die Vf. in ergiebigerer Weise, indem sie Essigesternitrolsäure statt mit Brom (vgl. JOVITSCHITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 786; C. 1906. I. 1150) mit HBr behandelten.

Die *Oximidochloressigsäure* (vgl. STEINKOPF u. JÜRGENS, Journ. f. prakt. Ch. 83. 453; C. 1911. II. 78) haben die Vf. direkt aus Essigesternitrolsäure mit Hilfe einer Lsg. von Ä. in rauch. HCl in reichlicher Menge krystallisiert gewonnen.

Im Gegensatz zur Chloroximidosäure zerfällt die Bromoximidoessigsäure mit W. sofort und sehr energisch in HBr, CO_2 und $\text{C}:\text{NOH}$. Ob ein beobachtetes krystallisierendes Zwischenprod., das sich rasch zers., das Oxim des Kohlensesquioxids nach dem Schema von STAUDINGER u. ANTHERS für das Oxalsäurehalbbromid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1428; C. 1913. I. 1911) darstellt nach der Gleichung



oder das ebenfalls noch unbekannte Formylbromidoxim nach dem Schema für den Zerfall des Oxalsäurehalb-bromids:



muß weiteren Unters. vorbehalten bleiben. Es gelingt, die Chloroximidoessigsäure mit PCl_5 in ihr Chlorid überzuführen; es ist schwer, das Chlorid zu isolieren, da auch die Oximidogruppe angegriffen wird. Um sie zu schützen, wurde mit Acetylchlorid die Acetoximidochloressigsäure, $\text{C} \cdot \text{Cl}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, hergestellt. Diese läßt sich durch Verreiben mit PCl_5 unter PAe. zum Abschluß der Luftfeuchtigkeit glatt in das Acetoximidochloracetylchlorid überführen.

Experimenteller Teil. *Oximidochloroessigsäure*; neutrale Lsgg. der S. geben mit CuSO_4 -Lsg. grüne Färbung und Trübung, beim Erwärmen Fällung; mit Ferrosulfatlg. tiefrote Färbung; mit AgNO_3 hellgelben Nd., der beim Erwärmen dunkel wird; mit Sublimatlg. keine Fällung, mit Bleiacetat gelbliche Trübung. Das in Eg. bestimmte Mol.-Gew. stimmt auf das Acetylderivat; die Formel ist wahrscheinlich monomolekular. Aus dem Ammoniumsalz entwickelt Sodalsg. unter Gelbfärbung CO_2 . — *Acetoximidochloressigsäure*; farblose, sternförmig gruppierte Krystalle, ll. in W.; weniger l. in Ä., h. Bzl.; wl. in PAe., Lg., k. Bzl. und Chlf.; aus Chlf., hierauf aus Bzl. umkrystallisiert; F. 73—74° unter Zers. — *Acetoximidochloracetylchlorid*; farbloses Öl; Kp.₁₃ 95°; l. in Ä. und PAe.; reagiert mit W. und bildet an der Luft die S. zurück. Läßt sich nur sehr schwer von Halogenphosphorverb. trennen. — *Bromoximidoessigester*; aus einem Gemisch von zwei Dritteln Lg. und einem Drittel PAe. umkrystallisiert, F. 93°. — *Bromoximidoessigsäure*; aus der äth. Lsg. des Esters durch Kochen mit HBr; nach dem Erkalten wird mit möglichst wenig W. verd., ausgeäthert u. der Ä. abgedampft; farblose Nadelchen aus Bzl. oder Chlf.; im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet; sintert bei 88°; zers. sich bei 110°. Im Vakuum bei Kp. des Acetons über P_2O_5 getrocknet analysenrein; hygroskopisch; ll. in W. unter Zers., l. in Ä. u. A., wl. in PAe.; zur raschen Bereitung wss. Lsgg. von Knallsäure geeignet; man versetzt die wss. Lsg. nach dem Entweichen der CO_2 mit der theoretischen Menge Silbercarbonat und zieht den Nd. mit h. W. aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4001—10. 29/12. [1/9.] 1913. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

JUNG.

Julien Drugman, *Beiträge zur Krystallographie der oxalsauren Salze. Neutrales Kaliumoxalat*, dargestellt von HARTLEY u. BOURDILLION (vgl. S. 129), bildet monokline Zwillinge, bei denen die Kante (001)/(111) Zwillingsachse und (111) Verwachsungsebene ist, wobei (001) bei beiden Hälften in einer Ebene bleibt. Diese Zwillingsbildung wird augenscheinlich durch die Ggw. von freier S. in der Lsg. verursacht. — *Tetrakaliumtrioxalatdihydrat*, $2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bildet kurze, rhombische Prismen, 0,5351 : 1 : 0,3623, und wurde gleichfalls von HARTLEY und BOURDILLION dargestellt. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 263—65. 16/12. 1913. Oxford.)

ETZOLD.

Julien Drugman, *Krystallographische Untersuchung symmetrischer, zweibasischer, aliphatischer Säuren*. 1. *Malonsäure*. Es wird eine von der HAUSKOPERS (Ztschr. f. Krystallogr. 4. 580) abweichende Aufstellung gewählt. Triklin, 0,7440 : 1 : 0,4573, $\alpha = 102^\circ 42'$, $\beta = 100^\circ 44'$, $\gamma = 63^\circ 48'$. Meist Tafeln nach (100). Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (100) u. (001). D.¹⁵ 1,6305. — 2. *Dimethylmalonsäure*. Scheinbar holodrisch und ohne Zirkularpolarisation, auf Grund der Ätzverss. aber doch tetragonal trapezoedrisch, 1 : 1,2830. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. D.^{17,5} 1,357. — 3. *Saures Kaliumdimethylmalonat* (+ $2\text{H}_2\text{O}$).

Triklin mit Annäherung an pseudohexagonale Symmetrie, $0,6299 : 1 : 1,2682$, $\alpha = 89^\circ 14'$, $\beta = 100^\circ 14,5'$, $\gamma = 94^\circ 39'$. $D^{14,75} 1,54$. Höchst vollkommene basale Spaltbarkeit, infolge deren die Krystalle leicht deformierbar sind. Tafeln oder Rhomboeder. — 4. *Dimethylmalonsaures Calcium*. Rhombisch, Tüfelchen, $0,617 : 1 : 0,937$. Vollkommene basale Spaltbarkeit. In W. entsteht ein wasserhaltiges Salz in ganz dünnen, weichen, seidenähnlichen, nicht meßbaren Fasern. — 5. *Diäthylmalonsäure*. Aus wss. Lsg. gute, aber immer lamellär verzwilligte Krystalle mit schwer erkennbarer Symmetrie. Triklin, tafelig, $0,6928 : 1 : 0,5334$, $\alpha = 89^\circ 35'$, $\beta = 93^\circ 37'$, $\gamma = 88^\circ 29'$. — 6. *Diäthylmalonsaures K*. In W. ll. Aus h. konz. Lsg. sehr dünne, biegsame Nadeln, durch langsame Verdunstung lange Prismen. Tetragonal (pseudokubisch), $a : c = 1,000\dots$ Einachsige positive Doppelbrechung. Aus der Lsg. des sauren Salzes (erhalten durch Neutralisieren der einen Hälfte der Lsg. der S. und Mischung mit der anderen Hälfte) wurden Krystalle einer rhombischen und einer monoklinen Substanz erhalten. — 7. *Glutarsäure*. Monokline Tafeln, oft verzwilligt, $2,0488 : 1 : 2,6734$, $\beta = 97^\circ 2'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (111), weniger vollkommene nach (101). $D^{14,5} 1,429$. — 8. β, β -*Dimethylglutarsäure*. Monoklin, meist dicktafelig, $0,4909 : 1 : 1,1171$, $\beta = 91^\circ 55'$. — 9. α, α' -*Dioxydimethylglutarsäure*. Es wird eine von der PRENDELSchen abweichende Aufstellung gewählt, so daß b zu c u. f zu b wird. Triklone Tafeln, $1,6589 : 1 : 0,9910$, $\alpha = 91^\circ 54'$, $\beta = 98^\circ 19,5'$, $\gamma = 95^\circ 46'$. — 10. α, α' -*Dioxydimethylglutarsäuremonolaktone*. Die Angaben PRENDELS werden bestätigt u. neue Formen beobachtet. — 11. *n-Pimelinsäure*. Bekannt ist die durch VON LANG (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 102. 879) und die von EINHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 231) beschriebene S. Erstere existiert bei gewöhnlicher Temp. u. wurde aus k. Lsg. der EINHORNschen S. beim Verdunsten erhalten, während bei höherer Temp. und Abwesenheit der VON LANGschen Form die EINHORNsche S. erhalten wurde. Die bei gewöhnlicher Temp. beständige wird als α -Form der n-Pimelinsäure, die bei höherer Temp. beständige als β -Form bezeichnet. n-Pimelinsäure, α -Form: Monokline Tafeln, $3,697 : 1 : 2,058$, $\beta = 105^\circ 40'$. $F. 101-102^\circ$. $D^{14,5} 1,329$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (101), gute nach (111). n-Pimelinsäure, β Form: Monoklin (nur die 3 Pinakoide), $2,15 : 1 : ?$, $\beta = 136^\circ$. $F. 101-102^\circ$. $D^{15} 1,282$. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001), fast ebenso gute nach (010). — 12. γ -*Methylpimelinsäure*. Monokline, sechsseitige Tafeln, $1,696 : 1 : 1,648$, $\beta = 103^\circ 22'$. Sehr gute Spaltbarkeit nach (110) und ($\bar{1}01$). Krystalle eines Kaliumsalzes scheinen triklin zu sein. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 240—59. 16/12. 1913. Oxford.) ETZOLD.

Julien Drugman, *Über die Krystallform der isomeren Citraconsäure und Mesaconsäure, C₅H₈O₄. Mesaconsäure*. Gewöhnlich ganz dünne, gebogene, seidenähnliche, nicht meßbare Haare, durch sehr langsames Verdunsten einer wss., HNO₃ enthaltenden Lsg. meßbare Nadeln, aus A. dickere, zum Messen ungeeignete Krystalle. Rhombisch, $0,8536 : 1 : 0,8421$. Optische Eigenschaften siehe im Original. — 2. *Citraconsäure*. Sehr hygroskopisch, nur an einem möglichst trockenen Tage meßbar. Die besten Krystalle aus dem Gemisch gleicher Teile von Ä. und Bzl. Triklone Prismen oder Tafeln, $1,1525 : 1 : 0,7550$, $\alpha = 98^\circ 22'$, $\beta = 108^\circ 48,5'$, $\gamma = 88^\circ 31'$. Sehr leichte Spaltbarkeit nach (101). (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 260—62. 16/12. 1913. Oxford.) ETZOLD.

Charles Weizmann, Henry Stephen und Ganesh Sakharam Agashe, *Kondensation von Säurechloriden mit den Äthylestern der Cyanessigsäure, Malonsäure und Acetessigsäure*. Teil I. (Vgl. auch PFAEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1702; C. 1913. II. 148.) *Äthoxyacetylcyanessigsäureäthylester, C₈H₁₃O₄N = C₂H₅O·CH₂·CO·CH(CN)·CO₂C₂H₅*, aus 1 Mol. Äthoxyacetylchlorid und 2 Mol.

Natriumcyanessigester in Ä. bei 5-stdg. Stehen in einer Kältemischung u. 5-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade; die entstandene gelbe Na-Verb. wird mit verd. H_2SO_4 zers.; farblose Fl., Kp_{16} 149°; $FeCl_3$ färbt purpurn; $Cu(C_6H_5O_4N)_2$, F. 148°. — *Phenoxyacetylcyanessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_4N = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus Phenoxyacetylchlorid u. Natriumcyanessigester in Ä., Krystalle aus PAe., F. 44°; $Cu(C_{18}H_{19}O_4N)_2$, F. 191°. — β -Chlorpropionylcyanessigsäureäthylester, $C_8H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus β -Chlorpropionylchlorid und Natriumcyanessigester in Ä., Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 68°; $Cu(C_8H_9O_2NCl)_2$, Nadeln aus Toluol, F. 159°.

γ -Äthoxyacetessigsäureäthylester, $C_8H_{10}O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (vgl. SOMMELET, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 706; C. 1912. I. 1447), aus Essigester u. Äthoxyessigester in Ggw. von Na nach dem Verf. von WAHL, DOLL (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 468; C. 1913. I. 1584). — γ -Oximino- α -äthoxyaceton, $C_6H_9O_3N = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : NOH$, aus 5,2 g γ -Äthoxyacetessigester, in einer Lsg. von 1,8 g KOH in 69 ccm W. gel., u. 2,2 g $NaNO_2$ in 9 ccm W. beim Ansäuern mit n. H_2SO_4 nach 24-stdg. Stehen, Nadeln aus A., F. 90° (Zers.), l. in k. W., A., wl. in Bzl., PAe.; die alkal. Lsg. ist gelb. — Äthoxyacetylmalonsäureäthylester, $C_{11}H_{16}O_5 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus 1 Mol. Äthoxyacetylchlorid in Bzl. u. 2 Mol. Natriummalonester; nach 12-stdg. Stehen erhitzt man 3 Stdn. und zers. die gelbe Na-Verb. mit verd. H_2SO_4 ; farbloses Öl, Kp_{16} 165°; $FeCl_3$ färbt purpurn; beim Erhitzen mit W. auf 250° entsteht Äthoxyaceton; $Cu(C_{11}H_{17}O_6)_2$, blaue Nadeln aus Essigester, F. 104°. — Äthoxyacetylacetessigsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 1 Mol. Äthoxyacetylchlorid u. 2 Mol. Natriumacetessigester in Bzl., farblose Fl., Kp_{12} 132–133°; $FeCl_3$ färbt purpurn; beim Erhitzen mit W. auf 250° entsteht Äthoxyaceton.

Phenoxyacetylacetessigsäureäthylester, $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus Phenoxyacetylchlorid und Natriumacetessigester, weiße Krystalle, F. 84–86°. — Amyloxyacetylacetessigsäureäthylester, $C_{13}H_{20}O_5 = C_6H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus je 1 Mol. Natriumacetessigester und Amyloxyacetylchlorid in Ä., farblose Fl., Kp_{14} 176°; $FeCl_3$ färbt violett. — β -Amyloxypropionylacetessigsäureäthylester, $C_{14}H_{24}O_5 = C_6H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 1 Mol. β -Amyloxypropionylchlorid und 2 Mol. Natriumacetessigester in Ä. bei 4-stdg. Erhitzen nach 48-stdg. Stehen, farblose Fl., Kp_{12} 175°. — β -Amyloxypropionylmalonsäureäthylester, $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus 1 Mol. β -Amyloxypropionylchlorid und 2 Mol. Natriummalonester, farblose Fl., Kp_{18} 190°. — Phthaliminoacetessigsäureäthylester, $C_{14}H_{18}O_5N = C_6H_4 \langle (CO)_2 \rangle N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus je 1 Mol. Phthaliminoacetylchlorid und Natriummalonester in Bzl. bei 3-stdg. Erhitzen nach 12-stdg. Stehen und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 , weiße Nadeln aus A., F. 119°; ist die Ketoform; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; aus der alkob. Lsg. des Esters scheidet sich bei Zusatz von $KO \cdot C_2H_5$ das gelbe K-Salz krystallinisch ab, das in W. durch CO_2 oder verd. Essigsäure unter B. der Enolform, $C_{14}H_{18}O_5N$, gelbe Nadeln aus A., F. 70°, $FeCl_3$ färbt tiefpurpurn, zers. wird. — Phthaliminoacetylchlormalonsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_7NCl = C_6H_4 \langle (CO)_2 \rangle N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus je 1 Mol. Phthalylglycylchlorid und Kaliumchlormalonsäureäthylester in Bzl., Nadeln aus Methylalkohol, F. 99°; bei der Dest. mit Dampf in Ggw. von verd. H_2SO_4 entsteht Phthaliminoessigsäure. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1855–61. Nov. 1913. Manchester. Univ.) FRANZ.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der Organozinkderivate. Darstellung der α -Ketosäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1549; C. 1913. II. 238.) Zur Darst. der α -Ketosäuren benutzt Vf. das indirekte, über die gemischten Cycloacetale führende Verf. Man behandelt die α -Oxyisobuttersäure mit Äthoxalylchlorid, das

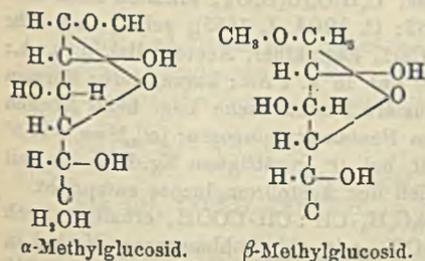
in 1600 ccm methylalkoh. Lsg. mit 1,5% HCl in 60 Stdn., farbloser Sirup. — *Glucosedimethylacetalmonoacetone*, aus rohem Glucosedimethylacetal (90 g Glucose) und 500 ccm Aceton mit 0,5% HCl bei 35° in 3¼ Stdn., farbloser Sirup aus Aceton + PAe., sll. in W., Aceton, w. Essigester. — *Methylglucosid-ε,ζ-monoacetone*, C₁₀H₁₈O₆ (I.), aus Glucosedimethylacetalmonoacetone bei 22° u. 12 mm bis Gewichtskonstanz, farbloser Sirup, ll. in W., A., Ä., wl. in CH₃J, [α]_D²⁰ = -11,63° (c = 4,451 in Methylalkohol); bei vorsichtiger Hydrolyse entsteht Methylglucosid. — *β,γ-Dimethylmethylglucosid-ε,ζ-monoacetone*, C₉H₁₃O₅(OCH₃)₃, aus Methylglucosid-ε,ζ-monoacetone bei wiederholter Behandlung mit CH₃J und Ag₂O, farbloser Sirup, Kp.₁₂ 142–143°, [α]_D²⁰ = -19,00° (c = 6,11 in Methylalkohol). — *β,γ-Dimethylmethylglucosid*, C₈H₉O₄(OCH₃)₃, aus β,γ-Dimethylmethylglucosid-ε,ζ-monoacetone in 10%ig. Lsg. in 80%ig. A. mit 0,5% HCl bei 100° in 12 Stdn. — *β,γ-Dimethylglucose*, C₆H₁₀O₄(OCH₃)₃, aus dem Methylglucosid in 8%ig. Lsg. in 80%ig. A. mit 8% HCl, Sirup, [α]_D²⁰ = +65,3° (c = 1,056 in W.) (Journ. Chem. Soc. London 103. 1896–1904. Nov. 1913. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Leonor Michaelis, *Die Säuredissoziationskonstanten der Alkohole und Zucker, insbesondere der Methylglucoside*. Zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration wurde die von NERNST geschaffene Methode der Wasserstoffkonzentrationskette benutzt, deren Technik von MICHAELIS und DAVIDOW (Biochem. Ztschr. 46. 131; C. 1912. II. 2149) beschrieben ist. Ihre Verwendung für den vorliegenden Zweck ist ausführlich im Original angegeben. Die Konzentration des zu prüfenden Stoffes wurde zwischen 0,5 und 0,1 molar, die der Lauge 0,02–0,01 molar gewählt. Die Methode, mit der Konstanten bis herunter zu rund $1 \cdot 10^{-15}$ meßbar sind, erlaubt eine Genauigkeit bis etwa $\pm 5\%$. Eine unvollkommene Reinheit der zu prüfenden Substanz veranlaßt nur dann in Betracht zu ziehende Fehler, wenn sie durch Säuren oder saure Salze bedingt wird. Aus dem Vergleich der *Säuredissoziationskonstanten* *k* von *mehrwertigen Alkoholen und Zucker*, die von MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 49. 232; C. 1913. I. 1668) gefunden wurden, und denen die nachstehenden Werte für *Alkohol, Glykol, Erythrit, Xylose, Rhannose, Sorbose, α-Methylglucosid und β-Methylglucosid* hinzuzufügen sind, ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

Äthylalkohol	< 10^{-15}	Rhannose	$6,2 \times 10^{-13}$
Glykol	$5,7 \times 10^{-15}$	Sorbose	$27,8 \times 10^{-13}$
Erythrit	$1,25 \times 10^{-14}$	α-Methylglucosid	$1,97 \times 10^{-14}$
Xylose	$7,2 \times 10^{-13}$	β-Methylglucosid	$2,64 \times 10^{-14}$

Die Zucker sind erheblich stärkere Säuren als die ihnen zugehörigen Alkohole. Pentosen u. Hexosen sind durchschnittlich gleich stark. Bei methylierter Aldehydgruppe sinkt die Konstante auf den Wert der zugehörigen Alkohole zurück. Bei den Di- und Trisacchariden bleibt bei offener Aldehydgruppe die Konstante gegenüber der der Monosaccharide gleich oder wird sogar erhöht, wird dagegen bei substituierter Aldehydgruppe vermindert. Da die Methode somit Aufschluß über Konstitution gibt, wurde sie zur *Konstitutionsermittlung von α- und β-Methylglucosid* herangezogen. Die Tatsache, daß das α-Glucosid eine schwächere S. als das β-Glucosid ist, kann nur durch die räumliche Stellung der Methylgruppe bedingt sein. Diese muß als positi-



vierende Gruppe den Säurecharakter einer benachbarten Hydroxylgruppe herabdrücken, und zwar um so mehr, je näher sie ihr räumlich steht, so daß sich für die Glucoside die nebenstehenden auch von BÖESEKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2612; C. 1913. II. 1853) angenommenen Formeln ergeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3683—93. 22/11. [31/10.] 1913. Berlin. Biolog. Lab. des Krankenhauses am Urban.)

FÖRSTER.

Emil Fischer und Rudolf Oetker, *Über einige Acylderivate der Glucose und Mannose*. Analog der Benzoylierung der Glucose (vgl. FISCHER, FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2725; C. 1912. II. 1817) wurde die *Cinnamoylierung* der α - und β -Glucose, der Mannose und des Mannits vorgenommen; ferner wurden *Pentaacetat* und *Pentabenzoat* der Mannose dargestellt. Die Derivate der Mannose wurden bisher nur in einer Form erhalten; es ist wahrscheinlich, daß sie dieselbe Konfiguration wie der kristallisierte Zucker haben. Die Verb. der Glucose mit Kaffeesäure wurde nach dem Muster der Pentagalloylglucose dargestellt; nach der Bildungsweise liegt wahrscheinlich *Penta-(3,4-dioxycinnamoyl)-glucose* vor. — Die Zucker wurden fein gepulvert und sorgfältig getrocknet zur Umsetzung gebracht. — *Hexacinnamoylmannit*, $C_6H_5O_6(C_9H_7O)_6$, erhalten durch mehrtägiges Schütteln von Mannit mit Zimtsäurechlorid, Chinolin und trockenem Chlf.; büschelförmig angeordnete Prismen oder Nadeln aus Essigäther; beginnt bei 94° zu sintern; schm. bei 99 – 100° zu einem zähfl. Öl; sl. in k. Chlf., Aceton, ll. in Essigäther u. Bzl.; wl. in A.; unl. in W.; $[\alpha]_D^{21} = +12,96^\circ$ (0,4756 g gel. in Chlf. zu 5,8311 g). — α -*Pentacinnamoylglucose*, $C_6H_7O_6(C_9H_7O)_5$, erhalten durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln von α -Glucose, Zimtsäurechlorid, Chinolin und Chlf.; farblose, meist sternförmig angeordnete, mkr. Nadeln aus Essigäther; schm. nach geringem Sintern bei 225 – 226° (korr.); l. in Bzl. und Chlf.; wl. in Eg., Aceton und Essigäther; swl. in k. W. und A.; $[\alpha]_D^{20} = +198,1^\circ$ (0,0943 g gel. in Chlf. zu 3,3836 g). — β -*Pentacinnamoylglucose*, durch 8-stdg. Stehenlassen des Gemisches von β -Glucose, Zimtsäurechlorid, Chinolin und Chlf. in Eis-Kochsalzmischung unter häufigem Umschütteln; lange, schmale Blättchen vom F. 191 – 192° (korr.); besitzt ähnliche Löslichkeit wie die α -Verb.; $[\alpha]_D^{20} = -3,6^\circ$ (0,2030 g gel. in Chlf. zu 4,5723 g).

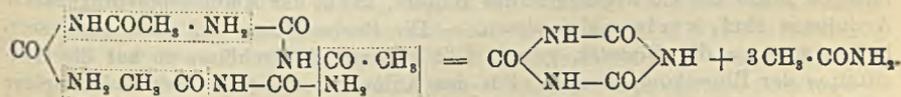
Pentacinnamoylmannose, erhalten durch 8 stdg. Schütteln von Mannose, Zimtsäurechlorid, Chinolin und Chlf. bei Zimmertemp.; aus Bzl. sehr feine Nadeln, die mit 1 Mol. Bzl. kristallisieren; das Bzl. entweicht bei 78° unter 12–15 mm Druck langsam; die benzolhaltige Substanz schm. gegen 108 – 112° nach Sintern von 100° an; sl. in Chlf., Aceton und warmem Benzol; zwl. in Ä.; fast unl. in A.; $[\alpha]_D^{20} = -99,9^\circ$ (0,2054 g benzolhaltiger Substanz gel. in Bzl. zu 2,0593 g). — *Pentabenzoylmannose*, $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$; sternförmig verwachsene Nadeln aus h. A.; schm. nach geringem Sintern bei 161 – $161,5^\circ$ (korr.); sl. in Chlf., Aceton u. Essigäther; l. in Ä.; zwl. in A.; swl. in k. Lg. u. W.; $[\alpha]_D^{20} = -80,44^\circ$ (0,2824 g gel. in Chlf. zu 3,1650 g). — *Pentaacetylmannose*, $C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$, erhalten nach dem Verf. von BEHREND (LIEBIGS Ann. 331. 362; C. 1904. I. 1555); schm. nach sehr geringem Sintern bei $117,5^\circ$ (korr.); sl. in Chlf., Essigäther, Aceton, Bzl. u. h. A.; zwl. in h. W. u. h. Lg.; swl. in k. W.; fast unl. in k. PAe.; kurze, derbe Formen aus A., längliche, flache aus h. Lg.; reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Kochen stark und gleicht im allgemeinen den beiden Pentaacetylglucosen; $[\alpha]_D^{18} = -24,8^\circ$ (0,2877 g gel. in Chlf. in 3,0167 g); gibt mit bei 0° gesättigtem Eg.-HBr ein mit Chlf. leicht mischbares Öl, das wahrscheinlich der Acetobromglucose entspricht.

Dicarbomethoxykaffeesäure, $(CH_3OOC \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$, erhalten durch Schütteln von Kaffeesäure, gel. in 2-n. NaOH, mit chlorkohlensaurem Methyl in einer Wasserstoffatmosphäre; gebogene Nadeln aus Aceton mit W.; schm. bei 145 bis 146° (korr.) und zers. sich ca. 20° unter Gasentw.; sl. in h., weit schwerer l.

in k. A.; zll. in k. Aceton, Essigäther, Eg., h. Bzl. und Chlf.; l. in Ä. — *Dicarbomethoxykaffeesäurechlorid*, $(\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCl}$; glänzende Nadeln aus w. CCl_4 ; schm. bei 108,5—109,5°; ll. in CCl_4 , h. Chlf. und Bzl.; schwerer l. in h. Lg.; wird durch w. W. nur langsam angegriffen. — *Dicarbomethoxykaffeesäure-äthylester*, aus dem Chlorid mit h., absol. A.; farblose, flache Nadeln oder Prismen aus Lg. vom F. 98° (korr.); sll. in Aceton, Bzl. und Essigäther, schwerer l. in A. und Ä. — *Methylester*; farblose Spieße vom F. 95—96,5° (korr.); gleicht in der Löslichkeit dem Äthylester. — *Penta-(3,4-dicarbomethoxydioxyccinnamoyl) glucose*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\cdot(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_7)_5$, erhalten durch Schütteln von α -Glucose mit Dicarbomethoxykaffeesäurechlorid in Chinolin und Chlf.; farblose, amorphe M.; beginnt gegen 80° zu sintern und schm. bei höherer Temp. langsam zu einer farblosen, zähen Fl.; wird beim Reiben stark elektrisch; ll. in Chlf., Aceton, Essigäther; fast unl. in Ä., k. A. und Lg.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (zeigte sich stark veränderlich) = 116,7° (0,1958 g gel. in Chlf. zu 1,9184 g); gibt, in Aceton gel., beim Verseifen mit überschüssiger 2-n. NaOH unter Eiskühlung *Penta-(3,4-dioxyccinnamoyl)-glucose* (?); hellgelbe, leicht zerreibliche, amorphe M.; ohne bestimmten F.; rasch erhitzt, bläht sich gegen 180° stark auf nach vorherigem Sintern u. Farbvertiefung; sll. in Aceton u. Essigäther; sukzessive schwerer l. in A., Ä., Chlf. und Lg.; swl. in h. W.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 stark grün gefärbt, gibt mit alkoh. Lsg. von Kaliumacetat amorphen, schwach gelben Nd. und mit alkoh. Brucinlsg. amorphen, in der Wärme l. Nd.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +57,4° (0,1944 g gel. in A. zu 1,9257 g). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4029—40. 29/12. [9/12.] 1913. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FORSTER.

J. v. Braun, *Charakterisierung der Organopentose als d-Ribose*. Die chemische Natur der aus Pankreasprotein (bezw. Guanylsäure), Leberprotein und Inosinsäure isolierten Pentose, die in allen diesen Fällen identisch zu sein scheint, ist noch unsicher (Literatur vgl. im Orig.). Nach NEUBERG liegt in ihr die l-Xylose, nach LEVENE die d-Ribose vor. Neuerdings hat O. AF KLERKER (Biochem. Ztschr. 47. 331; C. 1913. I. 437) gezeigt, daß der Zucker keine l-Xylose sein kann, sondern der d-Arabinosegruppe angehören muß. Eine Entscheidung hat sich nun mit Hilfe des von dem Vf. dargestellten Diphenylmethandimethylhydrazins treffen lassen. Nach den früheren Unters. des Vf. (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1495; C. 1910. II. 17) reagiert die Xylose überhaupt nicht mit dem Hydrazin, während die Arabinose ein bei 180° schm., in w. A. fast unl. Hydrazon liefert. *d-Ribose* gibt mit dem Dihydrazin in essigsaurer Lsg. das *Hydrazon*, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4:\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$; Krystallpulver aus A., F. 141—142°; ll. in w. A. *d-Lyxose* liefert unter gleichen Bedingungen ein feinkristallinisches *Hydrazon* vom F. 156°, das in w. A. bedeutend weniger l. ist als die Riboseverb. Setzt man die *Organopentose* mit dem Hydrazin um, so erhält man eine mit obigem Ribosehydrazon identische Prod. Demnach liegt in der *Organopentose* die *d-Ribose* vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3949—51. 29/12. [26/11.] 1913. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Rasik Lal Datta und Satyaranjan Das Gupta, *Die Sublimation und Zersetzung von Acetylharnstoff*. Beim Erhitzen von *Acetylharnstoff* auf 180—190° tritt in der Hauptsache Zers. in Cyanursäure und Acetamid ein:

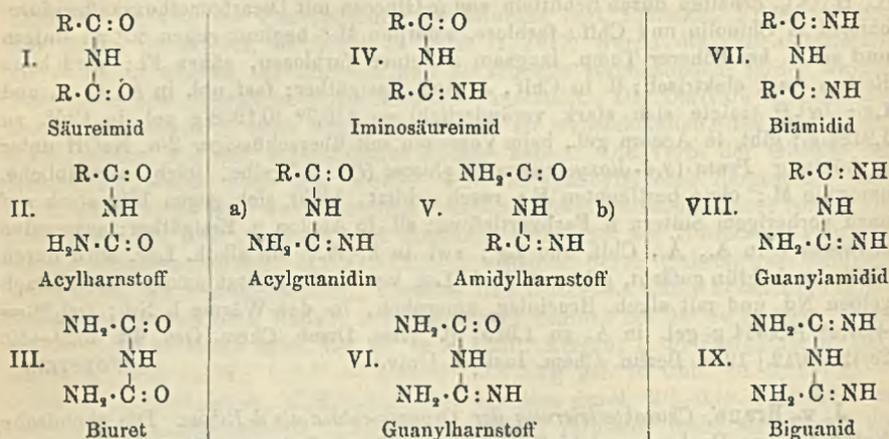


Ein kleiner Teil unzersetzten *Acetylharnstoffs* sublimiert über (F. 216—217°). Wird die Erhitzung schnell auf 221—223° den Kp. des *Acetamids* vorgezogen,

so tritt quantitative Zers. in Cyanursäure u. Acetamid ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1893—95. Dez. [30/9.] 1913. Calcutta, Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

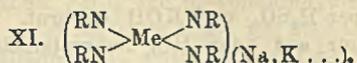
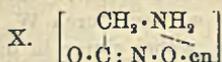
H. Ley und F. Werner, *Salz- und Komplexsalzbildung bei Imidverbindungen.* (10. Mitteilung über innere Komplexsalze.) (9. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 751; C. 1913. I. 1499.) Imidverb. leiten sich von den Säureimiden dadurch ab, daß die Alkyle (oder Aryle), resp. die Sauerstoffatome durch Amino-, resp. Iminogruppen ersetzt werden. Die sukzessive B. zeigt folgendes Schema:



Ausgehend von den Säureimiden, die deutlich saure Eigenschaften besitzen, gelangt man so schließlich zu dem stark basischen Biguanidin. Die Verb. der 2. und 3. Vertikalreihe sind befähigt, mit gewissen Schwermetallen beständige Salze zu bilden, die typische innere Komplexsalze darstellen. Von den n. Salzen der Säureimide, z. B. $(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_n$, sind die Mercurisalze am beständigsten, die anderen Schwermetallsalze (Co, Ni, Cu) sind leicht hydrolysierbar. Hierbei liefert das Cuprisalz bekanntlich kolloides Cuprioxyd. Sehr leicht zers. ist ferner das Mg-Salz des Succinimids, ein Ferrisalz konnte nicht gewonnen werden.

Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei der Cyanursäure. Aus der Säure, Alkali und Kupferacetat erhält man ein anionisch-komplexes Salz von violetter Farbe: $\text{Na}_2[\text{Cu cy}_4]\text{cy} = \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$. Nach CLAUS, PUTENSEN existiert ein Salz $[\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})\text{O}]_2\text{Cu}$; doch läßt sich die Unrichtigkeit dieser Formel leicht dartun. — Als Repräsentanten der Gruppe II. wurden Benzoylharnstoff, sowie Benzoylphenylharnstoff untersucht; Schwermetallverb. waren indessen hier nicht zu erhalten. Die Farbe der komplexen Alkali-Kupfersalze der Säureimide erinnert lebhaft an die Farbe der Biuretrk. Das Cu-Atom vermag erst dann H-Atome des Biurets zu ersetzen, wenn gleichzeitig Alkalimetall in das gleiche Biuretmolekül eingetreten ist. Es resultieren so Verb., die den Schwermetallalkalikomplexen der Amino- und Oxyacetylhydroximsäuren zu vergleichen sind, und die man zweckmäßig als innere Komplexsalze höherer Ordnung bezeichnen könnte. Daß tatsächlich die farbigen Ionen der Cu-Alkalisalze des Biurets, sowie der Aminoacetylhydroximsäure Aminionen sind, wurde nachgewiesen. — Die Beobachtung, daß auch Aminoacetylhydroximsäuren die *Biuretrk.* geben, läßt gewisse Rückschlüsse zu auf die Konstitution der Biuretkomplexsalze. Für das Anion der Cu- (und Ni-)Alkalkomplexe der Aminoacetylhydroximsäure kommt wahrscheinlich das Schema X. in Betracht. — Dibenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bildet ein leicht hydrolysierbares Cuprisalz von n., d. h. blauer Farbe. Ein Ni- oder Co-Salz konnte nicht gewonnen

werden. Wird ein Atom O durch NH ersetzt, so resultiert eine im Gegensatz zum Dibenzamid mit deutlich basischen Eigenschaften ausgestattete Verb. Diese vermag trotz der sicher sehr bedeutenden Verminderung der sauren Eigenschaften, im Gegensatz zum Dibenzamid, äußerst beständige Salze von abnormer Farbe zu bilden.



Hydrolyse des *Succinimidkupfers*, *kolloides Kupferoxyd*. Anschließend an frühere Verss. teilen Vff. einige Beobachtungen mit über die Dialyse des Succinimidkupfers, sowie über die Trennung des Kolloids von der S. durch Dialyse. Das Mg-Salz des *Succinimids* wurde in Lsg. erhalten aus Hg-Succinimid, Hg in W. und Mg; krystallinische M. leicht zers.; die Lsg. reagiert stark alkalisch. Liefert mit AgNO₃ Silbersuccinimid, AgNC₄H₄O₂ + 0,5H₂O, feine, säulenförmige Krystalle. Mg-Succinimid hat die Tendenz, in das Mg-Salz der *Succinamidsäure* überzugehen. Mg(C₄H₄O₂N)₂ + 6H₂O, entsteht primär wahrscheinlich auch beim Lösen von Mg-Pulver in wss. Succinimid unter lebhafter H-Entw. (Verss. von W. FISCHER). Große, wasserklare Tafeln von sechsseitigem Querschnitt; schm. unscharf bei 86 bis 88°; gibt das Krystallwasser so gut wie vollständig über P₂O₅ ab. Die wss. Lsg. verträgt selbst längeres Kochen ohne wesentliche Zers.; gibt mit Ferrichlorid eine rotgelbe Färbung. Geht durch AgNO₃ in das charakteristische Silbersuccinaminat, C₄H₄O₂N·Ag, über; weiße, glänzende Blättchen aus h. W. Das Mg-Salz ist in W. sehr weitgehend elektrolytisch gespalten; etwa wie die Mg-Salze anderer stärker dissoziierter SS. — Mg-haltige Komplexsalze des Typs XI. beim Succinimid im festen Zustande konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Doch dürften derartige Verbb. in konz. Lösung bestehen. — Ferrisalze der Säureimide wurden unter keinen Umständen gewonnen.

Salze der *Cyanursäuren*. Natriumkupfercyanurat, (C₃H₂O₃N₃)₄CuNa₂ + 2H₂O, aus Cyanursäure, NaOH und Cu-Acetat in W.; schwerer, krystallinischer, violetter Nd.; gleicht in seinen Eigenschaften den früher beschriebenen Salzen des gleichen Typs. — Ammoniakat des Kupferdimethylecyanurats, (C₅H₆O₃N₃)₂Cu + 2NH₃, aus Dimethylecyanursäure (durch Destillation von Methylharnstoff) in NH₃-Lösung und CuSO₄; rotviolette Krystalle; beständig im Exsiccator über H₂SO₄. Wird, wenn NH₃ auf das feuchte Salz wirkt, dunkelblau und beim Entfernen aus der NH₃-Atmosphäre wieder rot. Es liegt wahrscheinlich eine Tetramminverb. vor. — Biuret-Kupfer-Alkaliverbb. (C₂H₂O₂N₂)₂K₂Cu (SCHIFF) schm. bei 221° unter Aufschäumen u. Gelbfärbung. — Das neue basische Salz C₂H₂O₂N₂·KCu + 3H₂O erhält man aus Biuret u. KOH in W. und Kupferacetat in A.; rotviolette, säulenförmige Krystalle; liefert mit W. eine trübe, mißfarbig blauviolette Lsg. aus der sich bald Cu(OH)₂ abscheidet; unl. in A. — Salze des *Dibenzamids* u. *Iminodibenzamids*. Cuprisalz des Dibenzamids, (C₆H₅CON)₂Cu + 2H₂O, aus dem Na-Salz und Cu-Acetat; blaugrauer Nd.; verhältnismäßig leicht hydrolysierbar. Aus Dibenzamid in Alkohol und Cu-Acetat entsteht wahrscheinlich ebenfalls normales Cuprisalz; blaugraue Nadeln. Ein alkalihaltiges Cu-Salz des Dibenzamids wurde nicht erhalten; ebensowenig ein Ni- und Co-Salz. — Iminodibenzamidkupfer, (C₁₄H₁₁ON₂)₂Cu, aus Imid u. Cu-Acetat in A.; seidenglänzende, hellgraubraune Krystalle; unl. in W. und A.; l. in Pyridin (tiefblau). Verändert sich kaum beim Kochen mit W., NH₃ u. verd. NaOH. — (C₁₄H₁₁ON₂)₂Ni, in analoger Weise gewonnen; hellgelb; sehr beständig; ll. in Pyridin (rötlichgelb). Ein Co-Salz fällt als gelber, krystallinischer Stoff aus der alkoh. Lsg. des Imids durch Co-Acetat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4040—50. 29/12. [11/12.] 1913. Leipzig u. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Raphael Mc Kenzie, *Doppelchloride des Ferri- und Ferroeisens mit einigen aromatischen Basen*. Vf. beschreibt *Doppelchloride des Ferricisens mit Anilin, o-, m- u. p-Toluidin*, sowie *Doppelchloride des Ferroeisens mit Anilin u. mit o-Toluidin*. Analysenmethoden. Zur Reinigung wurden die Salze abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet u. die zurückgehaltene HCl im Exsiccator durch Stehenlassen über H_2SO_4 und KOH entfernt. Alle Salze werden durch W. zers. und können nur aus konz. HCl umkrystallisiert werden, wobei einige in die Komponenten zerfallen. Zur Best. des Fe wurde eine gewogene Menge des Salzes in eine schwache, KOH enthaltende Schale tropfen gelassen und unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden W. erhitzt, bis die organ. Base durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar war. Dann wurde die Lsg. nach Zusatz von etwas H_2O_2 und konz. HCl wiederholt zur Trockne verdampft. Die $FeCl_3$ -Lsg. wurde durch gewaschenen Asbest in eine Druckflasche filtriert, bis zur bleibenden Ausscheidung von etwas Ferrihydroxyd mit KOH und dann mit 0,2 ccm verd. HCl und 1 g KJ versetzt und die verschlossene Flasche 20 Minuten lang auf ca. 60° erhitzt. Dann wurde das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärke mit einer Thioisulfatlsg. titriert, von der 1 ccm 1 Milligramm Fe entsprach. Chlor wurde titrimetrisch nach VOLHARD bestimmt, nachdem die organ. Base, wie oben angeben, entfernt worden war. Der Krystallwassergehalt konnte nicht quantitativ bestimmt werden, weil sich beim Erhitzen der Salze auf $90-110^\circ$ ein Sublimat bildet. Die Eigenschaft des Ferrichlorids, die organ. Basen zu oxydieren, bereitete anfangs große Schwierigkeiten, bis gefunden wurde, daß die Oxydationstendenz durch die Ggw. von konz. HCl herabgesetzt wird. Einige Verss. über die relative Leichtigkeit u. die Geschwindigkeit der Oxydation der Hydrochloride des Anilins, sowie o-, m- und p-Toluidins zeigten, daß o-Toluidin am leichtesten durch $FeCl_3$ oxydiert wird. Dann folgt m-Toluidin. Anilinhydrochlorid wird weniger leicht, p-Toluidin überhaupt nicht oxydiert.

Dianilinchloroferrat, $FeCl_3 \cdot 2C_6H_5NH_2Cl$, entsteht aus Lsgg., die $FeCl_3$ und $C_6H_5NH_2Cl$ in den Verhältnissen 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 u. 8 : 1 enthalten. Die 2 : 1 und 3 : 1-Lsgg. geben zuerst das Hexanilinchloroferrat und dann bei weiterer Konzentration das Dianilinsalz, das sich aus h. konz. HCl in Form brauner Platten, bei langsamem Verdampfen der Lsg. über H_2SO_4 in Nadeln oder Prismen ausscheidet. Sl. in verd. HCl u. in W. Ein *wasserhaltiges Dianilinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 2C_6H_5NH_2Cl \cdot H_2O$, wurde aus einer 4 : 1-Lsg. erhalten. Diese wurde dargestellt aus 32 ccm $FeCl_3$ -Lsg. (= 12 g $FeCl_3$), durch Zusatz von 18 ccm konz. HCl und 2,4 g Anilinhydrochlorid. Lange, dünne, in der Lsg. schwarz, getrocknet grün aussehende Nadeln. — *Hexanilinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 6C_6H_5NH_2Cl$, kann erhalten werden aus Lsgg., die $FeCl_3$ u. $C_6H_5NH_2Cl$ in Verhältnissen 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8 enthalten, doch nur, wenn sie stark sauer sind. Am besten eignet sich eine Lsg. 1 : 4. Gut ausgebildete Nadeln oder Prismen, die von der Seite gesehen gelb, von den Enden gesehen deutlich rot aussehen. Das trockne Salz sieht, grob gepulvert, rötlichgelb, fein gepulvert, rein gelb aus. Ein *wasserhaltiges Hexanilinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 6C_6H_5NH_2Cl \cdot 2H_2O$, wurde aus einer $FeCl_3$ u. Anilinhydrochlorid im Verhältnis 2 : 1 enthaltenden Lsg. gewonnen, nachdem diese Lsg. längere Zeit an der Luft gestanden hatte. Sie enthielt dann eine größere Menge des orange-farbenen Ferrisalzes.

Wegen der großen Leichtigkeit, mit der o-Toluidin durch $FeCl_3$ oxydiert wurde, verliefen die ersten Verss. zur Darst. von Doppelsalzen nicht befriedigend. Später konnte *Hexa-o-toluidinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 6C_6H_4(CH_3)NH_2Cl \cdot 3H_2O$, aus Lsgg., die $FeCl_3$ u. o-Toluidin in verd. HCl (1 : 12) in den Verhältnissen 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 4, 1 : 8 u. 1 : 12 enthielten, dadurch gewonnen werden, daß diese Lsgg. mit HCl-Gas gesättigt wurden. Rötlichgelbe Nadeln, die man am besten dadurch erhält, daß

man eine Lsg. des Salzes in konz. HCl über H_2SO_4 und KOH im Exsiccator verdunsten läßt. Beim Erhitzen der Lsg. wird das o-Toluidin zers. Verss., mehr $FeCl_3$ enthaltende Verbb. darzustellen, verliefen negativ.

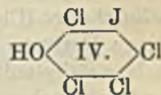
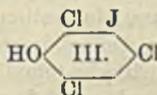
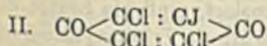
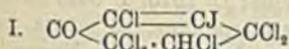
Di-m-toluidinchloroferrat, $FeCl_3 \cdot 2C_6H_4(CH_3)NH_2Cl$, scheidet sich in Form glänzender, gelber Platten aus, wenn man konz. $FeCl_3$ und m-Toluidinhydrochlorid in den Verhältnissen 3 : 1, 2 : 1, 1 : 4 u. 1 : 6 enthaltende Lsgg. mit HCl-Gas sättigt. *Tri-m-toluidinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_2Cl$, wurde in nicht befriedigender Form aus Lsgg. in den Verhältnissen 1 : 3, 1 : 4 und 1 : 6 beim Sättigen mit HCl-Gas erhalten. Geht beim Umkrystallisieren aus konz. HCl in das Di-m-toluidinsalz über.

Tri-p-toluidinchloroferrat, $FeCl_3 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_2Cl$, entsteht aus Lsgg., die $FeCl_3$ u. p-Toluidinhydrochlorid in den Verhältnissen 2 : 1, 3 : 1 u. 6 : 1 enthalten. Glänzend rote Platten oder Prismen.

Dianilinchloroferrat, $FeCl_3 \cdot 2C_6H_5NH_2Cl \cdot 2H_2O$, entsteht aus allen Lsgg., die Ferrochlorid und Anilinchlorid enthalten, vom Verhältnis 1 : 4 bis zu dem Verhältnis, bei dem sich $FeCl_3$ aus der Lsg. ausscheidet. Hellgelbe Nadeln, die schon bei 90° schwarz werden und sich zers. — *Tri-o-toluidinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 3C_6H_4(CH_3)NH_2Cl \cdot 6H_2O$, wurde nur einmal in analysierbarer Form aus einer Lsg. erhalten, die $FeCl_3$ u. o-Toluidinhydrochlorid im Verhältnis 1 : 1 enthielt. Gelbe, lange Nadeln. Bei allen anderen Verss. wurde aus Lsgg., die $FeCl_3$ u. o-Toluidinchlorhydrat in den Verhältnissen 2 : 1 bis 1 : 4 enthielten, *Hexa-o-toluidinchloroferrat*, $FeCl_3 \cdot 6C_6H_4(CH_3)NH_2Cl \cdot xH_2O$, event. mit $FeCl_2$ gemischt, erhalten. Dieses Salz ist das einzige bisher bekannte Doppelsalz vom Typus $FeCl_3 \cdot 6MCl$. (Amer. Chem. Journ. 50. 308—35. Nov. 1913.)

ALEXANDER.

Hamilton Mc Combie und Percy James Ward, *Die Einwirkung von Chlor auf m-Jodanilin und m-Bromanilin*. Bei der Einw. von Chlor auf m-Jodanilin war es nicht möglich, ein Joddichlorid (Journ. Chem. Soc. London 103. 220; C. 1913. I. 1762) zu erhalten; das von WILLGERODT u. WIKANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4068; C. 1907. II. 1832) beschriebene Joddichlorid dürfte unreines m-Jodanilinchlorid gewesen sein. Aus den Aeylderivaten des m-Jodanilins entstehen dagegen sehr unbeständige Joddichloride. In k. Eg. wird m-Jodanilin durch Cl in 2,4,6-Trichlor-3-jodanilin verwandelt, dessen Konstitution durch die Umwandlung in 2,4,6-Trichlorjodbenzol bewiesen wird; das erste Prod. wird dann weiter in 2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-jod- Δ^6 -cyclohexanon (I.) übergeführt, dessen B. wegen der Verdrängung des NH_2 bei unangegriffenem Jod bemerkenswert ist. Verb I. wird nun durch konz. H_2SO_4 in 2,3,6-Trichlor-5-jod-p-benzochinon (II.), durch KJ in 2,4,6-Trichlor-3-jodphenol (III.) und durch $KC_2H_3O_2$ in Eg. in 2,3,4,6-Tetrachlor-5-jodphenol (IV.) verwandelt, wodurch die Formel I. bewiesen ist. Analog erhält man aus m-Bromanilin 2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-brom- Δ^6 -cyclohexanon.



Experimentelles. *m-Jodanilinchlorid*, $C_6H_4NJ \cdot HCl$, Blättchen, F. 260° . — *Benzoyl-m-jodanilin*, $C_{13}H_{10}ONJ$, Nadeln aus A., F. $156-157^\circ$, liefert in Eg. beim Einleiten von Cl ein unbeständiges Joddichlorid, das sich beim Kochen löst; leitet man weiter Cl in die h. Lsg., so entsteht *Benzoyl-2,4-dichlor-5-jodanilin*, $C_{18}H_8ONCl_2J$, Nadeln aus Eg. + W., F. 142° . — *2,4,6-Trichlor-3-jodanilin*, $C_6H_3NCl_3J$, aus 10 g m-Jodanilin in 350 ccm Eg. beim Einleiten eines Cl-Stromes, Nadeln aus Methyl-

alkohol, F. 88°, wl. in Eg., PAe., ll. in A., Aceton. — *2,4,6-Trichlor-3-jodacetanilid*, $C_8H_5ONCl_3J$, aus *2,4,6-Trichlor-3-jodanilin* u. Acetylchlorid auf dem Wasserbade in 15 Min. oder aus *m-Jodacetanilid* in sd. Eg. beim Einleiten eines Cl-Stromes, Nadeln aus Eg. + W., F. 204°, wl. in Aceton, zl. in Eg., PAe., sl. in A. — *Benzoyl-2,4,6-trichlor-3-jodanilin*, $C_{13}H_7ONCl_3J$, aus *2,4,6-Trichlor-3-jodanilin* und Benzoylchlorid in Pyridin, Blättchen aus A., F. 229°, wl. in Aceton, zl. in Eg., unl. in Bzl. — *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-jod- Δ^5 -cyclohexenon*, C_6HOC_6J (I.), aus 10 g *m-Jodanilin* in 350 ccm w. Eg. bei 2-stdg. Einleiten eines Cl-Stromes, Prismen aus Eg., F. 104°, sl. in Aceton, wl. in Eg., zl. in A. — *2,4,6-Trichlor-3-jodphenol*, $C_6H_2OCl_3J$ (II.), aus 5 g *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-jod- Δ^5 -cyclohexenon* in w. Eg. u. 10 g KJ in $\frac{1}{2}$ Stde., Nadeln aus Eg. + W., F. 102°, ll. in Eg., zl. in A. — *Acetylderivat*, $C_8H_4O_2Cl_3J$, mit Acetanhydrid dargestellt, Blättchen aus A., F. 87°. — *Benzoylderivat*, $C_{13}H_5O_2Cl_3J$, mittels Pyridin dargestellt, Nadeln aus A., F. 136—138°, ll. in Aceton, wl. in A. — *2,3,6-Trichlor-5-jod-p-benzochinon*, $C_6O_2Cl_3J$ (II.), aus *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-jod- Δ^6 -cyclohexenon* bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, tief rotgelber Nd. aus H_2SO_4 + W., F. ca. 280°, sublimiert bei ca. 150°; zers. sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in anderen Fl. unl. — *2,3,4,6-Tetrachlor-5-jodphenol*, C_6HOCl_4J (IV.), aus 4 g *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-jod- Δ^5 -cyclohexenon* in Eg. bei 2-stdg. Erhitzen mit 3 g Kaliumacetat auf dem Wasserbade, Nadeln aus PAe., F. 169°, zl. in Eg., A., wl. in PAe. — *Acetylderivat*, $C_8H_3O_2Cl_4J$, mit Acetanhydrid dargestellt, Nadeln aus A., F. 140—141°, zl. in Methylalkohol, wl. in A. — *Benzoylderivat*, $C_{13}H_3O_2Cl_4J$, mittels Pyridin dargestellt, Prismen aus A., F. 175—176°, ll. in Aceton, wl. in A., unl. in PAe.

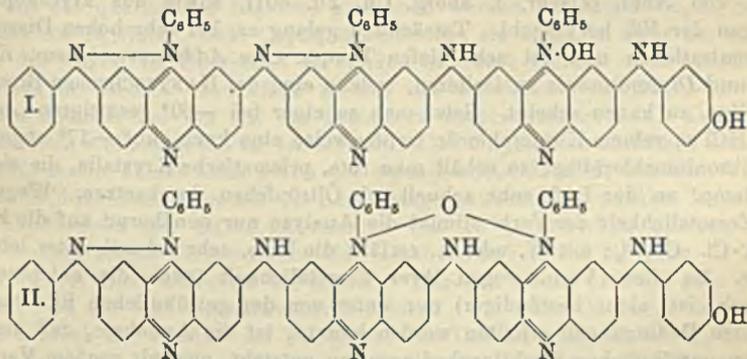
2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-brom- Δ^5 -cyclohexenon, C_6HOC_6Br , analog der 5-Jodverb. dargestellt, Prismen aus Eg., F. 106°, wl. in Eg., zl. in A. — *2,4,6-Trichlor-3-bromphenol*, $C_6H_2OCl_3Br$, aus 2 g *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-brom- Δ^5 -cyclohexenon* in Eg. u. 6 g KJ, Nadeln aus Eg. + W., F. 61°, zl. in A., Eg. — *Acetylderivat*, $C_8H_3O_2Cl_3Br$, mit Acetanhydrid dargestellt, Blättchen, F. 70°. — *Benzoylderivat*, $C_{13}H_3O_2Cl_3Br$, in Pyridin dargestellt, Krystalle aus A., F. 102°. — *2,3,6-Trichlor-5-brom-p-benzochinon*, aus *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-brom- Δ^5 -cyclohexenon* bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, hellgelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 202°. — *2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol*, C_6HOC_4Br , aus *2,2,3,4,4,6-Hexachlor-5-brom- Δ^5 -cyclohexenon* in Eg. beim Erhitzen mit 3 Mol. Kaliumacetat, Nadeln aus PAe., F. 192°. — *Acetylderivat*, $C_8H_2O_2Cl_4Br$, mit Acetanhydrid dargestellt, Nadeln aus A., F. 144°, wl. in A., ll. in Aceton. — *Benzoylderivat*, $C_{13}H_2O_2Cl_4Br$, in Pyridin dargestellt, Prismen aus Methylalkohol, F. 169°, wl. in A., ll. in Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1995—2006. Nov. 1913. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

Arthur George Green und William Johnson, *Anilinschwarz und seine Zwischenstufen*. IV. (III.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 33; C. 1913. I. 802.) Wäre *Anilinschwarz* (Chloratschwarz) ein Anilinderivat des Nigranilins, so müßte man analoge Derivate sekundärer Amine darstellen können; daß sich nun Nigranilin mit Monoäthylanilin u. Monoäthyl-o-toluidin nicht kondensiert, muß als Stütze der Azoniumformel angesehen werden. Faßt man *Anilinschwarz* als Triphenylazoniumderivat des Nigranilins auf, und nimmt man an, daß die in diesem vorkommenden fünf mono- und disubstituierten Ringe bei der Einw. von PbO_2 und verd. H_2SO_4 zu p-Benzochinon, die sechs trisubstituierten Ringe aber völlig oxydiert werden, so muß 1 Mol. *Anilinschwarz* 5 Mol. oder 53,5% seines Gewichts Chinon liefern; unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Verf. wird diese Forderung durch den Vers. bestätigt. Die Basizität der Basen der *Anilinschwarzreihe* wurde durch direkte Titration und in Gegenwart eines erheblichen Überschusses an HCl be-

stimmt; im letzteren Falle wurde die Base mit der S. bis zur Sättigung geschüttelt, das Salz abfiltriert u. die überschüssige S. titriert. Hierbei ergab sich, daß außer dem nichtbasischen *Leukemeraldin* alle Basen, nämlich *Emeraldin*, *Nigranilin*, die *Monophenylazoniumverb.* und *Anilinschwarz* nicht hydrolysierbare *Dihydrochloride*, in Ggw. von überschüssiger S. *Trihydrochloride* bilden. Diese Verss. bestätigen die den Basen zugeschriebenen Mol.-Geww.; das Verhalten des *Leukemeraldins* erklärt die ihm allein fehlende Löslichkeit in 80%ig. Essigsäure u. 60%ig. Ameisensäure. Durch Titration des *Anilinschwarz* mit NaNO_2 in Ggw. von verd. HCl wird das Vorhandensein einer diazotierbaren Aminogruppe bewiesen.

Das für die Unters. des *Einbad-* oder *Dichromatschwarz* erforderliche Material wurde nach den in der Färbetechnik üblichen Verf. dargestellt und einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. WILLSTÄTTER und DOBROGI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4135; C. 1909. II. 2075) haben ihr vermeintliches *Bichromatschwarz* unter Bedingungen hergestellt, die nur *Emeraldin* und *Nigranilin* entstehen lassen, so daß die aus den gemachten Beobachtungen gezogenen Folgerungen keine Beweiskraft haben können. Die *Base des Bichromatschwarz* ist ein violett-schwarzer Nd., der sich in 90%ig. Ameisensäure und 80%ig. Essigsäure mit schwärzlichgrüner Färbung löst; die Löslichkeit, die durch geringe Verunreinigungen, z. B. an $\text{Cr}(\text{OH})_3$, völlig aufgehoben wird, ist viel geringer als die der Base des *Chloratschwarz*. Die nur schwer auszuführenden Analysen ergeben die Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_x$, wonach ein *Phenylazoniumhydroxyd* (I.) oder -oxyd (II.) vorliegt. Der Unterschied vom *Chloratschwarz* besteht also darin, daß die NH_2 -Gruppe durch OH ersetzt ist. Die Base bildet nur ein *Dichlorid*, so daß die dritte hydrolysierbare Salzgruppe des *Chlorat-*

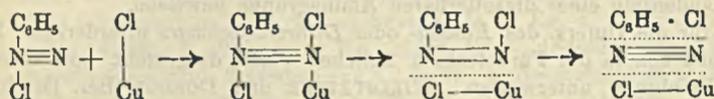


schwarz von der Aminogruppe gebildet wird. Das Fehlen dieser Gruppe erklärt zugleich die verminderte Löslichkeit des *Bichromatschwarz* in Ameisen- u. Essigsäure. Die Oxydation des *Bichromatschwarz* ergibt nicht die theoretische Ausbeute von 53,5%, was so zu erklären ist, daß die Phenolkerne leicht weiter oxydiert werden; nimmt man an, daß dieser Kern völlig oxydiert wird, so hat man nur 42,8% *Chinon* zu erwarten, was mit den Resultaten angenähert übereinstimmt. Die Anzahl der chinoiden Gruppen in beiden Schwarz steht noch nicht fest, doch deutet die B. der *Dichloride* auf eine *dichinoide* Konstitution. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3769—79. 6/12. [22/10.] 1913. Leeds. Univ. Abt. f. Farbenchemie und Färberei.)

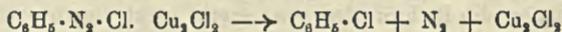
FRANZ.

P. Waentig und Johanna Thomas, *Zur Kinetik der Sandmeyerschen Reaktion*. Auf Grund seiner Unterss. hatte HELLER im Verein mit TISCHNER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44 250; C. 1911. I. 727) die Ansicht ausgesprochen, daß die SANDMEYERSche Rk. dem Reaktionsschema I. Ordnung folge, daß aber der einfache Re-

aktionsmechanismus durch gewisse katalytische Einflüsse gestört werden könne, wobei er von der Annahme ausging, daß aus dem Diazoniumsalz u. dem Kupferchlorür eine momentan sich bildende, i. Additionsverb. entstünde, deren allmählicher Zerfall in Chloraryl, Stickstoff und Kupferchlorür die eigentliche, meßbar zu verfolgende Rk. darstelle. In ähnlicher Weise hat auch schon HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2544; C. 1900. II. 955) für den Mechanismus der SANDMEYERSCHEN Rk. das folgende Schema aufgestellt, wobei allerdings nur das einfache Kupferchlorürmol. in Betracht gezogen ist:

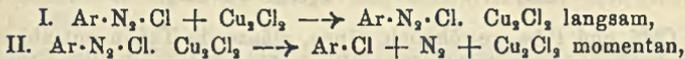


Die hierbei gemachte Annahme der B. einer intermediären syn-Diazoverb. ist bereits von HELLER abgelehnt worden und findet auch in den tatsächlichen experimentellen Verhältnissen (eine derartige syn-Diazoverb. müßte wl. sein) keine Stütze. Dagegen ist auch HELLERS Vermutung, es könne sich hier um Diazoniumverb. komplexer Cuprochlorwasserstoffsäuren handeln, wie sie von GALLEH (Diss., Leipzig 1909) isoliert worden sind, wenig wahrscheinlich, da sich die GALLEHschen Doppelverb. später als Cupriverb. erwiesen haben (HELLER, Privatmitteilung). Offenbar enthält die fragliche Zwischenstufe das Kupferchlorür im Zustande des Doppelmoleküls Cu_2Cl_2 . Dafür spricht schon der Umstand, daß in konz. HCl-Lsgg. das Kupferchlorür mindestens zum großen Teil als Cu_2Cl_2 vorhanden ist, wie aus den Unterss. von ABEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 26. 401), sowie aus kryoskopischen Messungen der Vf. hervorgeht. Tatsächlich gelang es, bei sehr hohen Diazoniumsalzkonzentrationen und bei sehr tiefen Temp. eine *Additionsverb. von Kupferchlorür und Diazoniumsalz* zu isolieren, welche eine der HANTZSCHSchen Bromverb. analoge Zus. zu haben scheint. Setzt man zu einer bei -60° gesättigten Lsg. von 25%ig. HCl u. reinem Kupferchlorür tropfenweise eine konz., auf -17° abgekühlte Benzoldiazoniumchloridlsg., so erhält man rote, prismatische Krystalle, die sich bei Zimmertemp. an der Luft sehr schnell mit Öltröpfchen durchsetzen. Wegen der großen Zersetzlichkeit der Verb. stimmt die Analyse nur annähernd auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$; mit W. oder A. zerfällt die Verb. sehr schnell unter lebhafter N_2 -Entw. Da diese Verb. wegen ihrer Zersetzlichkeit (auch die entsprechende Toluolverb. ist nicht beständiger) nur unter von der gewöhnlichen Rk. stark abweichenden Bedingungen erhalten werden konnte, ist die Annahme, daß sie auch unter den gewöhnlichen Reaktionsbedingungen entsteht, nur mit großem Vorbehalt zu machen. Nimmt man nun mit HELLER an, daß die B. des Additionsprod. momentan und quantitativ verläuft, u. daß der Zerfall desselben nach dem Schema:

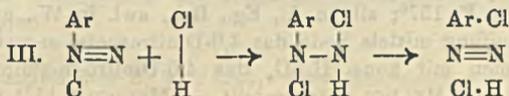


die meßbare Rk. darstellt, so müßte diese nach der Rk. I. Ordnung verlaufen, d. h. die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K$ müßte erfüllt sein, vorausgesetzt daß die Rk. vollständig zu Ende ginge, daß die Reaktionsprodd. die Rk. katalytisch nicht beeinflussen, und daß keine Nebenrk. merklich in Betracht käme. Es mußte also geprüft werden: die Konstanz der Werte von K während des ganzen Reaktionsverlaufes und die Unabhängigkeit der Größe von K von der Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes. Die Gültigkeit der obigen kinetischen Gleichung konnte leicht durch Messung der Bildungsgeschwindigkeit des sich bei der Rk. abscheidenden Stickstoffs geprüft werden. Über den dazu von den Vf. konstruierten App., der es erlaubte, die Rk. in N_2 -Atmosphäre bei 0° vorzunehmen, der gleichzeitig eine sehr

energische Durchrührung der Reaktionsflüssigkeit ermöglicht (um Gasübersättigungserscheinungen zu verhindern), und der selbstverständlich auch das Auffangen und Messen des bei der Rk. entweichenden Stickstoffs gestattet, vgl. Original. Dasselbst siehe auch die in Tabellen niedergelegten Ergebnisse der kinetischen Messungen, die sich hier im Ref. nicht wiedergeben lassen. Um übereinstimmende Reaktionsergebnisse zu erzielen, muß auf Reinheit der Reagenzien die peinlichste Sorgfalt verwendet werden. Die Verss. wurden sowohl mit Benzoldiazoniumchlorid, wie mit p-Toluoldiazoniumchlorid angestellt. Aus den Verss. geht hervor, daß die Zers. des Toluolsalzes erheblich langsamer (etwa 17-mal so langsam) erfolgt, als diejenige des Benzolsalzes. Die Versuchsergebnisse (Konstanz des Wertes von K bei jedem einzelnen Vers., dagegen Abhängigkeit von K von der Anfangskonzentration des Diazoniumsalzes, bezw. des Cu_2Cl_2) lassen sich vielleicht am besten dadurch deuten, daß man das Geschwindigkeitsverhältnis von Vor- und Folgerk. gerade umkehrt, also:

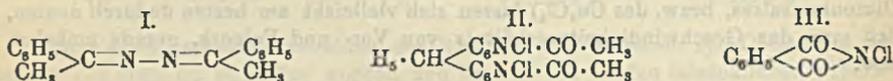


wobei dann die gemessene Rk. die mit I. bezeichnete sein würde. Diese Überlegung ließ es als wünschenswert erscheinen, das Verhältnis Kupferchlorür zu Diazoniumsalz, das bisher ein etwa äquimolekulares gewesen war, zu variieren. Es ergab sich aber die Schwierigkeit, daß dann übereinstimmende Resultate nicht mehr zu erzielen waren. Besonders bei einem Mindergehalt an Cu_2Cl_2 traten erhebliche Störungen (B. von Phenol u. roten, festen Azoverbb.) auf. Infolgedessen konnte nur ein qualitatives Ergebnis gewonnen werden. Weniger Cu_2Cl_2 verlangsamte stets die N_2 -Entw., mehr Cu_2Cl_2 beschleunigt sie meist, u. zwar um so mehr, je mehr das Cu_2Cl_2 im Überschuß vorhanden ist, doch wurden auch unerklärliche Ausnahmen beobachtet. Jedenfalls scheint das molekulare Verhältnis von Cu_2Cl_2 und Diazoniumsalz bei der Rk. ein besonders bevorzugtes zu sein. Daß die Rk. wahrscheinlich viel komplizierter ist als den bisher mitgeteilten einfachen Annahmen entspricht, darauf deutet auch schon der eigentümliche Einfluß, den eine Veränderung der HCl-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Relativ sehr kleine Erhöhungen der HCl-Konzentration (ca. 10%) bewirken nämlich bereits außerordentlich starke Verminderung der Geschwindigkeit der N_2 -Entw. (s. Tabelle im Original) (K sinkt auf etwa die Hälfte). Dagegen treten erst bei sehr starkem Heruntergehen der HCl-Konzentration Nebenrkk., wie Phenolbildung, ein. Schließlich wurde noch der Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit der N_2 -Entw. ermittelt. Verss. bei -5 , -10 und -18° und bei verschiedener HCl-Konzentration ergaben im allgemeinen für den Temperaturkoeffizient für die 10° Temperaturdifferenz den normalen Wert $= 2$, wengleich der Wert für die höhere HCl-Konzentration etwas größer zu sein schien. Im Vergleich zu den Verhältnissen bei der Phenolbildung wird demnach in Fällen, wo beide Rkk. konkurrieren, höhere Temp. bessere Ausbeuten an Phenol, niedrigere bessere an Halogenaryl liefern. Aus allen diesen Verss. geht hervor, daß die Verhältnisse bei der SANDMEYERSchen Rk. nicht so einfach liegen, als bisher angenommen worden ist, und wie man aus dem einfachen zeitlichen Verlauf der N_2 -Abgabe unter bestimmten Bedingungen folgern sollte. Doch erscheint eine genaue Unters. der Frage, durch die Leichtigkeit mit der Nebenrkk. eintreten können, wenn man von bestimmten Bedingungen abweicht, sehr erschwert. Am aussichtsvollsten erscheint es noch, die Rk. bei großem Über-



schuß von HCl ohne die Ggw. von Cuprohalogeniden zu studieren, wobei vielleicht das einfache Reaktionsschema (III.) Geltung besitzt, analog dem, wie es von HANTZSCH für die Phenolbildung nachgewiesen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3923—37. 29/12. [11/11.] 1913. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) CZENSNY.

Julien Drugman, *Krystallmessungen einiger aromatischer Stickstoffverbindungen.* (Darsteller CHATAWAY.) *Bismethylphenylazimethylen* (I.). Durch langsame Verdunstung der k., alkoh. Lsg. Monoklin, 1,3335:1:1,1667, $\beta = 103^\circ 44'$. Hohe Lichtbrechung. — *n-Dichlorbenzylidendiacetamid* (II.). Sehr leicht zersetzlich, indem Cl entweicht. Monoklin, 2,163:1:3,041, $\beta = 106^\circ 56'$. Nach (100) gute Spaltbarkeit. — *Chlorophthalimid* (III.). In zwei enantiomorphen Formen erhaltbar. Aus



Chlf. oder Chlf. und PAe. gewöhnlich dünne, glänzende Tafeln mit abgestumpften Rändern u. Ecken und versteckter Enantiomorphie, indem die $\{hk\}$ -Flächen sehr klein sind und oft ganz fehlen. Aus Aceton Krystalle mit ausgeprägter Enantiomorphie, sowohl rechte wie linke Formen vorhanden. Rhombisch-bisphenoedrisch, 0,300:1:0,275. — Das wenig beständige Bromid konnte nur als Zersetzungsprod. erhalten werden und ist augenscheinlich mit dem Chlorid isomorph. — *Dichlorbenzolsulfonimid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl}_2$. Monokline Tafeln, 0,7213:1:1,2000, $\beta = 100^\circ 29'$. Die optischen Eigenschaften siehe im Original. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 266 bis 270. 16/12. 1913. Oxford.) ETZOLD.

Frédéric Reverdin und Karl Widmer, *Nitrierung der Acylderivate des m-Aminophenols und des m-Anisidins.* Im Anschluß an die Nitrierung von Derivaten des p-Aminophenols wird das Verhalten von Verb. der m-Reihe bei der Nitrierung untersucht. — *O-N-Diacetyl-m-aminophenol*. Aus m-Aminophenol, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bei 160° neben dem Triacetat — *Triacetyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Nadeln aus Toluol, F. $75-77^\circ$; ll. in A. und Chlf., unl. in W. Geht beim Aufbewahren in die Diacetylverb. über. — *Toluol-p-sulfonyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. F. 158° . — *O-Acetyl-N-toluol-p-sulfonyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. Aus der Toluolsulfonylverb. mittels Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Nadeln aus verd. A., F. 166° ; ll. in A., unl. in W. und Na_2CO_3 . — *Ditoluol-p-sulfonyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. Aus m-Aminophenol in alkal. Lsg. mittels 2 Mol. Toluolsulfochlorid. Nadeln aus A., F. 110° ; ll. in A., unl. in W. und Lg. — *6-Nitro-diacetyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2$. Aus O,N-Diacetyl-m-aminophenol mittels rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei höchstens 4° . Nadeln aus W., l. in A. und Eg., wl. in W., unl. in k. Sodalsg. — *6-Nitroacetyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$. Beim Erwärmen der Diacetylverb. mit Sodalsg. F. 200° . Schm. nach MELDOLA (Journ. Chem. Soc. London 89. 925; C. 1906. II. 51) bei 221° . Gibt beim Kochen mit 5% ig. HCl das von MELDOLA beschriebene *6-Nitroaminophenol*, dessen Konstitution durch Überführung in das 3-Chlor-6-nitrophenol und 6-Nitroresorcin bewiesen wird. — *4,6-Dinitro-diacetyl-m-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Aus dem O,N-Diacetylaminophenol in Essigsäureanhydrid mittels rauchender HNO_3 (D. 1,52). Fast farblose Nadeln aus verd. A. oder Essigsäure, F. 157° ; all. in A., Eg., Bzl., swl. in W., unl. in Soda. Gibt bei partieller Verseifung mittels Soda das 4,6-Dinitroacetyl-m-aminophenol (F. 168°) und beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 das 4,6-Dinitro-m-aminophenol (F. 231°). Beide Verb. sind von MELDOLA dargestellt. — MELDOLA hält sein Dinitroamino-

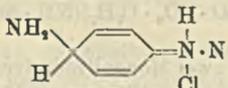
phenol (F. 231°) für identisch mit der von LIPPMANN und FLEISZNER (Monatshefte f. Chemie 7. 95; C. 86. 452) als 4,6-Dinitro-m-aminophenol beschriebenen Verb. vom F. 225°; in letzterer Verb. liegt aber offenbar das 2,4-Dinitro-m-aminophenol vor. Das von den genannten Autoren aus ihrem Dinitrokörper dargestellte Dinitroresorcin ist nicht, wie sie annehmen, das 4,6-Dinitroresorcin, sondern nach späteren Unterss. das 2,4-Dinitroresorcin. Das von den Vf. erhaltene 4,6-Dinitroaminophenol gibt bei der Einw. von KOH kein Dinitroresorcin. Von dem 2,4-Dinitroaminophenol ist aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von LIPPMANN und FLEISZNER zu erwarten, daß in ihm die zwischen zwei Nitrogruppen stehende Aminogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt wird. — Bei der Nitrierung von Derivaten des m-Aminophenols scheinen vorzugsweise 4,6-Dinitroverb. zu entstehen. — 4,6-Dinitrodibenzoyl-m-aminophenol, $C_6H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)(NO_2)_2$. Aus Dibenzoylaminophenol mittels rauchender HNO_3 (1,52) bei 40°. Weißes Krystallpulver, F. 70–72°; l. in A., Eg., unl. in W. und Soda. — 4,6-Dinitroditoluol-p-sulfonyl-m-aminophenol, $C_6H_2(O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)(NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)(NO_2)_2$. Weiße Nadeln, F. 120–123°.

Von dem m-Anisidin sind bisher zwei Mononitroderivate bekannt, nämlich das 4-Nitro-m-anisidin von MELDOLA und das 5-Nitro-m-anisidin von BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 43; C. 1905. I. 1233); beide Verb. sind aber nicht durch Nitrierung, sondern nach anderen Methoden erhalten worden. — Beim Erwärmen des Acetylanisidins mit HNO_3 (D. 1,40) auf 65° entstehen das von MELDOLA beschriebene 4-Nitroacetyl-m-anisidin und das 6-Nitroacetyl-m-anisidin, die durch Kochen mit Lg. getrennt werden. — 1-Methoxy-4-nitro-3-azo- β -naphthol, $C_6H_5(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Aus diazotiertem 4-Nitro-m-anisidin und β -Naphthol. Rote Nadeln, F. 202°; wl. — 6-Nitroacetyl-m-anisidin, $C_6H_5(O \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln aus W., F. 165°; ll. in A. und Eg., weniger l. in W. Gibt bei der Nitrierung das 4,6-Dinitro-m-acetylanisidin von MELDOLA. — 6-Nitro-m-anisidin, $C_7H_5O_3N_2$. Beim Kochen der Acetylverb. mit 5%ig. HCl. Dunkelgelbe Nadeln, F. 169°; sl. in A., sublimiert leicht. — Gibt man zu einer Lsg. des Acetylm-anisidins in Eg. HNO_3 (D. 1,40), so erhält man neben dem 4- und dem 6-Nitroacetylanisidin das 2-Nitroacetyl-m-anisidin, $C_6H_5O_4N_2$. Braunes Krystallpulver, F. 265°; l. in A. und Bzl. — 2-Nitro-m-anisidin. Bei der Verseifung der Acetylverb. mittels 5%ig. HCl. Gelbe Nadeln, F. 143°. — Beim Eintragen von rauchender HNO_3 (D. 1,52) in eine Lsg. von m-Acetanisidin in Essigsäureanhydrid bei höchstens +10° entstehen das von MELDOLA beschriebene 4,6-Dinitroacetyl-m-anisidin und das 2,4-Dinitroacetyl-m-anisidin. — 2,4-Dinitroacetyl-m-anisidin, $C_6H_5(O \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)_2$. Schwach gefärbte Nadeln aus W., F. 202°; l. in A., Bzl., unl. in Lg., sublimiert. Gibt bei der Verseifung mit schwach verd. H_2SO_4 das von BLANKSMA (Chemisch Weekblad 6. 55; C. 1909. I. 644) beschriebene 2,4-Dinitro-m-anisidin, das durch Diazotieren und Kochen der Diazoverb. mit W. in den Methyläther des 2,4-Dinitroresorcins (F. 103°) übergeführt wird. — Hält man bei dem zuletzt beschriebenen Nitrierungsvers. die Versuchstemp. stets unter 0°, so entsteht neben den beiden oben genannten Dinitroacetylanisidinen das 2,6-Dinitroacetyl-m-anisidin, $C_6H_5O_6N_2$. Weiße, sublimierbare Nadeln, F. 190°; ll. in A., Bzl., l. in W. — 2,6-Dinitro-m-anisidin, $C_7H_7O_6N_2$. Beim Kochen der Acetylverb. mit verd. HCl. Dunkelgelbe Nadeln, F. 146°; ll. in Aceton, l. in A., wl. in W. — Bei nochmaliger Einw. von HNO_3 geht das 2,6-Dinitroacetyl-m-anisidin in das 4,6-Dinitroacetyl-m-anisidin, und das 2,4-Dinitro-m-anisidin in das 4,6-Dinitro-m-anisidin über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4066–76. 29/12. [8/12.] 1913. Genf. Organchem. Lab. d. Univ.)

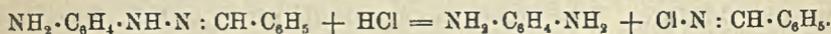
SCHMIDT.

Hartwig Franzen und B. v. Fürst, Über Benzyliden-p-aminophenylhydrazin.
XVIII. 1.

Über Aminohydrazine. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 909; C. 1907. I. 1032.) Das Benzal-p-aminophenylhydrazin konnte in analoger Weise wie die o-Verb. gewonnen werden. Beim Eingießen seiner h., alkoh. Lsg. in verd. HCl oder H₂SO₄ von -10° entsteht ein dicker, tief violetter Nd., dessen Farbe auch beim Trocknen im Vakuumexsiccator bestehen bleibt, er schm. bei 179—181°; riecht im feuchten Zustand stark nach Benzaldehyd. Durch Behandlung mit verd. NH₃ entsteht wieder Benzal-p-aminophenylhydrazin. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Hydrazon unter dem Einfluß der S. eine Umlagerung unter Verschiebung der Doppelbindung erleidet, daß also aus dem Hydrazon ein Azokörper wird: NH₂·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₅ → NH₂·C₆H₄·N : N·CH₂·C₆H₅, wodurch sich die außerordentliche Farbvertiefung am besten erklären läßt. Damit diese Körper überhaupt beständig sind, scheint eine gewisse Wasserstoffionenkonzentration notwendig zu sein, denn beim Auswaschen mit W. entsteht anscheinend wieder das Hydrazon. Es wäre auch möglich, daß die intensiv gefärbten Salze des Benzal-p-aminophenylhydrazins

eine chinoide Struktur:  NH₂·C₆H₄·N : N·CH·C₆H₅ besäßen.

Bei der Einw. von mit HCl gesättigtem A. auf Benzal-p-aminophenylhydrazin in A. bei Siedetemperatur entsteht ein Gemisch von Benzaldehyd, NH₃ und p-Phenylendiamin. Etwas anders verhält sich das Hydrazon gegen h., alkoh. H₂SO₄, wobei ein schwefelsaures Salz des Benzal-p-aminophenylhydrazins, C₁₃H₁₅O₄N₃S, das aber nicht rein erhalten werden konnte, entstand; fast farblose Blättchen, aus 50%ig. A.; färbt sich beim Stehen im Vakuumexsiccator rötlich. — Wahrscheinlich wird das Hydrazon durch die alkoh. HCl an Stelle der N—N-Bindung gespalten, und zwar in der Weise, daß 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. n-Chlorbenzalimin gebildet wird:



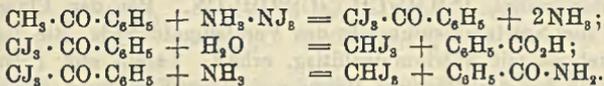
Das N-chlorierte Imin wird dann in Benzaldehyd und Chloramin gespalten, welches letzteres zu NH₃ und HCl, vielleicht durch den A., reduziert wird. Dieser Zerfall des Benzal-p-aminophenylhydrazins wirft auch Licht auf den schon früher erwähnten Zerfall der o-Verb. in 2-Phenylbenzimidazol und NH₃ unter dem Einfluß von S. Auch hier wird wohl zunächst ein Zerfall im o-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Chloramin eintreten; o-Phenylendiamin und Benzaldehyd vereinigen sich dann zu einem Dihydrobenzimidazol, welches dann vom Chloramin zum 2-Phenylbenzimidazol oxydiert wird.

Benzal-p-aminophenylhydrazin, C₁₃H₁₅N₃ = NH₂·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₅, B. aus 40 g Benzal-p-nitrophenylhydrazin in 800 ccm A. bei Siedetemp., 160 ccm einer k. gesättigten Lsg. von NH₃ in absol. A. und so viel einer ca. 25%ig. Natriumhydrosulfittlg., bis die rotbraune Farbe in ein reines Citronengelb umgeschlagen ist. Citronengelbe Nadelchen oder Blättchen, aus A., F. 133—134° unter heftiger Gasentw.; verändert sich rasch unter Dunkelfärbung; zll. in h. A., Bzl., wl. in k. Bisweilen entsteht bei der Rk. auch die Dibenzalverb. — *Dibenzal-p-aminophenylhydrazin*, C₂₀H₁₇N₃ = C₆H₅·CH : N·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₅, B. aus der Monobenzalverb. in sd. A. mit Benzaldehyd; goldgelbe Blättchen, aus A., F. 163—164°; färbt sich bald oberflächlich rötlich; ll. in h., wl. in k. A. — [(*p'*-Methoxybenzal)-*p*-aminophenyl]-benzalhydrazin, C₂₁H₁₉ON₃ = CH₃O·C₆H₄·CH : N·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₅, B. aus Benzal-p-aminophenylhydrazin in sd. A. mit Anisaldehyd; gelbbraunes, kristallines Pulver, F. 148° zu einer dunkelroten Fl. — [(*m'*-Nitrobenzal)-*p*-aminophenyl]-benzalhydrazin, C₂₀H₁₆O₂N₄ = NO₂·C₆H₄·CH : N·C₆H₄·NH·N : CH·C₆H₅, B. aus Benzal-p-aminophenylhydrazin in sd. A. mit einer konz., alkoh. Lsg. von

m-Nitrobenzaldehyd; intensiv gelbes Pulver, F. 158° zu einer gelben Fl. — *Thiocarbanilid*, $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, B. aus Benzal-p-aminophenylhydrazin in sd. A. mit Phenylsenfö; undeutlich kristalline, fast farblose M., aus A., F. 157°; ll. in sd. A. — Über die Einw. von SS. in der Kälte und in der Hitze auf Benzal-p-aminophenylhydrazin ist schon oben berichtet worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3965—74. 29/12. [8/12.] 1913. Karlsruhe i/B. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Frederick Daniel Chattaway und Robert Reginald Baxter, *Die Einwirkung von Stickstoffjodid auf Methylketone*. Bei mehrstdg. Schütteln von überschüssigem *Acetophenon* mit einer Suspension von *Stickstoffjodid* in verd. wss. NH_3 entstehen eine kleine Menge nicht zu isolierenden Trijodacetophenons(?), Benzoesäure, Benzamid u. Jodoform; hierbei treten wahrscheinlich die folgenden Rkk. ein:



Die Einw. von NJ_3 auf *Aceton*, wobei kein Acetamid isoliert werden kann, ist zur Darst. von *Jodoform* geeignet, weil hierbei $\frac{1}{6}$ des angewandten Jods als CHJ_3 erhalten werden. Man kocht 10 g Jod 5 Min. mit einem Gemisch von 40 ccm konz. HCl und 4 ccm konz. HNO_3 , tropft die k. Lsg. von JCl in eine in einer Kältemaschine gekühlte Mischung von 80 ccm konz. NH_3 und 200 g Eis, rührt das abfiltrierte NJ_3 mit 20 ccm konz. NH_3 an und fügt sofort 10 ccm *Aceton* hinzu. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1986—88. Nov. 1913. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Heinrich v. Krannichfeldt, *Synthese des 2,3-Dioxyacetophenons*. Die Synthese des *v-Acetobrenzcatechins* wird auf folgenden drei Wegen versucht, von denen der erste und dritte zum Ziele führen: 1. aus 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol nach KLAGES, 2. aus Guajacolchloracetat nach der Methode von FRIES und FINCK und 3. aus 2,3-Dimethoxyzimtsäure nach der Methode von POSNER. — *2,3-Dimethoxyacetophenon*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol mittels $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 bei ca. 30°. Fast farblose, leicht bewegliche Fl., Kp_{14} 143—144°; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$. Prismen, F. 166—167°. — *Oxim*, $C_{10}H_{12}O_3N$. Schuppen aus verd. A., F. 96—97°. — *2,3-Dioxyacetophenon*, *v-Acetobrenzcatechin*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Erwärmen der Dimethoxyverb. mit HJ (D. 1,96) auf dem Wasserbade oder mittels $AlCl_3$ in Chlorbenzol. Dunkelgelbe Prismen aus Bzl.-Lsg., F. 97—98°. Färbt sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 orangegelb und geht mit gelber Farbe in Lsg. Die alkal. Lsg. ist gelb. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung. — *Diacetylverb.*, $C_{12}H_{12}O_5$. Blättchen aus Bzl., F. 109°. — *Guajacolchloracetat*, $C_6H_3O_3Cl$. Aus Guajacol und Chloracetylchlorid bei 135°. Nadeln aus A., F. 60°. — *3,4-Dioxy- ω -chloracetophenon*, *Chloracetobrenzcatechin*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Beim Erhitzen des Guajacolchloracetats mit $AlCl_3$ auf 100°. Schwach bräunliche Prismen aus Xylol, F. 171°. — *Kreosolchloracetat*, $C_{10}H_{11}O_3Cl$. Aus Kreosol und Chloracetylchlorid bei 135°. Fl., Kp_{14} 161—162°. — Wird das Kreosolchloracetat mit $AlCl_3$ auf 100° erhitzt, so wandert der Chloracetylrest unter gleichzeitiger Entmethylierung in die p-Stellung. Es entsteht das *3,4-Dioxy-6-methyl- ω -chloracetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Fast farblose Prismen aus Bzl., F. 130°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, in KOH mit oranger Farbe; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgrün. — *3,4-Dioxy-6-methylacetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Dioxymethylchloracetophenon in schwach essigsaurer Lsg. mittels Zinkstaub bei 60—70°. Nadeln aus Bzl. oder Xylol, F. 168—169°; l. in konz. H_2SO_4 mit hell-

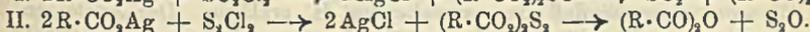
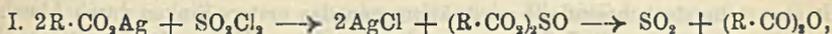
gelber Farbe, in KOH mit gelber Farbe; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine dunkelgrüne Färbung. — *o*-Chloracetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Aus dem Kreosolchloracetat oder Guajacolchloracetat mittels Anilin in Ä.

2,3-Dimethoxyzimtsäure, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus *o*-Veratrumaldehyd, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid bei 200° . Nadeln aus Bzl., F. $180-181^\circ$; sublimiert in Nadeln, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Gibt beim Kochen mit alkoh. Hydroxylaminlsg. das *2,3-Dimethoxyacetophenoxim*. — *Dibromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$. Durch Bromieren in Chlf. Prismen aus Bzl., F. 152° . — *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Schuppen aus verd. A., F. $44-45^\circ$. — *2,3-Dimethoxyhydrozimtsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus der Dimethoxyzimtsäure in verd. NaOH mittels Na-Amalgam. Krystalle aus Lg., F. 63° . — *Chlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$. Aus der S. und Thionylchlorid. Dünflüssiges Öl, $K_{p,15}$ $165-168^\circ$; zers. sich beim Stehen. — *Anilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Aus dem Chlorid u. Anilin in Ä. Nadeln aus Bzl.-Lg., F. $106-107^\circ$. — *2,3-Dimethoxymandelsäurenitril*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$. Bei der Einw. einer wss. KCN-Lsg. auf die Natriumbisulfidverb. des Veratrumaldehyds, die man durch Erhitzen des Aldehyds mit Natriumbisulfidlsg. erhält. Tafeln und Prismen aus Lg., F. 76° ; zers. sich bei der Dest. im Vakuum u. beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Färbt sich in feuchtem Zustande gelb. — *2,3-Dimethoxymandelsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus dem Nitril mittels HCl. Prismen aus Bzl., F. 93° ; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 gelb. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Aus der S. und Acetylchlorid. Tafeln aus Xylol, F. 114° . — *2,3-Dimethoxyphenylessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Man erwärmt das *2,3-Dimethoxymandelsäurenitril* mit HJ auf dem Wasserbade, behandelt das Reaktionsprod. in Methylalkohol mit Dimethylsulfat und NaOH und verseift den erhaltenen Methylester mittels KOH. Nadeln aus Lg., F. $82-83^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4016—25. 29/12. [22/11.] 1913. Bern. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William Smith Denham und Hilda Woodhouse, *Über die Einwirkung von Schwefelchlorür und von Thionylchlorid auf Metallsalze organischer Säuren: Bildung von Anhydriden*. Eine Verb. vom Typus $(\text{R}\cdot\text{CO}_2)_2\text{S}_2$ (vgl. DENHAM, Journ. Chem. Soc. London 95. 1237; C. 1909. II. 1046) kann angesehen werden als gemischtes Anhydrid der organischen S. und einer unbekanntenen Schwefelsäure $\text{S}_2(\text{OH})_2$, deren Chlorid das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , vorstellen würde. Auch andere Derivate dieser S. sind bereits bekannt, z. B. Aminverb. und Ester, welch letztere von LENGFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 449; C. 95. I. 827) als Methyl- und Äthylthiosulfite bezeichnet worden sind. Diese Bezeichnung „Thiosulfite“ behalten die Vff. für die nun beschriebenen Acylverb. bei. Es wurden die Salze einer großen Anzahl von SS. der Rk. mit Schwefelchlorür unterworfen; ein beständiges Acylthiosulfid wurde aber nicht erhalten. Die wohl regelmäßig und glatt verlaufende Rk. kann allgemeinere Anwendung finden zur *Herst. von Anhydriden*, versagt aber in den Fällen der Oxy- und Aminosäuren, wobei kompliziertere Rkk. eintreten; sie steht auch als praktisches Verf. demjenigen der Anwendung von Thionylchlorid nach. Bei letzterem Verf. werden äquivalente Mengen Silbersalz und Thionylchlorid mit Ä. oder einem anderen Lösungsmittel geschüttelt, wobei sich AgCl , SO_2 und fast reines *Säureanhydrid* bilden (I.). Auch diese Rk. versagt bei Aminosäuren und gibt bei Oxyssäuren abnorme Resultate. Mit Silberglykolat bildet sich aus dem Filtrat ein weißer, krystallinischer Nd., dessen Zus. der Formel $(\text{HOCH}_2\text{CO})_2\text{SO}$ entspricht, ähnliche, aber nicht rein isolierbare Verb. werden mit mandelsaurem und äpfelsaurem Silber gebildet. Solche intermediäre Thionylverb. wurden bei der Darst. anderer Anhydride nach diesem Verf. nicht gebildet, u. da methoxyessigsäures Silber keine Thionylverb. liefert, so ist es wahrscheinlich, daß die Hydroxylgruppe hierbei eine besondere Rolle spielt. Aus den Prodd. der Rkk.

zwischen Thionylchloriden und Salzen der Oxyssäuren war es möglich, Substanzen unbestimmter Konstitution abzuscheiden, welche von gleicher Zus. wie die normalen Anhydride waren.

Die erhaltenen Resultate verwerten die Vff. bei einer Diskussion der Konstitution des Schwefelchlorürs. Beide Formeln, $\text{Cl}\cdot\text{S}\text{---}\text{S}\cdot\text{Cl}$, bzw. $\text{S}:\text{S}\text{Cl}_2$, erklären gleich gut obige Rkk. Bei Annahme einer Ähnlichkeit in der Konstitution von Schwefelchlorür u. Thionylchlorid wird die Analogie zwischen den beiden Reaktionsreihen schlagender gemacht durch die Annahme, daß das erste Reaktionsprod. mit Thionylchlorid das unbeständige, gemischte Anhydrid $(\text{R}\cdot\text{CO}_2)_2\text{SO}$ ist. Die mit Schwefelchlorür entstehende Zwischenverb. $(\text{R}\cdot\text{CO}_2)_2\text{S}_2$ kann als erstes Abbauprod. das Anhydrid $(\text{R}\cdot\text{CO})_2\text{O}$ und ein Schwefeloxyd S_2O liefern, welches sich sofort in SO_2 und S zers. Mit dieser Annahme steht in Einklang, daß die Zers. der Acylthiosulfite (vgl. II.) als Rk. erster Ordnung verläuft.



Die Analogie erstreckt sich noch weiter, denn wenn Silberbenzoat in Ä. mit der doppelten der zur Bildung des Anhydrids nötigen Menge Thionylchlorid behandelt wird, so erhält man aus dem Filtrat *Benzoylchlorid* in guter Ausbeute. Ähnlich, aber weniger glatt erhält man aus Na-Benzozat und Schwefelchlorür in äquivalenten Mengen im wesentlichen Benzoylchlorid, NaCl , SO_2 und Schwefel. Auch wird *Benzoylchlorid* gebildet, wenn *Benzoessäureanhydrid* mit *Schwefelchlorür* erhitzt wird.

Silbersalze und Schwefelchlorür. *Benzoylthiosulfite*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{S}_2$; farblos; Sirup; krystallisiert unter Wärmeentw. und zers. sich dann unter B. von Benzoessäureanhydrid. — Silber-*n*-butyrat lieferte ein viscoses, der Acetylverb. ähnliches *n*-Butyrylthiosulfite, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$. — *Isovalerylthiosulfite*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$; Öl; zers. sich fast unmittelbar nach der Herst. — *Palmitylthiosulfite*, $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{S}_2$; weiche, federartige, palmitinsäureähnliche Krystalle; wl. in Ä. — α -Naphthoylthiosulfite, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$; weiße, krystallinische M. aus Ä. — *Monochloracetylthiosulfite*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$; ähnlich der Acetylverb., aber weniger beständig. — *o*-, *m*- und *p*-Brombenzoylthiosulfite, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}_2$; weniger beständig als die Benzoylverb. — *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoylthiosulfite, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$; dargestellt bei Ggw. von CS_2 ; wl. Krystalle (aus Essigester).

Silbersalze und Thionylchlorid. *o*-Brombenzoessäureanhydrid, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_2$; Krystalle (aus Ä.); F. 75—76°. — *m*-Nitrobenzoessäureanhydrid, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$; Krystalle (aus Essigester); F. 160°. — *Bromessigsäureanhydrid*; dargestellt in Ggw. von PAe. — Verb. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_7\text{S}$, aus 1 Mol. Silberglykolat, $\frac{1}{2}$ Mol. Thionylchlorid und Ä.; zers. sich bald unter B. eines *Glykolsäureanhydrids*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$; dieses erweicht bei etwa 90° und ist bei 102—103° vollständig geschmolzen. — *Mandelsäureanhydrid* (?), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$; glasähnliches Prod.; entsteht durch Erhitzen eines krystallinischen Thionylderivates im CO_2 -Strom bei 60—70°. — *Äpfelsäureanhydrid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$; Krystalle (aus Ä.); ist bei 75—78° geschmolzen; ll. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1861—70. November 1913. Chem. Res. Lab. United Coll. St. Salvator and St. Leonard Univ. of St. Andrews.)

BLOCH.

Bernard Howell Wilsdon und Nevil Vincent Sidgwick, *Die Geschwindigkeit der Hydratation von Säureanhydriden: Essig-, Propion-, Butter- und Benzoessäureanhydrid*. Nach einem früher (Journ. Chem. Soc. London 97. 1677; C. 1910. II. 1035) benutzten Verf. wurde die *Geschwindigkeit der Hydratation der Säureanhydride* aus der Zunahme der Leitfähigkeit ihrer wss. Lsgg. ermittelt. Zu diesem Zwecke wurden die Leitfähigkeiten der SS. gemessen, die KK. berechnet und letztere durch Addition der Leitfähigkeit des W. und Multiplikation mit der Vis-

cosität korrigiert. — *Essigsäure*, $K_{18} \times 10^7 = 178,8$; $K_{25} \times 10^7 = 187,9$; hieraus berechnet sich die Ionisationswärme für diesen Temperaturbereich: $Q = -1,3421$ Cal. — *Propionsäure*, $K_{25} \times 10^7 = 122,5 \pm 0,9\%$; $K_{18} \times 10^7 = 134,8 \pm 1,5\%$; $Q = +2,529$ Cal. — *Buttersäure*, $K_{25} \times 10^7 = 139,7 \pm 1\%$.

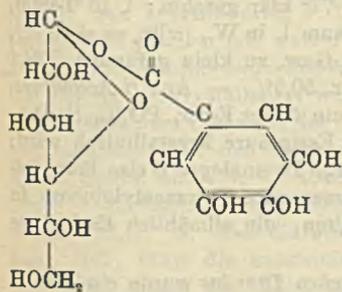
Unter der Annahme, daß die Viscosität der Anhydridlsg. gleich ist der einer äquivalenten Lsg. der S., erhält man nach der monomolekularen Formel eine Konstante, welche bis $\frac{1}{10}$ -n. abnimmt, bis ca. $\frac{1}{5}$ -n. wieder steigt u. dann wieder stetig fällt (ORTON, JONES, Journ. Chem. Soc. London 101. 1709; C. 1912. II. 2056). Die letztere Unregelmäßigkeit läßt sich durch die Korrektur $k' = k \cdot \eta^2 / C_w$ fort-schaffen, wenn η die Viscosität und C_w die Konzentration des W. ist; man erhält dann für *Essigsäureanhydrid* als mittlere Werte oberhalb 0,2-n.: $k'_{25} = 0,001263$ und $k'_{18} = 0,0008017$; Temperaturkoeffizient 1,914; Halblebensdauer bei 25° 3 Min. 58 Sek., bei 18° 6 Min. 15 Sek. Da die Rk. durch H⁺ praktisch garnicht, durch OH⁻ aber sehr stark beeinflußt wird, kann man das erstere Sinken durch Abnahme der OH⁻ unter dem Einfluß der entstehenden H⁺ erklären. Das Ansteigen der Konstanten kann nicht erklärt werden. — *Propionsäureanhydrid*, $k'_{25} = 0,0006195 \pm 1,4\%$, $k'_{18} = 0,0004191 \pm 2,8\%$, Temperaturkoeffizient 1,75; Halblebensdauer bei 25° 8 Min. 6 Sek., bei 18° 11 Min. 58 Sek. — *Buttersäureanhydrid*, Löslichkeit in W. bei 25° ca. 0,017 n., $k_{25} = 0,000340$; Halblebensdauer 14 Min. 46 Sek. *Benzoesäureanhydrid*, Löslichkeit in W. bei 25° $< 0,00008$ n., $k_{15} = 0,000158$; Halblebensdauer 31 Min. 45 Sek. — Beim *Monochloressigsäureanhydrid* ist die Geschwindigkeitskonstante wenigstens 150-mal so groß wie die der Essigsäure. — Der Zusammenhang zwischen K u. Hydrationskonstante (BÖESEKEN, SCHWEITZER, VAN DER WANT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 86; C. 1912. I. 1437) ist kein einfacher, wenn sie sich auch vielfach im gleichen Sinne ändern. Andererseits beeinflußt aber die Veränderung der Kette die Dissoziation kaum, vermindert aber die Hydrationsgeschwindigkeit; Phenyl vermindert die Geschwindigkeit, erhöht aber K ; Cl ruft eine verhältnismäßig geringe Änderung in der Molekel hervor, steigert aber die Geschwindigkeit und K außerordentlich. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1959—73. November 1913. Oxford. Magdalen College. Daubeny Lab.)

FRANZ.

K. Feist und H. Haun, *Vergleichende Untersuchungen über die Konstitution des Tannins aus türkischen und chinesischen Galläpfeln*. (Vgl. Arch. der Pharm. 250. 668; C. 1913. I. 257.) Die vorliegende Arbeit wurde zu einer Zeit begonnen, als die Ansichten NIERENSTEINS herrschend waren u. größtenteils beendet, bevor E. FISCHER und K. FREUDENBERG ihre synthetischen Pentamethyl-m-digalloylglucosen dargestellt hatten. — Das Tannin der kleinasiatischen Galläpfel wird im folgenden *türkisches*, dasjenige der chinesischen Galläpfel *chinesisches Tannin* genannt. — Während das türkische Tannin bei der systematischen Extraktion mittels Chlf., Bzl. und Ä. *Glucogallussäure* lieferte (FEIST, Chem.-Ztg. 32. 918; C. 1908. II. 1352), erhielten Vf. unter den gleichen Versuchsbedingungen aus dem chinesischen Tannin nur freie Gallussäure. Um zu erfahren, ob das chinesische Tannin überhaupt keine Glucose enthält, wurden gepulverte und getrocknete chinesische Galläpfel nacheinander mit Chlf., Bzl. und wasser- und alkoholfreiem Ä. extrahiert, dem Rückstand das Tannin durch wasserfreies Aceton entzogen und das so gewonnene chinesische Tannin der Hydrolyse durch verd. H₂SO₄ unterworfen. Hierbei wurden 93,5% Gallussäure und 5,8% Glucose erhalten, während türkisches Tannin unter den gleichen Bedingungen 81% Gallussäure und 9,1% Glucose lieferte. Das chinesische Tannin enthält also ebenfalls Glucose in chemisch gebundener Form.

Um einen Einblick in die Art der Vereinigung der Gallussäure und Glucose im Tannin zu erhalten, haben Vf. zunächst die Konstitution der Glucogallussäure untersucht. Diese S. ist eine Verb. aus gleichen Mol. Gallussäure u. Glucose; bei

der Behandlung mit Diazomethan in äth. Lsg. liefert sie ein Methylderivat, welches sich aus wss. Aceton bei 7—9° in Krystallen von weicher Beschaffenheit u. unscharfen F. abscheidet und nach der ebullioskopischen Methode ein zu niedriges Mol.-Gew. liefert. Gegen verd. H_2SO_4 ist die methylierte Glucogallussäure sehr beständig, dagegen läßt sie sich in alkal. Lsg. glatt zerlegen, und zwar entstanden hierbei neben Glucose 58% Trimethyläthergallussäure. Die Bindung der Gallussäure und Glucose kann also nur esterartig mit Hilfe der Carboxylgruppe erfolgt sein. Weitere Verss. ergaben, daß das Mol. der Glucogallussäure keine freie Aldehydgruppe enthält. Zwar reduziert die Glucogallussäure, bei längerem Stehen sogar in der Kälte, FEHLINGSche Lsg., doch tut dies, im Gegensatz zu den Angaben der Literatur, auch die Gallussäure selbst, während die methylierte Glucogallussäure in der Kälte und auch bei kurzem Kochen FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. Demnach kann die Gallussäure mit ihrer Carboxylgruppe nur an die Aldehydgruppe der Glucose gekuppelt sein. Die früher angegebene Konstitutionsformel der *Glucogallussäure* ist daher durch die nebenstehende zu ersetzen.



geschüttelt. Hierbei wurde unter Abscheidung von $AgBr$, Entw. von CO_2 und Abspaltung von Essigsäure ein amorpher, stark rechtsdrehender Körper erhalten, der sich bei dem Vers., die Acetylgruppen völlig zu entfernen, zers. Andererseits wurde auch die Glucogallussäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid weitgehend gespalten.

Gereinigtes türkisches u. chinesisches Tannin wurde getrennt der Methylierung durch Diazomethan nach HERZIG unterworfen und die methylierten Prodd. durch absol. Ä. und A. in verschiedene Fraktionen zerlegt, die bei der Unters. einen ungleichen Methoxygehalt aufwiesen. Damit ist ein neuer Beweis für die Nicht-einheitlichkeit des Tannins erbracht. — Sämtliche Fraktionen des türkischen methylierten Tannins zeigen einen höheren Methoxygehalt, als die des methylierten chinesischen Tannins. Die in k., absol. A. unl. Fraktion des methylierten chinesischen Tannins stellt nach allen ihren Eigenschaften das *Methylotannin* von HERZIG dar und entspricht einer Verb. von 1 Mol. Glucose mit 11—12 Mol. Gallussäure. Die entsprechende Fraktion des türkischen methylierten Tannins ist neben Glucogallussäure bis jetzt das einzige krystallisierte Prod., welches in der Tanninliteratur verzeichnet ist; es würden ihm Verbb. von 1 Mol. Glucose mit 1—3 Mol. Gallussäure entsprechen. Das Methylotannin von HERZIG dürfte vielleicht ein chemisch einheitlicher Körper sein, während die äußerst niedrigen Methoxywerte der übrigen Fraktionen des methylierten chinesischen Tannins und der in absol. Ä. unl. Fraktion des methylierten türkischen Tannins darauf hindeuten, daß wahrscheinlich jede dieser Fraktionen ein Gemisch von verschiedenen Verbindungsstufen der Gallussäure mit Glucose darstellen. Die Best. des Mol.-Gew. des chinesischen und türkischen Tannins ergab in Übereinstimmung mit den Methoxywerten merkbare Unterschiede zwischen den beiden Tanninen. Auch das nach den Angaben von E. FISCHER gereinigte türkische Tannin dürfte nicht einheitlich sein. Das krystallisierte methylierte türkische Tannin ist wahrscheinlich ein Gemisch von

Weiter haben Vf. versucht, auf synthetischem Wege Prodd. zu erhalten, die sich mit der natürlichen Glucogallussäure vergleichen ließen. Nachdem zuvor festgestellt worden war, daß β -Acetobromglucose in äth. Lsg. mit Silberarseniat und Silberphosphat reagiert, wurden, da ein Ag-Salz der Triacetylglucosäure nicht zu erhalten war, Acetobromglucose, Triacetylglucosäure u. Silbercarbonat in äth. Lsg. miteinander

methylierter Glucogallussäure mit gallussäurereicherer methylierten Esterverbb. — Auch hinsichtlich des Drehungsvermögens sind Unterschiede zwischen dem türkischen und chinesischen Tannin unverkennbar.

Aus den Mol.-Geww., dem Methoxylgehalt, den Spaltungsprodd. der Tannine und ihrer Methyläther ist folgendes zu schließen. Beide Tannine sind Gemische von Galloylglucosen. Aus dem chinesischen Tannin läßt sich beim Methylieren eine Fraktion gewinnen, die als Undeca- und Dodecagalloylglucose aufzufassen ist. Die Unters. der entsprechenden Fraktion des türkischen methylierten Tannins lehrt, daß diese Mono-, Di- bis Trigalloylglucose darstellt. Die Konstanz der gefundenen Zahlen wäre durch Parallelverss. an Tanninen verschiedener Herkunft zu erweisen.

Experimenteller Teil. Im Gegensatz zu den türkischen Galläpfeln enthalten die chinesischen keine *Cyclogallipharsäure*. — Das Methylderivat der Glucogallussäure beginnt bei 60° zu erweichen u. ist bei 77° klar geschm.; l. in Toluol, Aceton, A., Ä., Bzl., Lg., Chlf., Eg., swl. in PAe., kaum l. in W., $[\alpha]_D^{15} = +10,71^\circ$, bezw. $+6,6^\circ$ (in Aceton, $c = 1,4$, bezw. 2,5), Mol.-Gew. zu klein gefunden (278,1 bis 296,0, ber. 332,128), Methoxyl: 48,8, 49,0%, ber. 50,5%. — Aus β -Acetobromglucose u. Silberphosphat in Ggw. von Ä. entsteht ein öliger Ester, $PO_4(C_{14}H_{16}O_9)_3$, der nach längerer Zeit unter teilweisem Verlust von Essigsäure krystallinisch wird; $[\alpha]_D^{12} = +42,67^\circ$ (0,1625 g gel. in 13 cem 69%ig. A.). In analoger Weise läßt sich aus β -Acetobromglucose und Silberarseniat eine arsensaure Tetraacetylglucose in Form einer zähen, nicht krystallisierbaren M. erhalten, die allmählich Essigsäure verliert.

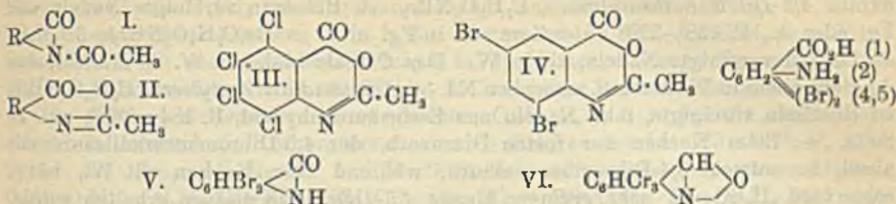
Zur Darst. des *krystallisierten, methylierten türkischen Tannins* wurde ein Tannin benutzt, welches noch weiter durch Extraktion aus der mit Alkali neutralisierten wss. Lsg. durch Essigester gereinigt worden war. Aus der in k., absol. A. gel. bleibenden Fraktion des Methylierungsprod. wurden alsdann weiche, zu Rosetten vereinigte Nadeln erhalten, die bei 70° zu erweichen begannen und bei 76° klar geschm. waren; $[\alpha]_D^{11} = +5^\circ$ (in 3,5%ig. Acetonlsg.), Mol.-Gew. 307,1, 295,6 (zu klein), Methoxyl: 48,9, 49,0%. Lieferte bei der alkal. Hydrolyse 80,5% Trimethyläthergallussäure, so daß die Verb. auf 1 Mol. Glucose höchstens 3 Mol. Gallussäure enthält, aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Mono-, Di- bis Trigalloylglucose ist. — Das Mol.-Gew. des türkischen Tannins ist im Einklang mit seinem höheren Glucosegehalt, kleiner als dasjenige des chinesischen Tannins. (Arch. der Pharm. 251. 468—526. 22/10. u. 17/12. 1913. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEIN.

R. Lesser und R. Weiss, Über halogensubstituierte Phthalsäuren und Anthranilsäuren. Die Nachprüfung der Arbeit von DORSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 32) über die Einwirkung von Brom auf Isatosäure bestätigte seine Angaben über die Bildung der *3,5-Dibromanthranilsäure*, aber nicht die über die gleichzeitige Entstehung einer Tri- und Tetrabromanthranilsäure. Beobachtet wurde allerdings die Bildung einer *Tribromanthranilsäure* (unter gewissen Bedingungen sogar als Hauptprod.) jedoch mit ganz anderen Eigenschaften. — *Tetrabromanthranilsäure* war in dem Reaktionsgemisch überhaupt nicht vorhanden. Die Darst. der S. über die Tetrabromphthalsäure, bezw. ihr Imid ergab die Unrichtigkeit der von DORSCH über sie gemachten Angaben. Eine Trennung der bei der Bromierung von Phthalsäure nach JUVALTA außerdem entstehenden Dibromphthalsäuren gelang nicht. Als besonders gut charakterisierte Derivate der halogensubstituierten Anthranilsäuren erwiesen sich die durch Kochen mit Acetanhydrid entstehenden inneren *Anhydride der Acetylierungsprodd.* vom Typus (I), die nach MOHR vielleicht besser

als Lactone (II.) zu formulieren sind. Diese Verbb. sind sehr beständig, dagegen sind die freien acetylierten SS. sehr unbeständig.

Tetrachloranthranilsäure, Formylverb., $C_8H_5O_2NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot (CO_2H) \cdot NH \cdot CHO$, durch Kochen von Tetrachloranthranilsäure mit Ameisensäure. Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 304—306°; sl. in A. — *Acetylverb.*, $C_8H_5O_2NCl_4$ (III.), gelbstichige



Nadeln aus Acetanhydrid, F. 198—199°; ll. in h. A. und Eg., unl. in k. Sodalsg. Bei kurzem Kochen mit wasserhaltigem Eg. entsteht daraus die *freie acetylierte S.*, *o-Acetaminotetrachlorbenzoesäure*, $C_8H_5O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot (CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, die aus Eg. umkrystallisiert werden können, F. 240—241°; sehr unbeständig, zers. sich bei längerem Liegen an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure. Die Tetrachloranthranilsäure läßt sich entgegen den Angaben von ORNDORFF u. NICHOLS (Amer. Chem. Journ. 48. 473; C. 1913. I. 535) nur sehr schwer und unvollständig diazotieren. — *Tetrachlorphenylthioglykolsäure-2-carbonsäure*, $C_8H_4O_4Cl_4S = C_6Cl_4 \cdot (CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Man diazotiert Tetrachloranilsäure mit überschüssigem Nitrit in konz. HCl, führt die entstandene, in W. ll. Diazoverb. in das Xanthogenat über und setzt dieses mit Chloressigsäure um. Farblose, sich an der Luft rasch rosa färbende undeutliche Krystalle (Nadeln?), F. 225° unter Zers. u. Dunkelrotfärbung; sl. in W.; rauchende H_2SO_4 löst mit dunkelgrüner Farbe und bildet beim Erwärmen den *Octochlorthioindigo*, der sich in violettroten Flocken beim Eingießen in W. ausscheidet.

3,5-Dibromanthranilsäure, $C_7H_5O_2NBr_2$, beim Erwärmen von Isatosäure mit Br in Eg. Nadeln aus Eg. oder A., F. 234—235° (DORSCH: F. 226—228°). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht das *innere Anhydrid, bzw. das Lacton der Acetylverb.*, $C_7H_5O_2NBr_2$ (IV.), Nadeln aus Essigsäureanhydrid oder A., F. 174 bis 175°; ziemlich beständig gegen A.; unl. in k. Sodalsg. — *3,5-Dibromphenylthioglykolsäure-2-carbonsäure*, $C_8H_4O_4Br_2S = C_6H_2Br_2 \cdot (CO_2H) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Umsetzung von diazotierter Dibromanthranilsäure mit Kaliumxanthogenat und darauf mit Chloressigsäure. Farblose Prismen aus W., F. 186—187° unter Zers.; zll. in W. — Durch rasches Erhitzen von Isatosäure mit überschüss. Br in Eg. bis zum schwachen Sd. dieses letzteren entsteht meistens eine *Tribromanthranilsäure*, $C_7H_4O_2NBr_3$, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg., F. 245—246° unter Zers.; ziemlich ll. in Eg., etwas leichter in A., fast unl. in Bzl., wl. in Xylol; spaltet beim Erhitzen über ihren F. CO_2 ab, daneben tritt aber weitergehende Zers. ein; dasselbe geschieht beim Erhitzen mit W. unter Druck; läßt sich nicht diazotieren; beim Erwärmen mit NH_3 scheidet sich ein roter Nd. ab. — $Ba(C_7H_5O_2NBr_2)_2 + 4H_2O$, farblose Schuppen, zl. in W. — Beim Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid entsteht *Tribromanthranil*, $C_7H_5ONBr_3$ (V. oder VI.), Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 145 bis 146°; unl. in Sodalsg.

Tetrabromanthranilsäure aus Tetrabromphthalimid; ist wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials nur schwierig rein zu erhalten; $C_7H_5O_2NBr_4$, fast farblose Nadeln aus Eg., F. 204—205°; ll. in A., sl. in Essigester, weniger in Eg., Chlf., Xylol. — $Ba(C_7H_5O_2NBr_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, farblose Krystalle, anscheinend Prismen, zl. in h. W. — $Ag \cdot C_7H_5O_2NBr_4$, weißer, nicht krystallinischer Nd., fast unl. in W. —

Anhydrid der Acetylverb., $C_6H_5O_2NBr_4$, längsseitig verwachsene Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 257—258°, unl. in Soda.

Beim Bromieren des Phthalsäureanhydrids nach JUVALTA mit 2 Mol. Br entstand fast stets als Hauptprod. *4,5-Dibromphthalsäure*. — *Imid*, $C_8H_5O_2NBr_2$, derbe Prismen aus Eg., F. 245—246°. Mit Natronlauge und Natriumhypochlorit entsteht daraus *4,5-Dibromanthranilsäure*, $C_7H_5O_2NBr_2$, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg. oder A., F. 228—229° unter Zers.; ll. in Eg. u. A. — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, zu Drusen vereinigte Nadeln, zl. in W. Das Ca-Salz bildet in W. zl. Nadeln, das Ag-Salz einen in W. fast unl. amorphen Nd. — *Anhydrid der Acetylverb.*, $C_6H_5O_2NBr_2$, zu Büscheln vereinigte, mkr. Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 184—185°; unl. in Soda. — Beim Kochen der festen Diazoverb. der *4,5-Dibromanthranilsäure* mit absol. A. entsteht *3,4-Dibrombenzoesäure*, während beim Kochen mit W., bezw. sehr verd. H_2SO_4 in sehr geringer Menge *4,5-Dibromsalicylsäure* erhalten wurde, $C_7H_4O_3Br_2$, Krystalle, F. 217—218°, wl. in W. Violettfärbung mit $FeCl_3$; wahrscheinlich identisch mit der Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1706 beschriebenen Dibromsalicylsäure (F. 218°) unbekannter Konstitution. — *4,5-Dibromphenylthioglykolsäure-2-carbonsäure*, $C_6H_5O_4Br_2S$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 240—241° unter Zers. u. Dunkelrotfärbung; wl. in W., ll. in Methylalkohol. — Einmal wurde beim Bromieren des Phthalsäureanhydrids unter anscheinend denselben Bedingungen eine *neue Dibromphthalsäure* erhalten. $C_8H_4O_4Br_2$, Nadeln, bezw. Stäbchen aus W., F. 194—195°; ll. in h. W. — *Anhydrid*, $C_6H_5O_2Br_2$, durch Erhitzen der S. über ihren F., Nadeln aus Eg., F. 152—153°, zl. in Eg. — *Imid*, $C_8H_5O_2NBr_2$, durch Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid. Stäbchen aus Eg., F. 280 bis 281°.

Anhydrid der 3,6-Dichlor-4,5-dibromphthalsäure, durch Bromieren von 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid nach JUVALTA, Nadeln aus Eg., F. 269—270°. — *Imid*, $C_8HONCl_2Br_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 362—364° (Block Maquenne), sublimiert von ca. 315° an. — *3,6-Dichlor-4,5-dibrom-2-aminobenzoessäure*, $C_7H_5O_2NCl_2Br_2$, Nadeln aus Eg., F. 193—194° unter Zersetzung. Läßt sich nicht mehr diazotieren. — $Ba(C_7H_4O_2NCl_2Br_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, glänzende Stäbchen, zl. in h. W. — *Anhydrid der Acetylverb.*, $C_6H_5O_2NCl_2Br_2$, verfilzte Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 213—214°, unl. in Sodalsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3937—46. 29/12. [6/12.] 1913. Charlottenburg. Techn.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) CZENSNY.

Gustav Heller, *Über Anhydrisierung von Acylaminocarbonsäuren*. Während bei der m-Aminomandelsäure und der m-Aminophenyllessigsäure Kondensationserscheinungen nicht beobachtet wurden, wurde bei der Benzoylierung der m-Aminozimtsäure in sodaalkal. Lsg. ein gemischtes Anhydrid dieser und der Benzoesäure erhalten. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Rk. zuerst Benzoesäureanhydrid; das gemischte Säureanhydrid bildet sich dann, weil es gegenüber den einfachen Anhydriden eine bevorzugte Bildungstendenz besitzt. In analoger Weise reagierte p-Aminobenzoessäure mit Benzoylchlorid, wodurch eine frühere vorläufige Angabe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 281; C. 1913. I. 1018) richtig gestellt wird. — Die früher von HELLER und TISCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2578; C. 1910. II. 1469) beim Erhitzen der p-Benzoylaminobenzoessäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene u. als *p-Benzoylaminobenzoessäurecycloid* bezeichnete Verb. ist vielleicht das [*p-Benzoylaminobenzoessäure*]-essigsäureanhydrid, $C_{16}H_{13}O_4N$, gibt aber mit Phenylhydrazin weder p-Benzoylaminobenzoessäurephenylhydrazid, noch Acetphenylhydrazid. — Aus p-Benzoylaminozimtsäure wurde mit Essigsäureanhydrid die analoge Verb. erhalten. Da auch sie mit Phenylhydrazin unter Wasseraufnahme reagiert, so kann man entweder annehmen, daß gemischte Säureanhydride mit Phenylhydrazin nicht notwendig unter B. von Säurehydraziden zu reagieren brauchen, oder

daß in den beiden Verbb. ein anderer Typ vorliegt. Jedenfalls ist darauf hinzuweisen, daß Essigsäureanhydrid nicht nur Ringschluß herbeiführen kann oder einfache Säureanhydride bildet.

m-Aminomandelsäure, $C_8H_9O_3N + H_2O$, B. aus *m*-Nitromandelsäure mit Ferrosulfat und Barythydrat bei gelindem Erwärmen, wenn man den Überschuß an Baryt genau mit H_2SO_4 ausfällt; Nadelbüschel, aus der 4-fachen Menge W., F. 131 bis 132° unter Aufschäumen; ll. in h. A., Aceton, wl. in Bzl., Ä., Chlf. — *m-Nitromandelsäure*, B. aus *m*-Nitrobenzaldehyd in der 3-fachen Menge Eg. mit KCN in W. und Erhitzen des Nitrils mit 23% ig. HCl auf dem Wasserbade; aus Ä. u. Lg., F. 119—120°. — *m-Benzoylaminomandelsäure*, $C_{15}H_{13}O_4N$, B. in Pyridin mit Benzoylchlorid im Überschuß; Körner, aus Aceton + Bzl., sintert bei 136—137°, F. 178°; ll. in A., Eg., wl. in Ä. — [*m-Benzoylaminozimtsäure*]-benzoesäureanhydrid, $C_{23}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. aus 2 g *m*-Aminozimtsäure in 30 g W. und 4 g calcinierter Soda mit 3 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung; Krystallkörner, aus Aceton + Lg. oder Aceton allein, F. 148°; ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. Gibt beim Erhitzen mit NaOH *m*-Benzoylaminozimtsäure. Die Substanz ist sehr stabil und wird von NH_3 nur schwer angegriffen. — Daneben entsteht *m-Benzoylaminozimtsäure*, $C_{16}H_{13}O_3N$; Nadeln, aus Essigester, F. 229°; ll. in h. A., Eg., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. — *m-Benzoylaminozimtsäurephenylhydrazid*, $C_{23}H_{16}O_2N_2$, B. aus 0,2 g des gemischten Anhydrids mit 1,5 g Phenylhydrazin; Knollen, aus Toluol, F. 197—199°; ll. in Aceton, A., wl. in h. Toluol; gibt die BÜLowsche Rk.

[*p-Benzoylaminobenzoessäure*]-benzoesäureanhydrid, $C_{21}H_{15}O_4N$, B. analog dem Derivat der *m*-Aminozimtsäure; Körner, aus wenig Aceton + Lg., F. 128°, wird wieder fest und schm. nochmals gegen 210°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä. Gibt beim Erhitzen mit verd. NaOH allmählich Benzoylaminobenzoessäure. — *p-Benzoylaminobenzoessäurephenylhydrazid*, $C_{20}H_{17}O_2N_2$, B. aus 0,5 g Anhydrid in Ä. mit 0,2 g Phenylhydrazin; Blättchen, aus Essigester, F. 248°; ll. in Aceton, Eg., swl. in Bzl. — *p-Benzoylaminozimtsäure*, $C_{16}H_{13}O_3N$, B. bei der Benzoylierung sowohl in Soda, wie in ätzalkal. Lsg.; Blättchen, aus h. Eg., Nadeln, aus viel Aceton, F. 274° unter Gasentw.; ll. in h. Eg., sonst wl.; wird von HCl im Rohr erst bei 160° gespalten; das Na-Salz ist wl. in W. — [*p-Benzoylaminozimtsäure*]-essigsäureanhydrid, $C_{18}H_{13}O_4N$, B. aus 1 Tl. *p*-Benzoylaminozimtsäure mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Körner, aus Bzl., F. 149°; wird durch Kochen mit verd. NaOH nur allmählich gel., noch langsamer von verd. Soda, und in das Na-Salz der Benzoylaminozimtsäure übergeführt. Ebenso scheidet sich nach kurzem Kochen mit Eg. auf Zugabe von W. die S. ab. Mit Phenylhydrazin erfolgt anscheinend Umsetzung, ohne daß Lsg. erfolgte.

p-N-Benzoylpseudocarbostyril, $C_{16}H_{11}O_3N$, B. aus 1 Tl. *p*-Aminozimtsäure in 10 Tln. Pyridin mit 2 Tln. Benzoylchlorid; schm. nicht bis 285°; wird von verd. Alkali in der Hitze anscheinend nicht verändert; kaum l. in allen Lösungsmitteln; anscheinend ein Polymeres. — [*o-Benzoylaminozimtsäure*]-benzoesäureanhydrid (?), B. aus *o*-Aminozimtsäure mit Benzoylchlorid in sodaalkal. Lsg. unter Eiskühlung neben *o*-Benzoylaminozimtsäure (F. 262°); schwach gelb, F. gegen 220°, sintert vorher; ll. in A., Eg., sonst zwl.; wird von verd. Soda beim Erhitzen sehr langsam, von verd. NaOH allmählich unter B. von Benzoylaminozimtsäure gel., in die sie auch schon beim Umkrystallisieren übergeht. Geht mit Phenylhydrazin nur partiell in Lsg. u. scheidet mit Essigsäure und W. *o*-Benzoylaminozimtsäure aus. — [*o-Benzoylaminozimtsäure*]-anhydrid, $C_{23}H_{24}O_2N_2$, B. aus der S. beim Erhitzen mit der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid; Nadelbüschel, aus Essigester, F. 194—195°; wl. in Chlf., Bzl., ll. in Aceton, A.; gibt beim Erhitzen mit verd. NaOH allmählich die S. zurück. Gibt beim Kochen mit Eg. und HCl bis zur Lsg. Carbostyril. — *p-Benzoylamin-*

hydrozimsäure, $C_{18}H_{15}O_4N$, B. beim Benzoylieren in Sodalsg.; Blättchen, aus 50%ig. Essigsäure, F. 194—195°; wl. in h. Aceton, A., Bzl., Chlf., Essigester; zwl. in h. W., ll. in Eg. — *p-Benzoylaminohydrozimsäurepyridin*, $2C_{18}H_{15}O_4N + C_6H_5N$, B. beim Benzoylieren in Pyridinlg.; feine Aggregate, aus h. Eg., beginnt sich gegen 210° schwach zu färben und allmählich zusammenzusintern; ist gegen 240° zähfl. geschm.; wird von verd. NaOH bei einigem Kochen nicht gel.; ll. in h. Eg., sonst wl. — *m-Aminobenzoessäure* gibt in W. und calcinierter Soda mit Benzoylchlorid, zuerst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temp. neben Benzoylaminobenzoessäure anscheinend [*m-Benzoylaminobenzoessäure*]-benzoessäureanhydrid, $C_{21}H_{15}O_4N$; unl. in Soda, ll. in h. Aceton, A., Eg., wl. in Bzl., Ä., zwl. in h. Essigester; wird schon beim Umlösen aus viel k. Aceton u. Lg. größtenteils in Benzoylaminobenzoessäure übergeführt, die sich auch beim Erhitzen mit verd. NaOH allmählich bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3974—83. 29/12. [3/12.] 1913. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) BUSCH.

J. Houben, *p-Nitrosophenylglycin und p-Nitrosophenylglycincarbonsäure*. Die FISCHER-HEPPSche Umlagerung aromatischer Nitrosamine in *p*-Nitrosobasen gelingt mit rauchender Salzsäure auch in solchen Fällen, in denen die ursprünglich verwendete alkoh., gelegentlich mit Ä. verd. HCl u. HBr versagen. Es gelang, unter Umgehung des entsprechenden Nitrosamins, die Nitrosogruppe direkt mit Hilfe von Natriumnitrit u. rauchender HCl in den Kern aromatischer Basen einzuführen. Bei der Kernnitrosierung der Phenylglycin-o-carbonsäure beträgt die Ausbeute an Nitrosophenylglycincarbonsäurechlorhydrat 100%. Auch dieses Salz ist in alkoh. und in rauchender HCl so gut wie unl. Die Rk. gestattet auch die glatte Nitrosierung der Phenylglycincarbonsäureester, ohne daß eine Verseifung störend bemerkbar wurde. Die Haftfestigkeit der Salzsäure in den Chlorhydraten der Nitrosoverbb. ist sehr verschieden. Die Chlorhydrate der *p*-Nitrosophenylglycincarbonsäuredialkylester werden auch bei Ggw. verd. HCl völlig zerlegt unter Abscheidung der grünen Nitrosoester. Die ein freies Carboxyl enthaltenden *exo*-Esterchlorhydrate müssen dagegen von aller überschüssigen S. getrennt werden, wenn die Zerlegung gelingen soll. Das zwei Carboxyle tragende Chlorhydrat der *p*-Nitrosophenylglycincarbonsäure zerlegt sich mit W. überhaupt nicht, während das *p*-Nitrosophenylglycinchlorhydrat, dem das Kerncarboxyl fehlt, mit W. sofort sämtliche HCl verliert.

Experimentelles. Phenylglycin gibt beim Schütteln mit Nitrosylchloridlg. unter Kühlung *p-Nitrosophenylglycinchlorhydrat*, $C_8H_8O_3N_2Cl$, gelbes Pulver, verliert sehr leicht HCl. Wasserfrei u. in verschlossener Flasche hält sich das Chlorhydrat recht gut. Es läßt sich auch unter direkter Verwendung von Natriumnitrit darstellen. Um das freie *p-Nitrosophenylglycin*, $C_8H_8O_3N_2$ (I), zu gewinnen, wäscht man das Chlorhydrat gründlich mit W. aus, braunes Pulver, ist in W., A. und Ä. nur swl., empfindliche und reaktive Substanz, und nur in reinem und trockenem Zustande haltbar, durch Erwärmen leicht explosiv sich zersetzend, ohne zu schm., unterscheidet sich von der isomeren smaragdgrünen 5-Nitroso-N-methylantranilsäure durch seine braune Farbe. Es spricht auch manches andere noch dafür, daß dem freien *p*-Nitrosophenylglycin die chinoide Struktur einer Chinonimidoximessigsäure zukommt. Behandelt man die Substanz mit konz., wss. Ammoniak, so bildet sich das intensiv dunkelgrün kristallisierte *Ammoniumsalz*. Die ammoniakalische Lsg. ist weit beständiger als das freie Nitrosophenylglycin, und auch gegen Erwärmung nicht besonders empfindlich. Offenbar ist das Ammoniumsalz eine wirkliche Nitrosoverb. *p*-Nitrosophenylglycin gibt mit α -Naphthol einen rotvioletten, mit α -Naphthylamin violettblauen, mit Toluylen-m-diamin prachtvoll blauen Farbstoff. Mit Gallussäure entsteht ein prächtiges Rotviolett, mit Gallussäureäthylester

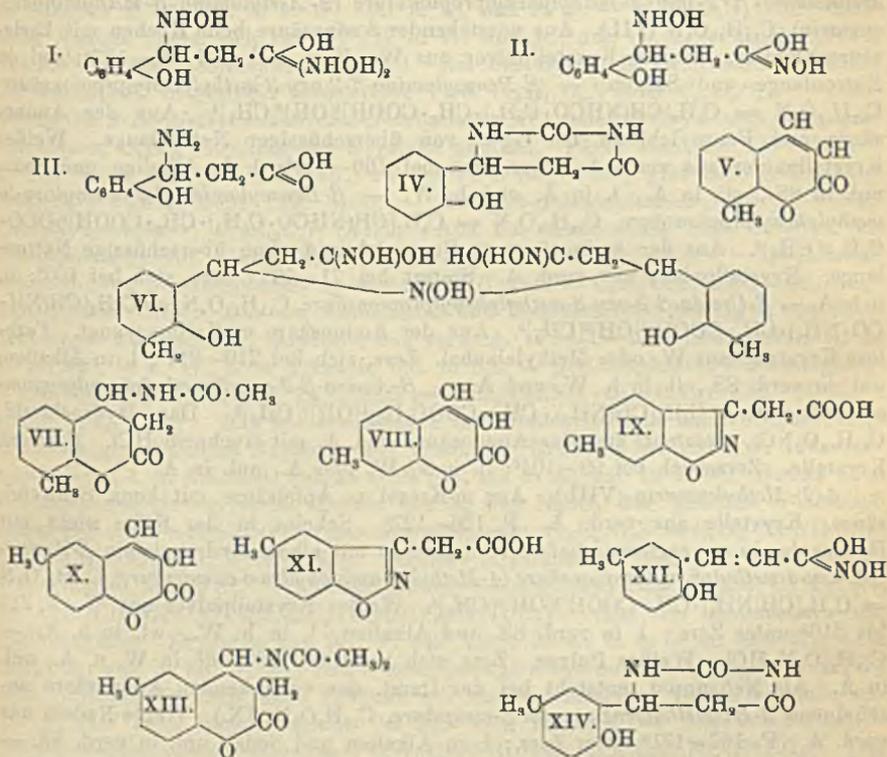
mit *m*-Toluyldiamin einen dunkelblauviolettten Phenazinfarbstoff, mit Äthylaphthylamin einen grünblauen Körper.

Gemeinschaftlich mit Th. Arendt. *p*-Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäuredimethylester, $C_{11}H_{12}O_6N_2 = ON \cdot C_6H_5(CO_2CH_3)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, aus Phenylglycincarbonsäuredimethylester in rauchender HCl und Natriumnitrit, grüne Nadelchen, aus Methylalkohol, unl. in PAe. und Lg., l. in w. Bzl., und daraus mit PAe. als hellgrünes Pulver abgeschieden, schm. bei 164—165° zu einer braunen Fl. — *p*-Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäurediäthylester, $C_{13}H_{16}O_6N_2$, aus A. umkrystallisiert, F. 131°, ist in A. und Ä. bedeutend leichter l. als der Dimethylester. — *p*-Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure-*eso*-methyl-*exo*-äthylester, $C_{12}H_{14}O_6N_2$; zur Gewinnung des Ausgangsmateriales wurde Anthranilsäuremethylester mit Bromessigsäureäthylester erhitzt. Der krystallisierte Phenylglycincarbonsäure-*eso*-methyl-*exo*-äthylester (vergl. Formeln III. und IV.), schm. bei 48°. Der Nitrosoester krystallisiert aus A. in grünen Nadelchen, die von 120° an sintern, bei 125° schm. unter Zers. — *p*-Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure-*exo*-äthylester, $C_{11}H_{12}O_6N_2 = ON \cdot C_6H_5(CO_2H)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure-*exo*-äthylester, der sowohl aus anthranilsaurem Alkali und Chloressigester, wie durch Veresterung der Phenylglycincarbonsäure gewonnen werden kann, in rauchender HCl und Natriumnitrit, das Chlorhydrat zerfällt beim Verreiben mit W. in HCl und den grünen Nitrosoester, Nadelchen oder amorphe Stücke, in trockenem Zustand beständig, in feuchtem aber rasch unter Bräunung zers., bezw. umgewandelt, färbt sich bei etwa 80° braun, schm. bei 115—116° unter Gasentw., gibt mit Anilin und Äthylanilin in salzsaurer Lsg. bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat blauschwarze Ndd. Mit β -Naphthylamin entsteht auf gleiche Weise ein rotbrauner Farbstoff. Mit Benzyl- und Nitrobenzyleyanid gibt der Ester in absol. alkoh. Lsg. auf Zusatz von Natriummethylatlg. gelbe Azomethinverb. Auch ohne Zusatz von Cyanid scheidet die alkoh. Lsg. mit Natriumethylat einen gelben Nd. aus, in dem vielleicht das Na-Salz des Nitrosoindoxylcarbonsäureesters vorliegt. — *p*-Nitrosophenylglycincarbonsäure-*exo*-methylester, $C_{10}H_{10}O_6N_2$, aus Phenylglycincarbonsäure-*exo*-methylester, der durch 1-stdg. Kochen wss., anthranilsauren Kaliums mit Chloressigsäuremethylester gewonnen wird, und Natriumnitrit in rauchender HCl. Das Chlorhydrat wird durch Behandeln mit W. in den hellgrünen Nitrosoester übergeführt, zers. sich bei 115—116°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3984—4000. 29/12. [28/11.] 1913. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

JUNG.

Theodor Posner und Rudolf Hess, Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. X. Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarine. In Fortsetzung der Unters. über den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Additionsfähigkeit der Zimtsäure (LIEBIGS Ann. 389. 1; C. 1912. I. 2005) haben die Vff. noch die Bedeutung der Kernsubstitution auf die Anlagerungsfähigkeit der Cumarine geprüft, nachdem in einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2523; C. 1909. II. 697) nachgewiesen worden war, daß das gewöhnliche Cumarin mit größter Leichtigkeit Hydroxylamin addiert. Die Ergebnisse dieser vorläufigen Mitteilung standen teilweise in Widerspruch mit den Resultaten einer gleichzeitigen Arbeit von FRANCESCOPI u. CUSMANO (Gazz. chim. ital. 39. I. 189; C. 1909. II. 1997, s. a. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 183; C. 1910. I. 1521). Dieser Widerspruch bat sich dahin aufgeklärt, daß in der Tat Cumarin mit freiem Hydroxylamin je nach den Bedingungen entweder das von FRANCESCOPI und CUSMANO beschriebene Dihydroxylaminprod. oder das von POSNER beschriebene Trihydroxylaminoprod. liefert. Welcher der beiden Körper entsteht, hängt nicht nur von der Temp., sondern auch von der Art des Lösungsmittels und von der Ggw. von fixem Alkali ab.

Bezüglich der Konstitution der einzelnen Verbb. hat sich die Annahme von POSNER bestätigt. Das primär entstehende Trihydroxylaminoprod. ist β -Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydroxamozimhydrat (I.). Danach muß das sekundär entstehende Dihydroxylaminoprod., das FRANCESCO NI und CUSMANO als Dihydroxylaminocumarin bezeichnen, β -Hydroxylaminohydro-o-cumarhydroxamsäure (II.) sein. Der schon früher geführte Beweis, daß die von FRANCESCO NI und CUSMANO ursprünglich als Aminocumarinsäure bezeichnete Verb. β -Aminohydro-o-cumarsäure (III.) ist, wird in vorliegender Arbeit vervollständigt. Die Unters. der im Benzolkern substituierten Methylcumarine ergab durchweg eine wesentlich verminderte Additionsfähigkeit gegenüber dem einfachen Cumarin aber keinen erkennbaren Einfluß der Stellung des Substituenten.



Experimenteller Teil. Cumarin liefert mit methyl- oder äthylalkoh. Lsgg. von freiem Hydroxylamin bei Temp. von -15 bis $+25^\circ$ je nach den Bedingungen β -Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydroxamozimhydrat (I.), β -Hydroxylaminohydro-o-cumarhydroxamsäure (II.) oder β -Aminohydro-o-cumarsäure (III.). Zum Beweis der Konstitution wurde aus letzterer Verb. und Kaliumcyanat dargestellt: 4-[o-Oxyphenyl]-dihydrouracil (Anhydro- β -ureidohydrocumarsäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV.). Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. A. Zers. sich bei $239-241^\circ$; unl. in SS., NH_3 u. Soda, l. in NaOH . Zum Beweis der β -Stellung der Aminogruppe wurde noch nachgewiesen, daß die aus Cumarin entstehende Aminosäure mit der α -Aminohydro-o-cumarsäure (o-Tyrosin) nicht identisch ist.

3-Methylcumarincarbonsäure. Aus vic.-o-Homosalicylaldehyd und Malonsäure mit Anilinchlorhydrat. Kp._{18} $240-245^\circ$. Spaltet beim Erhitzen unter gewöhn-

lichem Druck CO_2 , ab u. liefert 3-(S)-Methylcumarin (V.), Kp._{760} 180—185°. Liefert mit freiem Hydroxylamin in der Kälte anscheinend β -Hydroxylimino-bis-o-oxy-methyl- β -phenylpropionhydroxamsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2$ (VI.). Nd. aus A. + Ä. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Zers. sich bei 90—95°; sll. in NH_3 u. Alkali, weniger in W. u. verd. SS. FeCl_3 gibt rotbraune Färbung. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. — β -Amino- β -2-oxy-3-methylphenylpropionsäure (3-Methyl- β -aminohydro-o-cumarsäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^3[\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}]^1$. Aus 3-Methylcumarin beim Kochen mit äthylalkoh. Hydroxylaminlg. Weißes Krystallpulver aus W. F. 184—185° unter Zers.; l. in SS., Alkalien u. Carbonaten, ll. in h. W. und A. — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, HCl. Weiße, krystallinische M. Zers. sich bei 130—135°; sll. in W. und A. — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ Ag. Weißer, sehr zersetzlicher Nd. — Anhydro- β -acetylamino- β -2-oxy-3-methylphenylpropionsäure (2-Acetylamino-3-methyldihydrocumarin), $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (VII.). Aus vorstehender Aminosäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weißes Krystallpulver aus W. Zers. sich bei 135—137°; unl. in Natronlauge und Säuren. — β -Benzoylamino- β -2-oxy-3-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^3$. Aus der Aminosäure und Benzoylchlorid bei Ggw. von überschüssiger Natronlauge. Weißes Krystallpulver aus verd. A. Zers. sich bei 166—169°; l. in Alkalien und Soda, unl. in SS., sll. in A., l. in Ä. und b. W. — β -Benzoylamino- β -2-benzoyloxy-3-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]^2[\text{CH}_3]^3$. Aus der Aminosäure u. Benzoylchlorid ohne überschüssige Natronlauge. Krystallpulver aus verd. A. Sintert bei 71—76°. Zers. sich bei 100°; ll. in h. A. — β -Ureido- β -2-oxy-3-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^3$. Aus der Aminosäure u. Kaliumcyanat. Farblose Krystalle aus W. oder Methylalkohol. Zers. sich bei 210—217°; l. in Alkalien, unl. in verd. SS., ll. in h. W. und A. — β -Amino- β -2-oxy-3-methylphenylpropionsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^3$. Das Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}$, entsteht aus der Aminosäure und A. mit trockenem HCl. Farblose Krystalle. Zers. sich bei 99—104°; ll. in k. W. und A., unl. in Ä.

4-(7)-Methylcumarin (VIII.). Aus m-Kresol u. Äpfelsäure mit konz. Schwefelsäure. Krystalle aus verd. A. F. 126—127°. Scheint in der Kälte nicht mit Hydroxylamin zu reagieren; liefert beim Kochen mit alkoh. Hydroxylamin β -Amino- β -2-oxy-4-methylphenylpropionsäure (4-Methyl- β -aminohydro-o-cumarsäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^4$. Weißes Krystallpulver aus W. F. 215 bis 216° unter Zers.; l. in verd. SS. und Alkalien, l. in h. W., wl. in h. A. — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, HCl. Weißes Pulver. Zers. sich bei 180—186°; sll. in W. u. A., unl. in Ä. Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. der vorstehenden Aminosäure anscheinend 2-Bz-Methylbenzisoaxazol- β -essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (IX.). Weiße Nadeln aus verd. A. F. 167—171° unter Zers.; l. in Alkalien und Soda, unl. in verd. SS. — β -Benzoylamino- β -2-oxy-4-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^4$. Aus der Aminosäure und Benzoylchlorid bei Ggw. von überschüssiger Natronlauge. Krystalle aus absol. A. F. 186—187° unter Zers.; l. in Alkalien u. Soda, unl. in verd. SS., ll. in h. A., wl. in h. W. — β -Benzoylamino- β -2-benzoyloxy-4-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NHCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]^2[\text{CH}_3]^4$. Aus der Aminosäure und Benzoylchlorid ohne überschüssige Natronlauge. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 145—148° unter Zers.; ll. in A., swl. in k. W. Die beiden vorstehenden Benzoylderivate geben mit A. und H_2SO_4 den gleichen β -Benzoylamino- β -2-oxy-4-methylphenylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^4$. Weiße Krystalle aus verd. A. Erweicht bei 150°. F. 155—159° unter Zers.; l. in Alkali. — β -Phenylureido- β -2-oxy-4-methylphenylpropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{NHCONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}]^2[\text{OH}]^2[\text{CH}_3]^4$. Aus der Aminosäure und

Phenylisocyanat. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 169—171° unter Zers.; ll. in h. A., zwl. in W., l. in Alkalien und Soda, unl. in verd. SS.

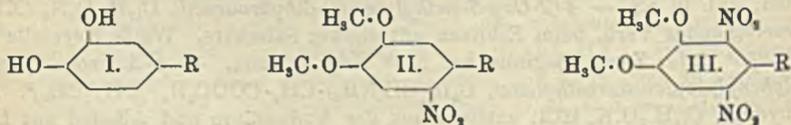
5-(6)-Methylcumarin (X.). Aus p-Homosalicylaldehyd u. Malonsäure bei Ggw. von Anilin. Kp., 190—200°. Liefert mit alkoh. Hydroxylamin anscheinend ein Hydroxylaminsalz der 5-Methyl-2-oxyzimthydroxamsäure, $C_9H_9(CH_3)(OH)CH:CH \cdot C:(NOH)OH, NH_4OH$. Sehr hygroskopische, gelbe Fällung aus A. + Ä. Zers. sich bei 80—85°; ll. in k. W. Die Lsg. gibt mit verd. SS. eine ölige Fällung, reduziert FEELLINGSche Lsg. u. gibt mit $FeCl_3$ braunviolette Färbung. — β -Amino- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäure (5-Methyl- β -aminohydro-o-cumarsäure), $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5[CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH][OH]^2[CH_3]^5$. Aus 5-Methylcumarin beim Kochen mit alkoh. Hydroxylaminslg. Weiße Nadeln aus W. F. 198—202° unter Zers.; ll. in Alkalien u. SS., wl. in k. W. oder h. A., unl. in Ä. — $C_{10}H_{13}O_3N, HCl$. Gelbliche Nadeln. Zers. sich bei 157°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — $C_{10}H_{13}O_3N, Ag$. Weißer, äußerst lichtempfindlicher Nd. Bei der Darst. der Aminosäure entsteht als Nebenprod. in geringer Menge eine Verb. $C_{10}H_{11}O_3N$ (oder $C_{10}H_9O_3N^?$), wahrscheinlich 3-Bz-Methylbenzisoxazol- β -essigsäure (XI.) (oder 2-Oxy-5-methylzimthdr-oxamsäure, XII.). Rötlichgelbe Krystalle aus Bzl. Färbt sich bei 149° dunkel. F. 155° unter Zers.; l. in Alkali, unl. in verd. SS. $FeCl_3$ gibt tiefe Rotfärbung. Reduziert FEELLINGSche Lsg. nicht. — Anhydro- β -diacetylamin- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäure, $C_{14}H_{16}O_4N$ (XIII.). Aus der Aminosäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Zersetzliche, weiße Krystalle. F. 150—152°. — β -Benzoyl-amino- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäure, $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5[CH(NHCO \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot COOH][OH]^2[CH_3]^5$. Aus der Aminosäure und Benzoylchlorid bei Ggw. von überschüssiger Natronlauge. Krystalle aus verd. A. F. 170—175° unter Zers.; ll. in h. A., swl. in k. W., l. in Alkalien, unl. in SS. — β -Benzoylamino- β -2-benzoyloxy-5-methylphenylpropionsäure, $C_{24}H_{21}O_6N = C_6H_5[CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH]^2 \cdot [OCO \cdot C_6H_5]^2[CH_3]^5$. Aus der Aminosäure und Benzoylchlorid ohne überschüssige Natronlauge. Farblose Krystalle aus absol. A. Erweicht bei 100°. F. 105—109° unter Zers.; l. in Alkalien, unl. in verd. SS., zll. in A., unl. in k. W. Beide eben beschriebenen Benzoylverbh. liefern mit A. und H_2SO_4 den gleichen β -Benzoyl-amino- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäureäthylester, $C_{19}H_{21}O_4N = C_6H_5[CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5][OH]^2[CH_3]^5$. Farblose Krystalle aus verd. A. F. 120—121°; l. in Alkalien, unl. in SS. — β -Ureido- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäure, $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5[CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)CH_2 \cdot COOH][OH]^2[CH_3]^5$. Aus der Aminosäure mit Kaliumcyanat. Krystalle aus W. F. 149° unter Zers.; ll. in h. A. und W., l. in Alkalien, unl. in SS. — 4-(2-Oxy-5-methylphenyl)-dihydroureäcil, $C_{11}H_{13}O_3N_2$ (XIV.). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit starker Salzsäure. Weiße Krystalle aus A. F. 245° unter Zers. Beginnt bei 235° sich zu zers. — β -Amino- β -2-oxy-5-methylphenylpropionsäureäthylester, $C_9H_9[CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5][OH]^2[CH_3]^5$. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{17}O_3N, HCl$, entsteht aus der Aminosäure und Alkohol mit HCl-Gas. Derbe, weiße Krystalle. Zers. sich bei 149—150°; ll. in k. W. u. w. A. unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3816—33. 6/12. [11/11.] 1913. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. W. Schorger, Über das ätherische Nadelöl der Douglastanne. Das Nadelöl des Douglastanne (Pseudotsuga toxifolia Britt.) aus den Rocky Mountains ist einer näheren Unters. unterzogen, und zwar 6 Muster mit den Daten: $d_{15} = 0,8727$ bis $0,8759$, $n_{D15} = 1,4758$ — $1,4780$, α_{D20} (im 100 mm Rohr) — $17,02^\circ$ bis — $22,17^\circ$, SZ. 0,65 bis 1,10, EZ. 11,13—24,25 gleich 3,91—8,49 (Mittel 6,1)%. Bornylacetat, AZ. 27,50 bis 51,78%, Gehalt an freiem Borneol 4,56—8,46% (Mittel 6,5%). Die Ölausbeute beträgt 0,11—0,20%. 2,5% des Öles sieden von 157,3—160°, 73,5% zwischen 160 u. 170° und 7,5% zwischen 170 und 180°. Nachgewiesen wurden in dem Öl Fur-

furol durch die Rotfärbung der wss. Lsg. mit Anilinhydrochlorid, α -Pinen (ca. 25%) durch das Nitroschlorid (F. 103°) u. das Nitropiperidin (F. 118°); β -Pinen (ca. 48%) durch die Nopinsäure (F. 126°), *i*-Limonen (Dipenten) durch das Tetrabromid, *l*-Limonen durch das Dihydrochlorid (F. 117—119°) (zusammen 6%). Das Vork. von Camphen, welches BRANDEL und SWEET (Pharmaceut. Review 26. 326; C. 1909. I. 292) in einem in Washington destillierten Öl nachgewiesen haben, konnte vom Vf. nicht erwiesen werden. Auch konnte Campher nicht isoliert werden. Ein „grünes Öl“, $d_{20} = 0,9370$ ist isoliert, aber nicht identifiziert worden. Feste Derivate dieser Fraktion konnten nicht hergestellt werden. In Essigsäureanhydrid gelöst, erhält man mit einem Tropfen H_2SO_4 eine tiefblaue Färbung, die in Grün übergeht, wird Eg. als Lösungsmittel verwendet, so tritt zuerst eine carmesinrote Färbung ein, die in 2 Stdn. in Purpurrot übergeht. Die Lsg. des Öles in Eg. gibt mit Bromdämpfen erst eine purpurne Färbung, die bald in Blau übergeht. Der Gehalt an diesem „grünen Öl“ beträgt 3%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1895 bis 1897. Dez. [26/9.] 1913. Madison, Wisconsin. Forest Products Lab.) STEINHORST.

Riko Majima und Ikuya Nakamura, Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. IV. Mitteilung: Einige Derivate des Hydrourushiois. (III. Mitteilung siehe MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2727; C. 1912. I. 1560.) Im Gegensatz zu dem Urushiol gibt das Hydrourushiol krystallisierbare Derivate, z. B. Dibenzoylhydrourushiol. Die leichte Substituierbarkeit durch ein oder zwei Atome Br scheint das Vorhandensein zweier o-ständiger Hydroxyle im Hydrourushiol zu bestätigen. Hydrourushiol dimethyläther gibt bei der Nitrierung eine Mononitroverb., die sich durch rauchende HNO_3 in eine Dinitroverb. überführen läßt. Das Verhalten des Dimethyläthers bei der Nitrierung ist dem des Dihydrosafrols (vgl. THOMS, BILTZ, Arch. der Pharm. 242. 85; C. 1904. I. 1007) sehr ähnlich; hiernach und unter der Voraussetzung, daß im Hydrourushiol eine längere Seitenkette R in m-Stellung zu dem einen und in p-Stellung zu dem anderen der beiden zueinander o-ständigen Hydroxyle sich befindet, dürften dem Hydrourushiol und seinen nitrierten Äthern die Formeln I., II. und III. zukommen. Bei der Oxydation des Hydrourushiois mittels $KMnO_4$ in Aceton entsteht die Palmitinsäure. Demnach ist die Seitenkette R nicht $C_{14}H_{29}$, wie bisher angenommen wurde, sondern $C_{15}H_{31}$. Dementsprechend sind auch die Formeln des Urushiois und seiner Derivate zu ändern. Der Vers., durch Synthese zu einem mit dem Hydrourushiol dimethyläther identischen Körper zu gelangen, hat bisher nicht zum Ziel geführt (vgl. das folgende Ref.).



Hydrourushiol, $C_{21}H_{36}O_2$. Bei der Reduktion von Urushiol in Ä. mittels H und Pt. Nadeln aus PAe., F. 58,5—59°. — Pb- $C_{21}H_{34}O_2$. Weißer Nd., der sich beim Filtrieren bläulich färbt. — Dibenzoylverb., $C_{21}H_{34}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Aus Hydrourushiol in Ä. mittels Benzoylchlorid und KOH. Nadeln aus A., F. 59—60,5°. — Bis-m-dinitrobenzoylverb., $C_{21}H_{34}[O\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. Krystalle aus A., F. 93°; ll. in Bzl., unl. in PAe. — Monobromdiacetylhydrourushiol, $C_{15}H_{31}\cdot C_6H_5Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Bei der Einw. von 1 Mol. Br auf Hydrourushiol in CS_2 und bei nachfolgendem Kochen des Reaktionsprod. mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Methylalkohol, F. 35—43°. — Dibromhydrourushiol, $C_{15}H_{31}\cdot C_6HBr_2(OH)_2$. Aus Hydrourushiol und 2 Mol. Br in CS_2 . Braunes Pulver aus PAe., F. 60—66°. — Mononitrohydrourushiol dimethyläther, $C_{15}H_{31}\cdot C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. Aus Hydrourushiol dimethyläther

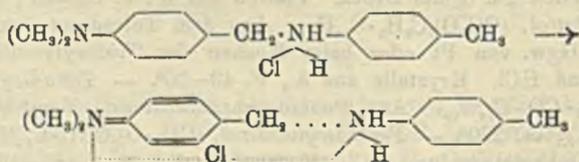
in Eg. mittels HNO_3 (D. 1,52) in Eg. auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 72—73°; ll. in w. A., w. Eg. — *Dinitrohydrourushioldimethyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$. Beim Erwärmen der Mononitroverb. mit HNO_3 (D. 1,52). Fast farblose Krystalle aus A., F. 83°; färbt sich allmählich gelb. — *Aminohydrourushioldimethyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$. Aus der Mononitroverb. in Ä. mittels Eg. u. Zinkstaub. Purpurfarbige Krystalle aus PAe., F. 65—66,5°. — $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Weiße Krystalle aus absol. A., F. 152—153°; färbt sich beim Liegen bläulichgrau. — PtCl_4 -Salz. Gelbe Prismen aus A., schm. gegen 178°. — *Acetylverb.* Krystalle aus Methylalkohol, F. 66—67°; färbt sich beim Aufbewahren bläulichpurpurn. — *Dinitromonoacetylhydrourushiol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Aus Diacetylhydrourushiol mittels eines Gemisches von HNO_3 (D. 1,52), konz. H_2SO_4 u. 50%ig. rauchender H_2SO_4 bei 50°. Fast farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 69—70,5°; färbt sich beim Liegen gelblich. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine grüne Färbung. — $\text{K}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2$. Krystalle aus A. + Bzl.; ll. in Bzl., wl. in A. — *Dinitrohydrourushiol*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$. Beim Kochen der Monoacetylverb. in A. mit konz. HCl . Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 122—122,5°; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 bläulichgrün, durch NaOH dunkelbraun gefärbt. — *Dinitroacetylhydrourushiol*. Braune Krystallkörner aus Methylalkohol, F. 72,5—73,5°. — Bei der Oxydation des Hydrourushiols in Aceton mittels einer Lsg. von KMnO_4 in Aceton + W. entsteht *Palmitinsäure* neben Oxalsäure. — Erhitzt man Hydrourushiol mit direkter Flamme oder im Rohr auf 350°, bezw. 390—400°, so wird es teilweise unter B. von Brenzcatechin zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4080—88. 29/12. [12/12.] 1913. Sendai [Japan]. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Riko Majima und Ikuya Nakamura, *Eine neue Synthese von höheren Phenolen*. Da in dem Hydrourushioldimethyläther (s. das vorhergehende Ref.) das *3,4-Dimethoxy-1-tetradecylbenzol* oder wahrscheinlicher das *3,4-Dimethoxy-1-pentadecylbenzol* vorliegen könnte, haben die Vf. diese beiden Verb. synthetisiert, sowie das *Hexadecylveratrol* dargestellt. Keine der drei Verb. war mit Hydrourushioldimethyläther identisch. — *Tridecylveratrylketon*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{27}$. Aus Myristinsäurechlorid, Veratrol und AlCl_3 neben Tridecylguajocolketon. Nadeln aus A., F. 74—75°; all. in w. A. und w. PAe. Gibt mit HNO_3 (D. 1,12) auf dem Wasserbade Veratrumsäure. — *Tridecylveratrylketonoxim*, $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}$. Nadeln aus A., F. 54—55°. — α -*Veratryltetradecylamin*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{27}$. Aus dem Orim in absol. Ä. mittels Aluminiumamalgam. — *HCl-Salz*, $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Prismatische Krystalle aus A., F. 199°. — *Phosphat*. In A. ll. — *Tetradecenylveratrol*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Bei der Dest. des α -Veratryltetradecylaminphosphats unter ca. 8 mm Druck. Platten aus A., F. 38—40°; absorbiert Br. — *Tetradecylveratrol*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$. Aus dem Tetradecenylveratrol mittels Wasserstoff in Ggw. von Pt oder beim Kochen des Tridecylveratrylketons mit Zinkamalgam und HCl . Krystalle aus A., F. 49—50°. — *Tetradecylveratrylketon*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$. Aus Pentadecansäurechlorid, Veratrol und AlCl_3 . F. 64—65°; $\text{Kp}_{0,3}$ ca. 220°. — *Pentadecylveratrol*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$. Aus dem Keton mittels Zinkamalgam und HCl . F. 50—51°; $\text{Kp}_{0,5-0,8}$ 185—195°. — *Pentadecylveratrylketon*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$. Aus Palmitinsäurechlorid, Veratrol u. AlCl_3 . F. 79—80°, $\text{Kp}_{0,5}$ ca. 230°. — *Hexadecylveratrol*, *Cetylveratrol*, $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$. Aus dem Keton mittels Zinkamalgam und HCl . F. 56—57°; $\text{Kp}_{0,5}$ 190—200°. — Zur Darst. der Pentadecansäure wird der Myristinsäuremethyläther nach BONVEAULT und BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1677; C. 1903. II. 418) zu Tetradecylalkohol reduziert, und dieser nach bekanntem Verf. in das Nitril der gewünschten Säure übergeführt. — *Tetradecyljodid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{J}$. Aus dem Tetradecylalkohol, J und rotem P bei 170°. Schwach gelbliche Fl., $\text{Kp}_{17,5}$ 192 bis

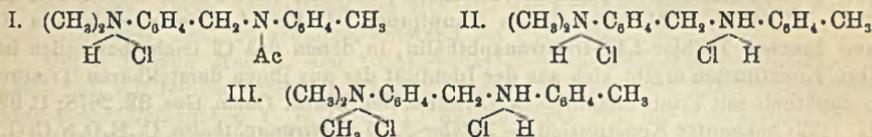
195°. — *Tetradecylycyanid*, $C_{14}H_{29}\cdot CN$. Aus dem Jodid und KCN in absol. A. im Rohr bei 100–125°. Krystalle aus Methylalkohol, F. 23°; Kp.₂₃ 181–185°; D.²⁰ 0,8137. — *Pentadecansäure*, $C_{15}H_{31}O_2$. Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. HCl im Rohr auf 150°. F. 52°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4089–95. 29/12. [12/12.] 1913. Sendai [Japan]. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. v. Braun und O. Kruber, *Verwandlungsprozeß von Aminobenzylanilinen in Diphenylmethanbasen — ein Beispiel zur Zersplitterung der chemischen Valenz*. p-Aminobenzylanilin und seine Derivate geben mit aromatischen Aminen in saurer Lsg. p,p-Diaminodiphenylmethan und dessen Abkömmlinge. Die Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2155; C. 1908. II. 702) haben früher die Rk. in der Weise erklärt, daß die Aminobenzylamine intermediär unter Aufnahme von W. Aminobenzylalkohole geben, die dann weiter mit den Aminen unter B. der Diphenylmethanderivate reagieren. Diese Auffassung ist nicht richtig, da sich bei den Unterss. über Aminobenzylalkohole gezeigt hat, daß die tertiären Aminobenzylalkohole mit Basen in saurer Lsg. keine Diphenylmethanderivate liefern. Eine erneute Unters. der eingangs erwähnten Rkk. hat ergeben, daß die Säurekonzentration einen großen Einfluß auf ihren Verlauf ausübt; bei einem großen Überschuß von S. bleibt die Rk. ganz aus; bei Anwendung einer geringeren Menge S. tritt sie partiell ein; sie verläuft quantitativ mit nur 3 Mol. einer einbasischen S. : 1 Mol. zur Lsg. des aromatischen Monoamins u. 2 Mol. zur Lsg. der aminobenzylhaltigen Komponente. Eine solche Lsg. z. B. des Dichlorhydrates eines Aminobenzylanilins zeigt nun folgende Farbenercheinungen: während sie in der Kälte farblos ist, nimmt sie bei Zusatz einer geringen Menge Alkali oder beim Erwärmen (indem die Fl. deutlich sauer wird), ohne sich zu trüben eine rotgelbe Farbe an; diese verblaßt bei Zusatz von mehr S. und verschwindet bei einem großen Säureüberschuß. Aminobenzylaniline mit m-ständigen Aminogruppen geben weder die Diphenylmethanrk., noch die Farbenercheinungen. Die Vf. ziehen hieraus den Schluß, daß sich bei p-aminobenzylierten Arylaminen nur die in Lsg. befindlichen, säurärmeren Moleküle an der Diphenylmethanrk. beteiligen, daß also der Verlust eines Teiles der Säure schwächend auf die zentrale Bindung zwischen CH_2 u. NH (bezw. $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2$ und $NH\cdot C_6H_5$ etc.) wirken muß. Ferner ergibt sich, daß die bei der Abtrennung eines Teiles der S. erfolgende Änderung in den Bindungsverhältnissen die p-ständigen NH_2 -Gruppen in Mitleidenschaft zieht und zur B. eines chinoidartigen Komplexes führt. Da ein vollständiger Zerfall des Moleküls nicht eintritt, so läßt sich der Vorgang als ein der völligen Trennung vorhergehender Zustand etwa durch folgende Formulierung:



andeuten. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß die Chlorhydrate von Acidylverb. des p-Dimethylaminobenzyltoluidins (I) in Gegensatz zu dem Dichlorhydrat (II) zur Reaktion mit aromatischen Aminen sich nicht eignen, und daß das dem Dichlorhydrat (II) entsprechende Chlormethylchlorhydrat (III) trotz der beim Erwärmen stattfindenden Abspaltung von HCl dabei keine Farbenrk. zeigt u. mit aromatischen Aminen nicht in Rk. tritt. — Für die B. von Aminoazoverbb. aus Diazoaminoverbb. kann eine analoge Erklärung gegeben werden. (Näheres vgl. im Original.)

Als Ausgangsmaterial für die Verss. werden das *p*-Dimethylaminobenzyltoluidin, das *p*-Diäthylaminobenzyltoluidin und das *m*-Aminobenzylanilin (F. 63°) benutzt. Letztere Verb. läßt sich unter Vereinfachung der von PURGOTTI u. MONTI (Gazz. chim. ital. 30. II. 328; C. 1900. II. 960) angegebenen Verf. darstellen, wenn man *m*-Nitrobenzylchlorid mit Anilin in A. umsetzt, das überschüssige Anilin nach dem Alkalischemachen mit Wasserdampf abdestilliert und das *m*-Nitrobenzylanilin mittels SnCl_2 reduziert. Das *m*-Aminobenzylanilin setzt sich mit Dimethylanilin in Ggw.



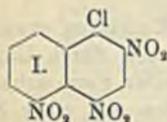
von HCl nicht um; auch zeigt sein HCl-Salz nicht die in der Einleitung erwähnte Farbenrk. — *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthylaminobenzyltoluidin werden durch Umkristallisieren aus A. bei Fernhaltung von sauren Dämpfen in weißer Form erhalten. Sie färben sich in Ggw. von Säuredämpfen oder beim Betupfen mit einer Spur wss. SS. oberflächlich tiefgelb; die Farbe geht auf Zusatz von mehr S. verloren. — *Dichlorhydrat des p*-Dimethylaminobenzyltoluidins. Nadeln, F. 186—187°; beginnt beim Erwärmen auf 100° sich unter Entw. von HCl an der Oberfläche rotgelb zu färben. Der Rückstand schm. dann je nach der Dauer des Erhitzens 10—25° tiefer als das reine Dichlorhydrat, löst sich in W. mit rotgelber Farbe und wird durch konz. HCl in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Schneller tritt die Farbe beim Erwärmen der wss. Lsg. auf.

Acidylderivate des Dimethylaminobenzyltoluidins. Durch Einführung von Resten der Fettsäuren und der meisten aromatischen SS. erhält man zähfl., nicht kristallisierende Acidylderivate. — β -Naphthalinsulfosäureverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Nadeln aus A., F. 137°. — *HCl-Salz*, F. 116°; ll. in A., wl. in W. — *Dimethylaminobenzylcyanoluidin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus der Base u. Bromcyan neben dem unten beschriebenen Dicyanprod. Kristalle aus A., F. 135°; unl. in W., wl. in Alkohol. — *HCl-Salz*, $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}$. Blättchen, F. 165°. — *Pt-Salz*. Schm. zwischen 116° u. 118°; kaum l. in W. — *Verb.* $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus der Monocyanverb. mittels Bromcyan. F. 140°; wl. in A. — *Verb.* $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Beim Erwärmen der Monocyanverb. mit HCl auf dem Wasserbade. Kristalle aus A., F. 178—179°. Wird beim Erwärmen mit verd. SS. teilweise unter B. von Dimethylaminobenzyltoluidin verseift. — $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt}$. Hellgefärbte Flocken, F. 169°. — *p*-Nitrobenzoylderivat des Dimethylaminobenzyltoluidins, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_8$. Tiefrote, spießige Kristalle, F. 144°; zl. in h. A., wird beim Erwärmen mit verd. Säuren in geringem Grade unter B. von Nitrobenzoesäure gespalten. — *HCl-Salz*. F. 65—66° (Zers.). — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_8\text{Cl}_6\text{Pt}$. F. 153—154°.

Jodmethylat des Dimethylaminobenzylcyanoluidins, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Schm. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 95° und 100°; zwl. in A. — *Jodmethylat des p*-Nitrobenzoylderivats des Dimethylaminobenzyltoluidins, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. F. 120—121°. — *Jodmethylat des Benzoylderivats des Dimethylaminobenzyltoluidins*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. F. 150—151°. — *Jodmethylat des Acetylderivats des Dimethylaminobenzyltoluidins*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Blättchen aus A., F. 162°; wl. in k. A. — *Chlormethylat der Acetylverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{Cl}$. F. 188°; sl. in A. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pt}$. Gelb, F. 210° (Zers.), unl. in W. — *Chlormethylatchlorhydrat des Dimethylaminobenzyltoluidins* (III). Beim Eindampfen des Chlormethylats der Acetylverb. des Dimethylaminobenzyltoluidins mit HCl. Weißes

Pulver, F. 177°; wl. in A., zerfließt an der Luft. Die wss. Lösung ist farblos und wird weder durch Alkalien, noch durch Erwärmen verändert. — *Pt.-Salz*, $C_{17}H_4N_2Cl_6Pt$. F. 199°; wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3952—65. 29/12. [26/11.] 1913. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Max Rindl, *Nitrierung des 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalins*. Beim Nitrieren von 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (ULLMANN, BRUCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3932; C. 1909. I. 24) entsteht als Hauptprod. 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin (I.) und daneben 1-Chlor-2,4,8-trinitronaphthalin, in denen das Cl leicht beweglich ist. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Identität der aus ihnen darstellbaren Trinitro- α -naphthole mit Trinitronaphtholen (GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2878; C. 99. II. 1122) bekannter Konstitution. — *1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin*, $C_{10}H_4O_6N_3Cl$ (I.),



aus 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin bei langsamem Eintragen in ca. 3 Tle. HNO_3 (D. 1,52) unter Kühlung; nach mehreren Tagen kristallisiert zunächst die reine Verb., dann ein Gemisch der Isomeren, das durch fraktionierte Kristallisation aus Eg. zerlegt wird; gelbliche Nadeln aus Eg., F. 143—144°, unl. in Pae., wl. in A., ll. in Bzl., Eg. — *1-Chlor-2,4,8-trinitronaphthalin*, $C_{10}H_4O_6N_3Cl$, Krystalle aus Eg., F. 118—126°, war nicht rein. — *2,4,5-Trinitro- α -naphthol*, $C_{10}H_5O_6N_3$, aus 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit 2 Mol. NaOH in $\frac{1}{10}$ -n. Lsg., gelbe Blättchen aus Eg., F. 186° (korr. 190°); wird durch p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin wieder in 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin zurückverwandelt. — Erhitzt man 10 g 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin in 40 g Nitrobenzol mit 10 g Cu-Pulver 15 Min. und zieht das Prod. mit Bzl. aus, so erhält man *1,3,8-Trinitronaphthalin*, $C_{10}H_5O_6N_3$, Krystalle aus Eg., F. 212—213° (korr. 218—219°); das erwartete Hexanitrodinaphthyl konnte aus dem unl. schwarzen Rückstand nicht isoliert werden.

2,4,5-Trinitro- α -naphthylamin, $C_{10}H_5O_6N_4$, aus 1,5 g 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin in 50 ccm sd. Amylalkohol bei 2-stünd. Einleiten von NH_3 , mkr., gelbe Prismen aus Eg., F. 305° (nach vorherigem Schwarzwerden), unl. in A., Toluol, Pae., wl. in Eg., l. in Aceton. — *2,4,5-Trinitro- α -phenylnaphthylamin*, $C_{10}H_{10}O_6N_4$, aus 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin in wenig Bzl. und 2 Mol. Anilin, Tafeln aus Eg., F. 218,5°, unl. in Ä., A., Pae., zl. in Bzl., Eg. — *2,4,5-Trinitro- α -naphthyläthylamin*, $C_{12}H_{10}O_6N_4$, aus 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin beim Kochen mit 3 Mol. 33%ig. alkoh. Äthylamin in 15 Min., Krystalle aus A., F. 157—159°, swl. in Ä., ll. in Eg. — *2,4,5-Trinitro- α -naphthyl dimethylamin*, $C_{12}H_{10}O_6N_4$, orange Blättchen aus Eg., F. 194,5—195,5°. — *2,4,5-Trinitro- α -naphthylmethyläther*, $C_{11}H_7O_7N_3$, aus 2 g 1-Chlor-2,4,5-trinitronaphthalin in 75 ccm sd. Methylalkohol beim Eintropfen von 0,36 g Natriummethylat in 25 ccm Methylalkohol, gelbe Krystalle aus Eg., F. 150,5—151,5°. — *2,4,8-Trinitro- α -naphthol*, aus 1-Chlor-2,4,8-trinitronaphthalin und wss. NaOH, kann mittels p-Toluolsulfochlorid u. Diäthylanilin wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht wieder in die Cl-Verb. zurückverwandelt werden. — *2,4,2',4'-Tetranitro- α,α -dinaphthyl*, $C_{20}H_{10}O_8N_4$, aus 5 g 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin in 10 ccm Nitrobenzol beim Erhitzen mit 5 g Cu-Pulver in 30 Min., gelbe Nadeln aus Pyridin + A., bei 350° noch unverändert, wl. in Bzl., Eg., l. in Nitrobenzol, Pyridin; außerdem entsteht das in Ä. l. *1,3-Dinitronaphthalin*. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1911—17. November 1913. Bloemfontein. Südafrika. GREY Univ. College.) FRANZ.

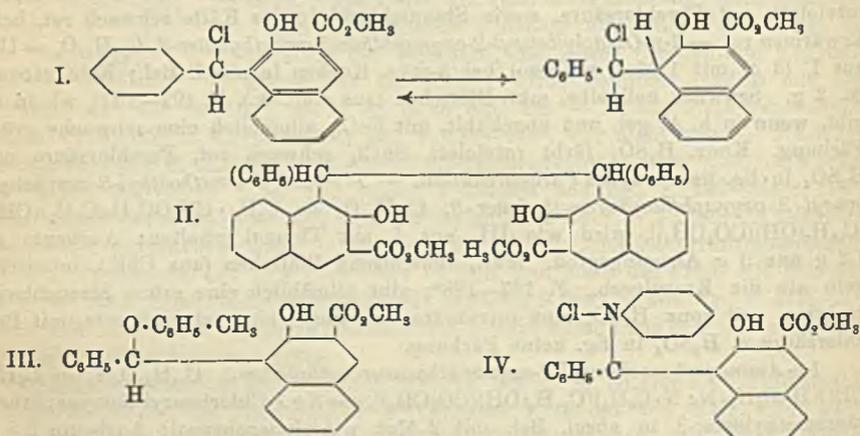
Leo Roslav, *Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes des 2,3-Oxynaphthoesäuremethyl esters mit Benzaldehyd*. Vf. hat auf Veranlassung von GOLDSCHMIEDT die Umsetzungen des aus Benzaldehyd, 2 Oxynaphthoesäuremethyl ester-3 und HCl

entstehenden, sehr reaktionsfähigen *1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3* = I. (vgl. FRIEDL, Monatshefte f. Chemie 31. 917; C. 1910. II. 1920) mit Aminen und Phenolen untersucht. Amine reagieren unter Austausch des Halogens schon in der Kälte glatt, wahrscheinlich weil die bei der Rk. frei werdende HCl durch ein 2. Mol. des Amins gebunden wird; eine Ausnahme macht nur Harnstoff, welcher infolge seiner Schwerlöslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel sehr träge reagiert. Mit Phenolen erfolgt die Umsetzung des Cl nicht so leicht wie mit Aminen. — Bei Verss., durch Abspaltung von HCl aus der Ketoform von I. mittels Pyridin eine o-chinoide Verb. zu erhalten, entstand ein Pyridiniumsalz.

Durch 10-stdg. Kochen von *1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3* in absol. Bzl. mit feinem Natriumdraht erhält man α,β -Diphenyl- α,β -di-*2-oxynaphthoesäure-3-methylesteräthan*, $C_{28}H_{30}O_6$ = II.; Reinausbeute 13% des Ausgangsmaterials; kaum gelbliche, mkr. Prismen (aus Bzl.), F. 227°; gibt keine Eisenchloridreaktion und mit einer 10%ig. Lsg. von H_2SO_4 in Eg. keine Färbung, wird mit konz. H_2SO_4 rotviolett, mit Perchlorsäure, sowie Stannichlorid in der Kälte schwach rot, beim Erwärmen rot. — *1-p-Oxytolylbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{22}O_4$ = III., aus I. (3 g) mit 1 Mol. p-Kresol bei 3-stdg. Kochen in absol. Bzl.; Reinausbeute ca. 2 g. Schwach hellgelbe, mkr. Blättchen (aus Chlf.-A.), F. 192—193°, wl. in A., gibt, wenn in h. A. gel. und abgekühlt, mit $FeCl_3$ allmählich eine schwache grüne Färbung. Konz. H_2SO_4 färbt rotviolett, $SnCl_4$ schwach rot, Perchlorsäure und H_2SO_4 in Eg. geben keine Farbenreaktion. — *1-(1-Methyl-4-methoxythyl-3-oxyphehyl-)benzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{29}H_{30}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH[OC_6H_3(C_2H_5)(CH_3)] [C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)]$, wird wie III. aus I. mit Thymol erhalten; Ausbeute ca. 1,2 g aus 3 g Ausgangsprod. Mkr., rhombische Blättchen (aus Chlf.), intensiver gelb als die Kresylverb., F. 187—188°; gibt allmählich eine grüne Eisenchloridreaktion, mit konz. H_2SO_4 eine rotviolette, mit $SnCl_4$ eine schwach rote, mit Perchlorsäure u. H_2SO_4 in Eg. keine Färbung.

1-p-Aminoazobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{28}H_{30}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5) [C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)]$, aus 3 g *1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3* in absol. Bzl. mit 2 Mol. p-Aminoazobenzol; Ausbeute 2,5 g. Orangegelbe Nadelchen (aus Chlf.-A.), ll. in Aceton, l. in Bzl., swl. in A., wl. in den übrigen Lösungsmitteln außer Chlf.; gibt in A. mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion, färbt sich mit konz. H_2SO_4 blutrot, mit H_2SO_4 in Eg., sowie mit Perchlorsäure in Stannichlorid rot. — *1-Carbamidobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{29}H_{30}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) [C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)]$, aus I. mit 2 Mol. Harnstoff in sd. Aceton (5—6 Stdn); sehr schwach gelbe, kleine, nadelförmige Prismen (aus Aceton), F. 194—195°, swl. in Aceton, unl. in den übrigen Mitteln, gibt eine sofort eintretende, grüne Eisenchloridreaktion, färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotviolett, mit $HClO_4$ und $SnCl_4$ rot, mit H_2SO_4 in Eg. nicht. Bei Verss., die Verb. mit sd. verd. HCl oder KOH zu dem entsprechenden Amin abzubauen, zerfiel das Mol. des Kondensationsprod. in seine Bestandteile. — Benzylamin setzt sich mit I. schon in der Kälte um; zur Vervollständigung der Rk. erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. — *1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{28}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) [C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)]$, gelbe, achteckige Platten (aus A.), F. 105—106°, swl. in CH_3OH , ll. in anderen Mitteln. Gibt mit $FeCl_3$ eine violettstichig tintenschwarze, mit konz. H_2SO_4 eine schwach rötliche, beim Erhitzen rote Färbung; die übrigen Reagenzien üben keine Wrkg. aus. Bei der Methoxylbest. erhält man erst auf Zusatz von Phenol (WEISHUT, Monatshefte f. Chemie 33. 822; C. 1913. I. 963) richtige Werte. Die absol. äth. Lsg. gibt beim Einleiten von HCl das Chlorhydrat $C_{26}H_{28}O_4N \cdot HCl$; weißes Pulver, u. Mk. strahlig krystallinische Knollen, F. 172° unter Zers. — Ebenso leicht und in analoger Weise wie die Benzylaminverb. entsteht der *1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*,

$C_{24}H_{26}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10})[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$; grünlichgelbe Krystalle (aus verd. A.), F. 145—146°; die Lsgg. fluorescieren grün. Konz. H_2SO_4 färbt in der Kälte nicht, die beim Erhitzen auftretende Rotfärbung verblaßt wieder. Mit $FeCl_3$ tritt allmählich eine dunkelviolette Färbung ein, Perchlorsäure und Stannichlorid verursachen keine Farbenänderung. Die Lsg. in absol. Chlf. gibt mit HCl -Gas das Chlorhydrat $C_{24}H_{26}O_3N \cdot HCl$; farblos, u. Mk. undeutliche Krystalle oder strahlige Knollen, F. 174—75° unter Zers.; an der Luft ziemlich unbeständig. — Auch mit Phenylhydrazin reagiert 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 glatt und rasch. — 1-Phenylhydrazinobenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{25}H_{29}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, citronengelbe, harte Spieße (aus Chlf.-A.), F. 188°; ll. in Bzl., Aceton und Chlf., wl. in A. und Ä. Gibt mit $FeCl_3$ eine allmählich auftretende und intensiver werdende, grüne Färbung; mit konz. H_2SO_4 entsteht eine gelbbraune, mit H_2SO_4 in Eg. eine grüne, mit Perchlorsäure eine smaragdgrüne, mit $SnCl_4$ keine Färbung.



Mit der in A. suspendierten Mononatriumverb. des Malonsäurediäthylesters liefert Verb. I. in Bzl. bei $\frac{1}{4}$ -stdg., gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad 1-Malonsäurediäthylesterbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $C_{26}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2][C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$; lange, gelbe Prismen (aus Lg.), F. 130—131°, gibt mit $FeCl_3$ erst nach einiger Zeit eine immer intensiver werdende Grünfärbung, mit konz. H_2SO_4 , Perchlorsäure, $SnCl_4$ keine Farbenänderung. — Wird die Pyridinlg. des 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylesters-3 einige Zeit gekocht, so spaltet er sich in seine Komponenten; dagegen fällt Pyridin aus der benzolischen Lsg. der Verb. das 1-Benzyl-2-oxynaphthoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid, $C_{24}H_{26}O_3NCl = IV.$; gelb, amorph, zers. sich bei 162—163°, zll. in k. W. mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen unter Zers. und Ausscheidung einer gelben Verb. intensiver wird. Eisenchlorid gibt eine grüne, bald dunkler werdende Färbung, konz. H_2SO_4 färbt schwach rot, die übrigen Agenzien wirken nicht. Mit Silberoxyd in k. W. liefert die Verb. nicht die entsprechende Base, sondern unter Spaltung den 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, der auch, langsamer, mit W. allein entsteht. Wss. Alkalien zers. unter B. der gleichen Hydroxyverb. und kleiner Mengen von α, β -Diphenyl- α, β -di-2-oxynaphthoesäuremethylester-3-äthan. — Mit Chinolin gibt Verb. I. bei 1-täg. Kochen in Bzl. 1-Benzyl-2-oxynaphthoesäure-3-methylesterchinolinchlorid; schwach gelb, klebrig, ll. in W.; spaltet sich in wss. Lsg. mit Ag_2O in Alkalien in gleicher Weise wie das Pyridiniumsalz und gibt auch dieselben Farbenreaktionen.

Verss., durch Umsetzung mit KJ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$ Jod oder Cyan an Stelle des Cl in den 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 einzuführen, waren ohne Erfolg; ferner gelang es nicht, die Reaktionsprodd. mit Resorcin, Phthalimdkalium und Menthol rein zu isolieren. — Mit 2 Mol. Benzaldehyd ist 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 nicht kondensierbar. — Mit Stannichlorid gibt Verb. I. eine violette, mit Perchlorsäure, sowie mit Silbersulfat in benzolischer Lsg. eine rote Färbung. Der Austausch des Cl gegen OH gelingt am besten, wenn man die h. Lsg. in Aceton mit mehr als 1 Mol. H_2O versetzt; Ausbeute von Hydroxyverb. über 95% der Theorie. — Die Hydroxyverb. wandelt sich beim Einleiten von HCl in die benzolische Lsg. fast quantitativ wieder in Verb. I. um. — Bei Verss. zur Verseifung des 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphthoesäuremethylesters-3 durch HCl oder KOH erfolgte Spaltung in Aldehyd und Oxynaphthoesäure. Auch Oxydation zu dem entsprechenden Keton erwies sich als undurchführbar; KMnO_4 in Aceton bewirkt Zers. (Monatshefte f. Chemie 34. 1503—18. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Marius Rebek, Über die Kondensation von *p*-Toluylaldehyd mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester. *p*-Toluylaldehyd kondensiert sich mit 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester u. Halogenwasserstoffen ganz analog wie Benzaldehyd (vgl. vorstehendes Ref.). Die entstehenden Verbb. I., sowie deren Derivate, mit Ausnahme der Acetoxyverbb., reagieren tautomer, und zwar sind, wie aus der gelben Farbe und der Eisenchloridreaktion hervorgeht, beide Formen zugleich vorhanden. — Die Chlorverbindung I. zeigt gegenüber der aus Benzaldehyd entstehenden eine nur wenig größere Labilität des Halogens, wird aber in dieser Hinsicht von der Bromverb. I. bedeutend übertröffen. Im übrigen liegen die Verhältnisse durchaus ähnlich; auch hier gelang es, das Halogen gegen Hydroxyl-, Alkohol- u. Phenolreste, wie auch gegen Amine und Imide auszutauschen. Die Amine treten quantitativ und fast momentan in Rk., während bei Alkoholen u. Phenolen infolge der Nichtbindung des ausgeschiedenen Halogenwasserstoffs die Einwirkungszeit viel länger bemessen werden muß. W. setzt sich in Acetonlsg. schon in der Kälte mit dem Halogen des Kondensationsprod. zum entsprechenden Carbinol um. Von den Alkoholen erwies sich als der aktivste der Methylalkohol. — Für die Methoxylbestat. erwies sich sowohl bei den Muttersubstanzen, als auch den Derivaten ein Zusatz von Phenol als notwendig für die quantitative Abspaltung von CH_3J .

2,3-Oxynaphthoesäuremethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus der S. mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ in guter Ausbeute; rotbraune, rhombische (v. LANG) Oktaeder. — Nach derselben Methode erhält man den Äthylester; monokline (v. LANG) Prismen, F. 80—81°. — Zur Darst. von 1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl} = \text{I}$., leitet man in eine Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester in ca. 3 Mol. *p*-Toluylaldehyd ca. $1\frac{1}{4}$ Stde. unter guter Kühlung mit Kältemischung trockenen HCl ein; hellgelbe, mkr., langgestreckte, flache Tafeln (aus Lg.), F. 143—145°. Die intensiv blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 (in der Durchsicht rotviolett) entfärbt sich beim Verd. unter Abscheidung eines weißlichen Nd. und färbt sich mit etwas HNO_3 smaragdgrün. Eine 10%ige Lsg. von H_2SO_4 in Eg. färbt in der Kälte nicht, in der Wärme rotgelb fluorescierend; Perchlorsäure färbt violett, SnCl_4 schwach blau, FeCl_3 grün. — Ganz analog, aber noch rascher wie die Chlorverb. erhält man in guter Ausbeute den 1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br} = \text{I}$.; flache, langgestreckte, gelbliche Blättchen (aus Bzl.), F. 157—159°, gut l. in Bzl., Aceton u. A., weniger in Ä. und h. Lg., fast unl. in PAe. u. W. Gibt mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3 dieselben Rkk. wie das Chlorkondensationsprod.; H_2SO_4 in Eg. färbt in der Kälte nicht, beim Erwärmen rosa, nach dem Erkalten gelb, beim Wiedererwärmen gelbrot fluorescierend; Perchlorsäure färbt violett, SnCl_4 schwach

blauviolett, die Eisenchloridreaktion ist grün und schwächer als bei der Chlorverb. — Die Bromverbindung entsteht auch aus molaren Mengen Aldehyd und Ester in trockener äther. Lsg., auch in Lg., mit HBr sehr glatt und fast quantitativ. Versuche, auf dieselbe Art mit HCl zur Chlorverb. zu gelangen, führten nicht zum Ziel; nach mehrtägigem Stehen krystallisierte eine Verb. von der Zusammensetzung eines *1-p-Xylyliden-bis-2-oxynaphthoesäuremethylesters-3* (*Bis-2-oxy-3-carbonmethoxy-naphthyl-p-tolylmethan*), $C_{32}H_{28}O_8$ = II., aus, wahrscheinlich durch Einw. von primär gebildetem Chlorkondensationsprod. auf die saure Methylengruppe des unkondensierten Esters entstanden. Prismen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Chlf. (aus Chlf.-A.), F. 218—222° unter Dunkelfärbung, sehr von der Art des Erhitzens abhängig; ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 u. Toluol, wl. in A., Ä. u. PAe. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine blauviolette, auf Zusatz von etwas HNO_3 in Rot umschlagende Färbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht. H_2SO_4 färbt in der Kälte nicht, beim Erwärmen orangerot, beim Erkalten gelb, beim Erhitzen wieder orange; Perchlorsäure färbt erst beim Erwärmen violett, $SnCl_4$ nach einiger Zeit schwach bläulich. Die Eisenchloridreaktion tritt infolge der geringen Löslichkeit mit A. nicht ein, bald aber auf Zusatz von Aceton.

Mit W. liefern die Halogenverb. I. je nach den Versuchsbedingungen entweder das entsprechende sek. Carbinol, oder den aus 2 Mol. derselben durch Austritt von W. entstehenden Äther, oder beide nebeneinander. Das Carbinol geht sehr leicht in den Äther über, so daß schon die bei seiner B. freiwerdende geringe Menge HCl zu einer partiellen Umwandlung genügt. Mit Alkoholen reagiert das Carbinol in Ggw. von HCl unter B. der entsprechenden gemischten Äther. — *1-Oxy-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{30}H_{18}O_4$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OH) \cdot [C_{10}H_7(OH)(CO_2CH_3)]$, wird am besten aus dem Bromprodukt I. in alkoholfreiem Aceton mit W. in der Kälte in fast momentan verlaufender Rk. gewonnen; gelbliche, mkr. rhombische Blättchen (aus Aceton), F. 155—158°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., zwl. in A. Gibt mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3 dieselben Rkk. wie das Chlorkondensationsprod.; H_2SO_4 in Eg. gibt erst beim Erwärmen eine Rosafärbung, die in der Kälte verschwindet, in der Wärme wieder auftritt; Perchlorsäure färbt violett, $SnCl_4$ rotviolett, $FeCl_3$ grün. — Die Darst. von *1-p-Xylyliden-2-oxynaphthoesäure-3-methylesteräther*, $C_{40}H_{37}O_7$ = III., erfolgt am einfachsten durch 4-stündiges Kochen der Halogenkondensationsprod. mit mäßig konz. HCl; gelbe, mkr. Blättchen, häufig mit abgerundeten Ecken (aus Bzl.), F. 216,5—219°, swl. in A. u. Ä., besser in Chlf. u. Bzl., durch A. u. PAe. fällbar. Entsteht auch, wenn man das Carbinol einige Zeit auf ca. 160—200° erhitzt. Die blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit konz. HNO_3 smaragdgrün; H_2SO_4 in Eg. gibt dieselben Färbungen wie mit dem Carbinol; Perchlorsäure gibt eine violette, $SnCl_4$ eine rotviolette, $FeCl_3$ erst nach Zusatz von etwas Aceton zum A. eine grünliche Färbung.

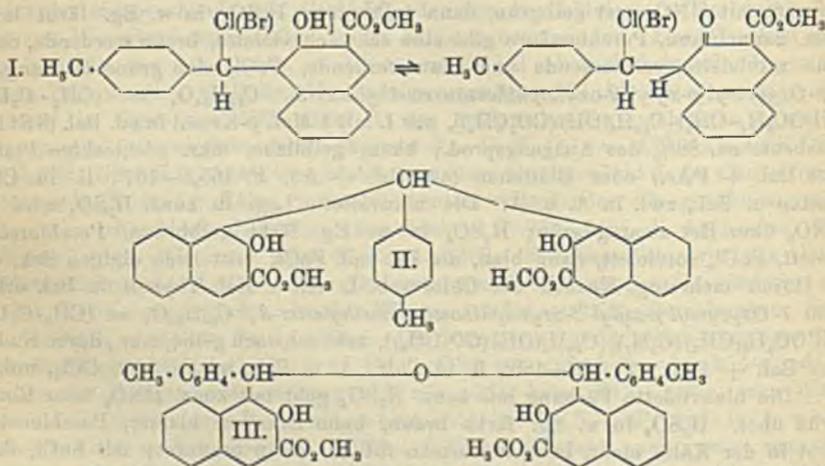
Die Umsetzungsgeschwindigkeit der Bromverb. I. in Bzl. mit H_2O bei Zimmer-temp. ist ca. 5—6-mal größer als die der entsprechenden Chlorverb. — *1-Acetoxy-p-xylyl-2-acetoxy-naphthoesäuremethylester-3* = $(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot [C_{10}H_7(OCOCH_3)(CO_2CH_3)]$, aus dem Chlorkondensationsprod. I. in sd. Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (2 Stdn.); weiß, amorph, schm. unscharf, sl. in Bzl. u. A., fast unl. in W. u. PAe. Gibt mit H_2SO_4 u. HNO_3 dieselben Rkk. wie das Chlorprodukt; H_2SO_4 in Eg. färbt in der Wärme weinrot, beim Erkalten gelb mit grüngelber Fluorescenz, beim Erwärmen wieder weinrot. Perchlorsäure gibt violette, $SnCl_4$ tief blaurote, $FeCl_3$ keine Färbung. — *1-Methoxy-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{31}H_{30}O_4$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OCH_3) \cdot [C_{10}H_7(OH)(CO_2CH_3)]$, aus den Halogenverb. I. mit sd. CH_3OH in Bzl. oder ohne Lösungsmittel; mkr., derbe, schiefe Prismen (aus Bzl. u. CH_3OH), F. 178°, ll. in Bzl., Toluol u. Chlf., wl. in CH_3OH u. Ä. Gibt mit H_2SO_4 und HNO_3 dieselbe Rk. wie die Chlorverb.; die rosarote

Färbung mit H_2SO_4 in w. Eg. wird beim Erkalten fast farblos, beim Wiedererwärmen rosa mit schwacher Fluorescenz. Perchlorsäure löst unter Violettfärbung, $SnCl_4$ färbt dunkel, die Eisenchloridreaktion ist grün. — *1-Äthoxy-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OC_2H_5)(CO_2CH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus Chlorverb. I. in sd. Bzl. mit 2 Mol. absol. A. (9 Stdn.), besser durch direktes Kochen mit A.; mkr., derbe Prismen (aus A.), F. 95,5—97,5°, sl. in Aceton, Chlf. u. Bzl., weniger in A., PAe. u. Ä. Färbt sich in $SnCl_4$ blau, gibt sonst die gleichen Farbenrk. wie die Methoxyverb.

$3/4$ -stdg. Kochen der Chlorverb. I. mit 2 Mol. Propylalkohol in Bzl. führt analog zur B. von *1-Oxypropyl-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OC_3H_7)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$; gelbliche, mkr. Prismen (aus Ä.), F. 105,5—108,5°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. Aceton, weniger in A., wl. in PAe. Mit $SnCl_4$ wird die Fl. violett, die Substanz dunkler; sonst sind die Rkk. die gleichen wie bei der Methoxyverb. — *1-Oxyphenyl-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OC_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus Chlorverb. I. mit genau der berechneten Menge Phenol in sd. Bzl. (11 Stdn.); ganz schwach gelbliche, mkr. Prismen (aus Bzl. u. Lg.), F. 175—176°, ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton, swl. in W. u. PAe. Konz. H_2SO_4 färbt rot bis braunrot, beim Erhitzen grünbraun fluoreszierend, mit HNO_3 erst gelbgrün, dann gelbbraun; H_2SO_4 in w. Eg. färbt leicht rosa, dann braun, Perchlorsäure gibt eine schwach violette, braun werdende, $SnCl_4$ eine rotviolette, verblässende und blau werdende, $FeCl_3$ eine grüne Färbung. — *1-p-Oxykresyl-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{27}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OC_6H_4 \cdot CH_3)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus I. mit 1 Mol. p-Kresol in sd. Bzl. (8 Stdn.); Ausbeute ca. 88% des Ausgangsprod.; kaum gelbliche, mkr. rechteckige Platten (aus Bzl. + PAe.) oder Blättchen (aus Bzl. + A.), F. 165,5—167°, ll. in Chlf., Aceton u. Bzl., swl. in A. u. Ä. Die blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit HNO_3 über Rot smaragdgrün; H_2SO_4 in w. Eg. färbt gelbbraun, Perchlorsäure violett, $SnCl_4$ rotviolett, dann blau, die Rk. mit $FeCl_3$ tritt nach einigen Sek. ein. — Durch mehrstdg. Kochen der Chlorverb. I. mit 1 Mol. Thymol in Bzl. erhält man *1-Oxycymyl-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{30}H_{30}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(OC_6H_3(CH_3)(C_2H_7))[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$; sehr schwach gelbe, mkr., derbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 188—189°, ll. in Chlf., Ä. u. Bzl., wl. in A. u. CCl₄, unl. in W. Die blauviolette Färbung mit konz. H_2SO_4 geht mit konz. HNO_3 über Rot in Grün über. H_2SO_4 in w. Eg. färbt braun, beim Erkalten blasser, Perchlorsäure färbt in der Kälte nicht, beim Erwärmen rötlich, dann braunrot; mit $SnCl_4$ färbt sich die Substanz grünblau, die Fl. schwach gelb, dann grünlich. Die Eisenchloridreaktion tritt nach einigen Sek. ein.

Die aus den Halogenverbb. I. mit 2 Mol. des betreffenden Amins in glatter Rk. erhaltlichen Aminosubstitutionsprodd. sind sämtlich gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel empfindlich. — Mit Anilin entsteht *1-Anilino-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{20}O_3N = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$; sehr hellgelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 210—211,5°, sl. in Chlf., ll. in Bzl., fast unl. in A., Ä., Essigester, Lg. Die allmählich intensiver blauviolette Färbung mit konz. H_2SO_4 geht mit HNO_3 in ein beständiges Smaragdgrün über; H_2SO_4 in w. Eg. gibt Rosafärbung, die beim Erkalten verschwindet, beim Erwärmen unter Fluorescenz wieder erscheint. Perchlorsäure gibt eine violette Färbung, $SnCl_4$ färbt die Substanz schwach blaugrün, die Eisenchloridreaktion ist grün. — *1-Phenylhydrazino-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $C_{26}H_{24}O_3N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)[C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)]$, aus I. mit Phenylhydrazin in sd. Bzl. (2 Stdn.); hell citronengelbe Nadelchen (aus Bzl.), F. 140° unter Zers., im vorgeheizten Bad ca. 157°; sl. in Chlf., CCl₄ und Bzl., swl. in A. und Ä. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine carminrote, in der Hitze braun, mit HNO_3 grün werdende Färbung; H_2SO_4 in Eg.

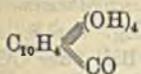
färbt in der Kälte gelb, beim Erwärmen rot; Perchlorsäure gibt eine violette, SnCl_4 unter Dunkelfärbung der Substanz eine schwach blaue, FeCl_3 eine grüne Rk. — Piperidin gibt mit I. bei kurzem Kochen in Bzl. *1-Piperidino-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CH}(\text{NC}_5\text{H}_9)[\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)]$; farblose Nadeln (aus Lg. oder Aceton), F. 172—173,5°, ll. in k. Chlf., Bzl., Aceton, CCl_4 und w. A., Ä., Lg., unl. in W. Die Lsgg. in Chlf., A. und Bzl. sind gelb und fluorescieren stark, die in Ä., CCl_4 u. Lg. sind fast farblos und fluorescieren nicht. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine schwach blauviolette, in der Wärme rotgrün fluoreszierende, mit HNO_3 in Gelbgrün übergehende Färbung. H_2SO_4 in Eg. und SnCl_4 geben keine Rk., Perchlorsäure gibt eine violette, beim Erwärmen in Braun übergehende, FeCl_3 eine dunkelrotviolette Färbung. — Mit *p*-Aminoazobenzol in Bzl. liefern die Verb. I. den *1-p-Aminoazobenzol-p-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3*, $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)]$; orange, mkr., kurze Prismen (aus Bzl.), F. 210—210,5°, zll. in Bzl. mit roter Farbe, besser l. in Chlf., wl. in Lg. und PAe., unl. in W.; färbt sich mit Salzsäuredämpfen carminrot. Konz. H_2SO_4 gibt eine tiefgrüne, beim Verd. oder mit HNO_3 in Rotorange umschlagende, H_2SO_4 in Eg. eine carminrote Färbung; Perchlorsäure löst mit grüner Farbe, SnCl_4 färbt ziegelrot, die Eisenchloridreaktion ist rotbraun.



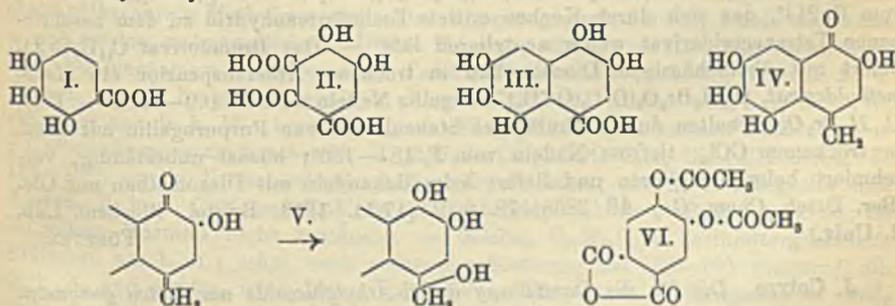
Einw. von wss. HJ auf 1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3 in sd. Essigsäureanhydrid (ca. 3 Stdn.) ergibt *p*-Xylyl-2-oxynaphthoesäure-3, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)]$; intensiv gelbe Krystalle (aus Toluol), F. 249 bis 250° unter Zers., gut l. in A., Ä., Chlf., weniger in Bzl. und Toluol, fast unl. in W. Gibt mit Ba-, Cu-, Ag- und Pb-Salzen wl. Ndd. Konz. H_2SO_4 löst unter Gelbfärbung, die sich mit konz. HNO_3 nicht ändert, H_2SO_4 in Eg. gibt eine gelbe, beim Erwärmen verblassende Lsg., Perchlorsäure und SnCl_4 geben schwach gelbe Rkk., die Eisenchloridreaktion ist blau. $\text{Ag} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3$, weiß, u. Mk. undeutlich kristallinisch, zers. sich bei 210°; wird feucht am Licht violett. — Neben der S. entsteht bei obiger Rk. der *p*-Xylyl-2-oxynaphthoesäuremethylester-3, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_3$, den man auch aus dem Silbersalz mit CH_3J erhält; gelbe, mkr. Nadeln (aus Bzl. + CH_3OH), F. 137—138°, gut l. in Ä., Bzl., Toluol, weniger in A., wl. in CH_3OH . Gibt mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 die Rkk. der freien S.; H_2SO_4 in Eg. löst in der Wärme schwach gelb, Perchlorsäure braun, SnCl_4 gelb; FeCl_3 gibt eine grüne Färbung. (Monatshefte f. Chemie 34. 1519—46. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

H. F. Dean und M. Nierenstein, *Über Purpurogallin. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3151; C. 1913. II. 1978.) Purpurogallin läßt sich in alkal. Lsg. mittels Sauerstoff zu *Pyrogallolcarbonsäure* (I.) und mit verd. Salpetersäure zu *Dioxyhemimellitsäure* (II.) oxydieren. Ein Vers., aus diesen Spaltungsstücken eine



Konstitutionsformel für Purpurogallin, für das in der ersten Mitteilung die nebenstehende Formel gefunden war, zu rekonstruieren, führt zu einer *Pentaoxynaphthalincarbonsäure* (III.), aus der sich unter Abzug von zwei Sauerstoffatomen und Umlagerung eines Wasserstoffatoms für Purpurogallin Formel IV. ableiten läßt. Diese Formel, die auf ein *2,5,6,7-Tetraoxy-1,4-naphthochinomethan* hindeutet, entspricht dem Hydroxyl- u. Carbonylgehalt des Purpurogallins, seinem Verhalten beim Methylieren und dem Auftreten von Naphthalin bei der Zinkstaubdestillation. Es ist wahrscheinlich, daß als Zwischenprod. bei der Oxydation zu *Pyrogallolcarbonsäure* *Trioxyphthalonsäure* entsteht, da bei Oxydation des *Methylpurpurogallins* mittels H_2O_2 , *Trimethoxyphthalonsäure* erhalten wurde. Die Oxydation mittels verd. Salpetersäure ist von einer Wasseranlagerung begleitet, wobei ein Carbinol entsteht (vgl. Schema V.). Bei der *Bromierung des Pyrogallols* in Eg. (vgl. PERKIN und STEVEN, Journ. Chem. Soc. London 83. 197) und in feuchter Tetrachlorkohlenstoffsuspension wurde ein Bromderivat der Zus. $C_{11}H_6Br_2O_6$ vom F. 204—206° erhalten, das demnach ein Derivat eines teilweise oxydierten Purpurogallins ist; beim Bromieren in trockenem CCl_4 gelangt man zu einer Verb. der Zus. $C_{11}H_6Br_2O_6$ vom F. 184—186°. Beide Bromderivate liefern bei Oxydation mittels verd. HNO_3 *Dioxyhemimellitsäure*.



Experimenteller Teil. Die Oxydation des Purpurogallins zu *Pyrogallolcarbonsäure* wurde in überschüss. Lsg. von Kaliumhydroxyd durch 24-stdg. Durchblasen eines lebhaften Luftstromes bewirkt, wobei schwach gelb gefärbte Nadeln vom F. 226° erhalten wurden. — Aus der Lsg. des Purpurogallins in verd. HNO_3 scheidet sich beim Einengen *Dioxyhemimellitsäure* aus; kristallisiert in Nadeln vom F. 106—107° mit 5 Mol. H_2O , die sie im Vakuum bei 50°, wobei sie auch teilweise sublimiert, und über konz. H_2SO_4 verliert; schmilzt wasserfrei bei 194° unter Gasentw.; färbt sich mit $FeCl_3$ schwach grün; liefert beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid ein beim Verd. mit W. grün fluoreszierendes Kondensationsprod. Die zwei Hydroxylgruppen der S. lassen sich mit $NaOH$ und Na_2CO_3 titrieren und bilden Silbersalze; sie lassen sich auch benzoyleieren und in Chinolin suspendiert carbäthoxylieren. *Dioxyhemimellitsäure* schmeckt stark sauer und greift die Haut an; ll. in W. u. A., wl. in Bzl. und Toluol; fast unl. in Ä., $CHCl_3$, CCl_4 und Essigester. Silbersalz, weißes, amorphes, sehr explosives Pulver. — *Phenylhydrazinverb.*, glänzende Schuppen aus viel A.; schm. bei 193—194° unter Zers.; wird leicht durch Alkalien, SS. und Diazomethan gespalten. — *Dimethoxyhemimellitsäuretrimethylester*, $(CH_3O)_2C_6H_3(CO_2CH_3)_3$, erhalten aus der trocknen äth. Suspension der S. mit einem

Überschuß von Diazomethan, glänzende Schuppen vom F. 56—57° aus Essigester; bildet beim Erwärmen mit verd. HCl die S. zurück. — *Dicarbäthoxyhemimellitsäure*, $(C_2H_5CO_2O)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)_2$, erhalten durch Schütteln der Suspension der S. in Chinolin mit chlorkohlensaurem Äthyl unter Eiskühlung; seidenartige Nadeln, die, langsam erhitzt, bei 121—123° unter Gasentw. schm. — *Dibenzoylhemimellitsäure*, $(C_6H_5CO_2O)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (COOH)_2$, durch Behandeln der Pyridinlsg. der S. mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung; Nadeln aus A., Schuppen aus Bzl. oder CCl_4 ; schm. bei 95—96°; ll. in A., Bzl. und CCl_4 .

Durch Erhitzen der Dioxyhemimellitsäure mit Essigsäureanhydrid findet Abspaltung des einen Carboxyls und Anhydridbildung zwischen den anderen zwei Carboxylgruppen statt, wobei 2 Hydroxyle acetyliert werden unter B. von *Diacetylnor-m-hemipinsäureanhydrid* (VI.); scharfe Würfel vom F. 184—185° (sintert bei 162 bis 164°); liefert beim Methylieren mittels Dimethylsulfat u. alkoh. Kali *m-Hemipinsäure*; Nadeln vom F. 171—172°. — Dioxyhemimellitsäure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unter Abspaltung von 2 Carboxylgruppen *Diacetylprotocatechusäure*, aus der beim Verseifen die *Protocatechusäure* glatt zu gewinnen ist.

Purpurogallin liefert, in Eg. suspendiert, bei 12-stdg. Stehen mit Brom eine *Verb. C₁₁H₆Br₂O₆*; tiefrote Nadeln vom F. 204—206° aus Eg.; wird von verd. HNO₃ zu Dioxyhemimellitsäure oxydiert. — *Tetraacetylderivat*, erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; hellgelbe Schuppen vom F. 204—205°; wird durch längeres Kochen mit verd. Essigsäure vollständig verseift. — *Tetraacetylpurpurogallin* liefert beim Bromieren ein *Monoacetylderivat*, $C_{11}H_2Br_2O_6(OH)_2 \cdot (OCOCH_3)_2$, hellgelbe Nadeln vom F. 214°, das sich durch Kochen mittels Essigsäureanhydrid zu dem beschriebenen Tetraacetylderivat weiter acetylieren läßt. — Das Bromderivat $C_{11}H_6Br_2O_6$ liefert mit überschüssigem Diazomethan in trockener Äthersuspension ein *Monomethylderivat*, $C_{11}H_2Br_2O_6(OH)_2(OCH_3)_2$, hellgelbe Nadeln vom F. 169—171°. — *Verb. C₁₁H₆Br₂O₆*, erhalten durch zehntägiges Stehenlassen von Purpurogallin mit Brom in trockenem CCl_4 ; tiefrote Nadeln vom F. 184—186°; höchst unbeständig, verschmiert beim Acetylieren und liefert beim Behandeln mit Diazomethan nur Öle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3868—79. 6/12. [17/11.] 1913. Bristol. Biochem. Lab. d. Univ.)
FÖRSTER.

J. Coirre, *Die für die Darstellung des β-Äthylglucosids am besten geeigneten Versuchsbedingungen*. In eine 5-Literflasche gibt man 450 g gereinigte Glucose des Handels, 3 l 90%ig. A. u. 15 g Emulsin, bringt das Gefäß in einen 30° w. Raum und schüttelt täglich um. Nach Ablauf eines Monats unterbricht man die sich jetzt sehr verlangsamende Rk., gießt die Fl. ab, filtriert, destilliert den A. ab, nimmt den Rückstand in 5 l W. wieder auf und vergärt die in der Lsg. enthaltene überschüssige Glucose durch frische Bierhefe. Sobald die Fl. (nach etwa 16 Tagen) FEHLINGSche Lsg. nicht mehr reduziert, neutralisiert man sie durch etwas $CaCO_3$, filtriert, erhitzt das Filtrat zur Zerstörung der Enzyme auf dem Wasserbade und konzentriert es im Vakuum. Den zurückbleibenden, hellgelben Extrakt (ca. 370 g) kocht man sofort 20 Minuten lang mit 700 ccm Aceton aus, läßt die Fl. 1 Tag absetzen, filtriert sie in ein trockenes Gefäß und impft das Filtrat mit einem Krystall von β-Äthylglucosid. Den Rückstand kocht man nochmals mit 700 ccm Aceton aus und verfährt weiter wie oben. Nach etwa einen Monat filtriert man die abgeschiedenen Krystalle von β-Äthylglucosid rasch ab, wäscht sie mit etwas k. Aceton nach und bringt sie sogleich zum Trocknen ins Vakuum. Die erste Auskochung liefert etwa 100 g reines Äthylglucosid, $(\alpha)_D^{20} = -36^{\circ}5$ (0,460 gel. in 20 ccm).

Zur technischen Darst. von β-Äthylglucosid bringt man in je eine 15-Liter-

flasche 4,5 kg Glucose, 50 g Emulsin und 10 l 90%ig. A., stellt die Flaschen in einen 30° w. Raum, schüttelt täglich um, gießt nach einem Monat die Fl. ab, ersetzt dieselbe durch 10 l 90%ig. A. und wiederholt dies nach einem weiteren Monat. Man kann auf diese Weise jeden Monat pro Flasche mindestens 1 kg β -Äthylglucosid erhalten. Die 50 g Emulsin reichen für die dreimalige Behandlung der Glucose mit A. aus, denn das *Emulsin* verliert selbst bei monatlicher Berührung mit 90%ig. A. nur wenig an Wirksamkeit. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 553—59. 16/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

Adolf Sonn, *Die Konstitution des Naringenins. Phloroglucinester von Phenolcarbonsäuren.* Durch die Synthese des Phloroglucinesters der p-Cumarsäure mit Hilfe der Methode von E. FISCHER ließ sich die Ketonstruktur des Naringenins indirekt beweisen. Das Chlorid der Carbomethoxy-p-cumarsäure wurde mit Phloroglucincarbonsäure gekuppelt, die Carbomethoxygruppe entfernt und aus dem Dipepsid (p-Cumaroylphloroglucincarbonsäure) durch Erhitzen CO₂ abgespalten. Das p-Cumaroylphloroglucin erwies sich als nicht identisch mit dem natürlichen Naringenin; außer der Verschiedenheit im F. u. in den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet es sich wesentlich von dem in schönen Krystallen zu erhaltenen Naturprod. durch seine undeutliche Krystallform. In gleicher Weise wie das Cumaroylphloroglucin wurde auch der Phloroglucinester der p-Oxybenzoesäure dargestellt. Das Chlorid der Carbomethoxy-p-hydrocumarsäure wurde mit p-Phenetidin und Glykokoll gekuppelt. *Carbomethoxy-p-cumarsäure*, C₁₁H₁₀O₅, CH₃OOCO·C₆H₄·CH:CH·COOH; p-Cumarsäure wurde in n. Alkali bis zum Gefrieren abgekühlt u. mit chlorkohlensaurem Methyl versetzt. Das Kupplungsprod. fiel aus, wurde abfiltriert u. aus Aceton umkrystallisiert. Dünne Prismen, die oft zu Büscheln verwachsen sind, bei langsamem Abkühlen auch Tafeln; F. 198—199° (unkorr.); ll. in h. A. u. Aceton, zwl. in Essigester, wl. in h. Ä. und Chlf., unl. in Bzl. und Lg.; in h. W. swl., fast unl. in k. W.; krystallisiert aus W. in dünnen, biegsamen Nadelchen. — *p-Carbomethoxycumarsäurechlorid*, C₁₁H₉O₄Cl; CH₃OOCO·C₆H₄·CH:CH·COCl; F. 137—138°; aus h. Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert; zll. in k. Essigester und Aceton, ll. in h. Chlf. und Kohlenstofftetrachlorid, zwl. in h. Bzl., Lg. u. Ä.; ist in reinem Zustand recht beständig. — *Anilid*, C₁₇H₁₅O₄N; perlmutterglänzende Blättchen aus h. A.; schm. nach vorheriger Sinterung bei 165—166° (unkorr.); sl. in h. A. und Aceton, wird daraus durch W. gefällt; ll. in h. Essigester u. Chlf., äußerst wl. in Ä., so gut wie unl. in Bzl. u. PAe. Gibt man zu der alkohol. Lsg. wss. NaOH, so entsteht das *Anilid der p-Cumarsäure*. — *p-Cumaroylphloroglucincarbonsäure*, C₁₆H₁₂O₇·1 $\frac{1}{3}$ H₂O, HO·C₆H₄·CH:CH·CO·O·C₆H₃(OH)₂·CO₂H; aus Phloroglucincarbonsäure in n. NaOH u. p-Cumaroylchlorid in Acetonlsg. Für die Abspaltung der Carbomethoxygruppe löst man das Rohprod. in Aceton, fügt n. Alkali hinzu; schm. gegen 194° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen zu einer rotbraunen Fl.; äußerst dünne, lange Nadeln (aus Aceton oder wss. Aceton), gibt mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung; ll. in k. A. und Aceton und fällt daraus durch W. aus; ll. in h. Essigester, zll. in h. Ä., so gut wie unl. in PAe., Bzl. u. Chlf. — *p-Cumaroylphloroglucin*, C₁₅H₁₁O₅, HO·C₆H₄·CH:CH·CO·O·C₆H₃(OH)₂. p-Cumaroylphloroglucincarbonsäure wird unter vermindertem Druck 10—20° über dem F. erhitzt; schm. gegen 200° zu einer dunklen, zähen Fl.; war wahrscheinlich noch nicht rein; färbt sich in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid braun; zll. in h. Ä., äußerst wl. in Bzl. im Gegensatz zum Naringenin. — *Carbomethoxy-p-oxybenzoylphloroglucincarbonsäure*, C₁₄H₁₀O₇, CH₃O·CO₂·C₆H₄·CO₂·C₆H₃(OH)₂·CO₂H; zu der abgekühlten Lsg. von Phloroglucincarbonsäure in n. Alkali gibt man Carbomethoxy-p-oxybenzoylchlorid in Aceton unter kräftigem Schütteln. Das Kupplungsprod. wird mit NaOH behandelt, um die Carbomethoxygruppe zu entfernen; dünne

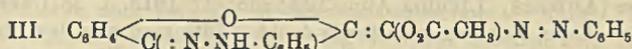
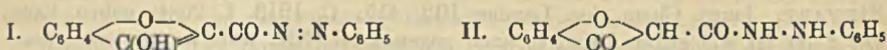
biegsame, zu dichten Büscheln vereinigte Nadeln (aus h. W.); schm. gegen 215° (unkorr.) unter lebhaftem Schäumen zu einer braunen Fl.; färbt sich in alkoh. oder wss. Lsg. mit Eisenchlorid tief rotviolett; ll. in Aceton und A., wl. in Ä., Chlf. u. Bzl., so gut wie unl. in PAe. — *Oxybenzoylphloroglucin*, $C_{13}H_{10}O_6$, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_6H_4(OH)_2$, durch kurzes Erhitzen von Oxybenzoylphloroglucincarbonsäure bei vermindertem Druck über dem F.; weiße Nadelchen (aus Ä. durch PAe.); schm. bei 218° (unkorr.) nach vorheriger Sinterung zu einer braunen Fl.; ll. in A. und Aceton, zll. in h. Ä., unl. in Bzl. u. Lg., gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — *Carbomethoxyhydro-p-cumarsäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, $CH_3O_2COC_6H_4 \cdot CH_2CH_2CO_2H$, schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 86–87° (unkorr.) zu einer farblosen Fl.; glänzende dünne Tafeln; wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. sehr leicht aufgenommen. Das Chlorid gibt, in Aceton gel., mit Phenetidin in trockenem Ä. das *p-Phenetidid der Carbomethoxyhydro-p-cumarsäure*, $C_{19}H_{21}O_6N$, $CH_3O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2CONHC_6H_4OC_2H_5$; glänzende, lange Nadeln oder Prismen (aus wss. A.); F. 142–143° (unkorr.) zu einer farblosen Fl.; ll. in h. Bzl. und Chlf., zll. in h. Ä., so gut wie unl. in PAe. Durch W. wird es aus der Lsg. in A. und Aceton, aus den anderen Lösungsmitteln durch PAe. gefällt. Durch Erwärmen mit schwachem Alkali unter Zusatz von A. wird die Carbomethoxygruppe abgespalten; Hydro-p-cumarsäure-p-phenetidid, $OHC_6H_4 \cdot CH_2CH_2CO \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5$; Prismen F. 175–176° (unkorr.). — *Hydro-p-cumaroylglycin*, $C_{11}H_{11}O_5N$; $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus dem Carbomethoxyhydro-p-cumarsäurechlorid in Aceton gelöst mit n. Alkali und einer Lsg. von Glykokoll in n. Alkali; Prismen (aus h. W.), schm. bei 179° (unkorr.) zu einer klaren Fl., nachdem vorher Sinterung eingetreten ist; all. in h. A. und Aceton, ll. in h. W., zwl. in h. Essigester, so gut wie unl. in Bzl., Chlf. u. PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4050–59. 29/12. [5/12.] 1913. Chem. Inst. Univ. Königsberg Pr.) JUNG.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, *Notiz über die Bestandteile des Chrysarobins des Handels*. Zur Erklärung der Unterschiede der von den Vf. (Journ. Chem. Soc. London 101. 290; C. 1912. I. 1465) und von O. HESSE (LIEBIGS Ann. 388. 65; C. 1912. I. 1380) erhaltenen Resultate kann gesagt werden, daß das Vork. des *Chrysarobols*, das HESSE auch nur in zwei Proben gefunden hat, von der wechselnden Zus. des Handelsprod. abhängt. HESSES *Emodinol (Emodin-anthranol)* stammt sicher aus dem von HESSE nicht gefundenen *Dehydroemodin-anthranolmonomethyläther*, der bei der Entmethylierung durch HCl oder HJ verändert worden ist. Ferner sagt HESSE, daß er *Chrysophanolmethyläther* und *Emodinolmethyläther* nicht rein erhalten habe; aus seinen Angaben scheint das Vork. dieser Stoffe nicht sichergestellt zu sein; die Vf. haben nachgewiesen, daß in ihrem Material jener sicher nicht, dieser in kleinen Mengen vorhanden war. Die Feststellung HESSES, daß *Chrysophanolanthranol*, für das er leider den neuerdings für die *Chrysophansäure* vorgeschlagenen Namen *Chrysophanol* verwendet, bei Luftabschluß in Alkali unl. ist, ist nicht richtig; der Stoff löst sich ziemlich leicht in 10%ig. wss. KOH mit hellgelber Farbe; diese Lsg. wird bei Luftzutritt unter B. von Chrysophanol tief rot. (Proceedings Chem. Soc. 29. 285–86. Sep.)

FRANZ.

Richard William Merriman, *Cumaranonderivate*. Teil II. *Die Konstitution des Cumaranoncarbonsäureäthylesters*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 99. 911; C. 1911. II. 213.) Da der *Cumaranoncarbonsäureäthylester* kein Oxim und nur sehr schwer ein Phenylhydrazon liefert, an dessen Stelle in der Regel der Phenylhazirincumaranoncarbonsäureester (I.) entsteht, und da er sich ferner beim Titrieren und gegen CH_3MgJ wie eine einbasische S. verhält, so muß er in der Enolform (II.) existieren. Hiermit stimmt auch die große Ähnlichkeit der Ab-

fehlt dieselbe auch dem Acetylderivat des Benzolazocarbonylcumaranonphenylhydrazons (III.), das dennoch eine dem Benzolazocarbonylcumaranon sehr ähnliche Absorption besitzt.

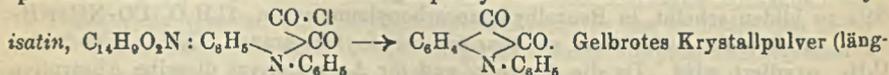


Experimentelles. *Benzolhydrazocarbonylcumaranon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (II.), aus je 1 Mol. Cumaranoncarbonsäureäthylester u. Phenylhydrazin in A. unter Luftabschluß in 1 Tag, farblose Blättchen aus CCl_4 , F. 140–141°, ll. in organ. Fl., unl. in verd. NH_3 ; wird durch sd. NaOH hydrolysiert. — *Benzolazocarbonylcumaranon* (I.), aus der Azoverb. in A. an der Luft; $\text{Na} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, orange Pulver; wird durch Zn-Staub und k. alkoh. NaOH zur Hydrazoverb., durch SnCl_2 u. sd. HCl oder durch Thiosulfat u. Alkali zu Anilin u. einer Verb. unaufgeklärter Zus., orange Nadeln, F. 261°, sublimiert unzers., reduziert; *Acetylderivat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, aus der Azoverb. mittels Natriumacetat u. Acetanhydrid oder aus Acetylcumaranoncarbonsäureäthylester und Phenylhydrazin in A. beim Stehen an der Luft, braungelbe Nadeln aus A., F. 187°, l. in Bzl.; wird durch k. Alkali leicht hydrolysiert. — *Benzolazocarbonylcumaranonphenylhydrazon*, aus Benzolhydrazocarbonylcumaranon und Phenylhydrazin in A. beim Stehen an der Luft; sehr beständig gegen Hydrolyse; bei Zusatz von rauchender HBr zur sd. alkoh. Lsg. tritt Spaltung in Phenylhydrazin und die Azoverb. ein; $\text{Na} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4$, orange Pulver. — *Acetylderivat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ (III.), orange Nadeln, F. 139°, wl.; wird durch k. Alkali leicht hydrolysiert.

p-Toluolhydrazocarbonylcumaranon, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, entsteht analog der Benzolverb., farblose Nadeln, F. 153°. Oxydiert sich an der Luft zu *p-Toluolazocarbonylcumaranon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, tieforange Nadeln, F. 187°; *Acetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, braune Nadeln, F. 187°. — *p-Toluolazocarbonylcumaranon-p-tolylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, rubinrote Nadeln, F. 204°. — *o-Toluolhydrazocarbonylcumaranon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, farblose Nadeln, F. 182°. — *o-Toluolazocarbonylcumaranon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, tieforange Nadeln, F. 193°; $\text{Ag} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, rotes Pulver. — *o-Toluolazocarbonylcumaranon-o-tolylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, tiefrote Nadeln, F. 173°. — *m-Toluolazocarbonylcumaranon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 162°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1845–55. November 1913. East London College.)

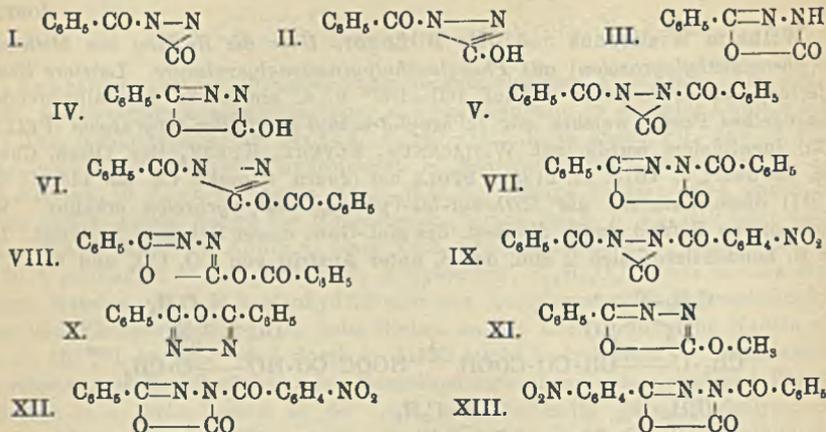
FRANZ.

R. Stollé, *Über eine neue Methode zur Darstellung N-substituierter Isatine.* (Vorläufige Mitteilung.) Oxalylchlorid wirkt auf monosubstituierte Aniline unter B. der entsprechenden Oxamidsäurechloride ein, die sich durch AlCl_3 zu den entsprechenden Isatinen kondensieren. Diphenyloxamidsäurechlorid liefert *N-Phenylisatin*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_5$



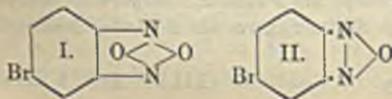
Wird von Alkalien unter B. der isatinsäuren Salze aufgespalten, die mit SS. Phenylisatin zurückliefern. — *Phenylisatinsäures Na*, $\text{Na} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$, gelbe Blättchen aus der w. Lsg. in NaOH ; wl. in W. — Beim Erhitzen von Phenylisatin mit PCl_5 auf 120° erhält man das *Dichlorderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONCl}_2$; Krystallblättchen aus Ä.; F. 100°. — *Diphenyloxamidsäurechlorid* (Nädelchen aus Lg.; F. 70°); liefert mit W. *Diphenyloxamidsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; Nädelchen aus h. W.; F. ca. 146° unter Zers.; sl. in A. u. Ä. — *Diphenyloxamidsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Säurechlorid durch Einw. von A.; Plättchen aus h. A.; F. 87°; sl. in Ä. u. Bzl.; wird durch verd. wss.-alkoh. Lauge verseift. — Wirken 2 Mol. Diphenylamin auf 1 Mol. Oxalylchlorid ein, so entsteht Tetra-

2,3-dihydro-5-phenyl-1,2,4-oxdiazol (Benzoylhydrazincarboxyl), p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin im Rohr bei 100°. Blättchen aus A., F. 195°; unl. in W., wl. in Ä. und A. — 2-Keto-2,3-dihydro-3-benzoyl-5-p-nitrophenyl-1,3,4-oxdiazol (XIII.). Aus 2-Keto-2,3-dihydro-5-p-nitrophenyl-1,3,4-oxdiazol (Nitrobenzoylhydrazincarboxyl von DIELS und OKADA), Benzoylchlorid und Pyridin im Rohr bei 100°. Nadeln und



Blättchen aus A., F. 196°; unl. in W., kaum l. in Ä., wl. in h. A. — Beide Nitroverb. geben beim Erwärmen mit verd. NaOH das gleiche *Benzoylnitrobenzoylhydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, das auch aus p-Nitrobenzoylhydrazin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht. Weißes Pulver aus A., F. 236°; unl. in W., kaum l. in Ä., zl. in h. A., l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. — *Phenylnitrophenylfurodiazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Beim Erhitzen der beiden isomeren Nitrooxdiazole oder beim Erhitzen von Benzoylnitrobenzoylhydrazin mit Thionylchlorid im Rohr auf 100°. Blättchen aus A., F. 209°; unl. in W., wl. in Ä., l. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4076—80. 29/12. [13/12.] 1913. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

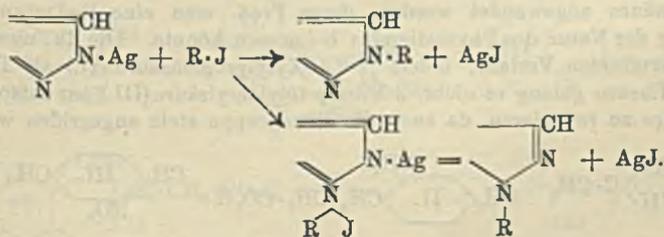
Martin Onslow Forster und Matthew Felix Barker, *Konstitution der Furaxane (Dioximperoxyde)*. Ein weiterer Beweis für die gleichzeitig mit GREEN und ROWE (Journ. Chem. Soc. London 103. 897; C. 1913. II. 878) vorgeschlagene symm. Formel der Furazanoxyde bildet die Umwandlung zweier Bromnitrophenylazoimide und zweier Nitrotriazotoluole in dasselbe Brombenz-, bezw. Toluofurazanoxyd. Die Übertragung dieser Formulierung auf die aliphatische Reihe hat wenigstens einige Vorteile für sich, da sie die Polymerisation der Nitriloxyde (WIELAND, SEMPER, LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 649), die Spaltung von Diphenylglyoximperoxyd in 2 Mol. Phenylcarbimid und die Umwandlung von Phenylfuroxan in Oximino-benzoylformhydroxamsäure gut erklären würde. — 4-Brom-2-nitrophenylazoimid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$, aus diazotiertem 4-Brom-2-nitroanilin und NaN_3 , fast farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 80°, ll. in Bzl., Aceton, l. in A., swl. in PAe. — 5-Brom-2-nitrophenylazoimid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$, analog der 4-Bromverb. dargestellt, gelbliche Kristalle aus PAe., F. 66°, ll. in Bzl., Aceton, Essigester. — 4-Brombenzisooxidiazoloxyd (4-Brombenzofurazanoxyd), $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ (I.), aus 4- oder 5-Brom-2-nitrophenylazoimid bei langsamem Erhitzen auf 110°, gelbliche Prismen aus PAe., F. 69°. — 4-Brombenzisooxidiazol (4-Brombenzofurazan), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ (II.), aus 2 g



4-Brombenzfurazanoxyd in 40 ccm A. bei 3—4-stdg. Erwärmen mit 5 ccm Hydrazinhydrat, gelbe Nadeln, F. 75°, ll. in den meisten organischen Fl.

3-Nitro-4-triazotoluol, $C_7H_6O_2N_4$, aus diazotiertem 3-Nitro-p-toluidin und NaN_3 , gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 38°. — 4-Nitro-3-triazotoluol, $C_7H_6O_2N_4$, aus diazotiertem 4-Nitro-m-toluidin und NaN_3 , gelbliche Nadeln aus Aceton + W., F. 87°. — Toluofurazanoxyd, aus 3-Nitro-4-triazo- oder aus 4-Nitro-3-triazotoluol bei langsamem Erhitzen auf ca. 110°, Krystalle aus Lg., F. 96° (vgl. GREEN, ROWE, l. c.). — Benzfurazanoxyd, Toluofurazanoxyd u. p-Benzochinondioximperoxyd werden durch Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Diaminen reduziert, Naphthafurazanoxyd zu Naphthafurazan, $C_{10}H_6ON_2$, F. 79°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1918—23. Nov. 1913. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

E. Oliveri-Mandalà und T. Passalacqua, *Bistetrazol und isomere Derivate des Tetrazols*. (Fortsetzung von Gazz. chim. ital. 41. II. 430; C. 1912. I. 820.) Durch weitergehende Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf das aus 1 Mol. Dicyan und 1 Mol. HN_3 entstehende *Cyantetrazol* (I.) ist es den Vff. gelungen, ein *Bistetrazol* (II.) zu erhalten. Dieselbe Verb. entsteht auch aus $NC \cdot CN$ u. HN_3 , wenn man in konzentrierteren Lsgg. arbeitet, daneben entsteht jedoch stets *Cyantetrazol* als Hauptprod., sowie durch Verseifung dieses letzteren *Tetrazolcarbonsäureamid*. Da bei der weiteren Verseifung des Amids unter CO_2 -Abspaltung direkt *Tetrazol* entsteht, und die oben erwähnten Rkk. mit sehr guter Ausbeute verlaufen, ist dieses Verfahren zur Darst. von *Tetrazol* in größeren Mengen sehr geeignet. Durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Salz des *Tetrazols* entstehen die beiden isomeren *N-Äthyltetrazole* (III. und IV.), von denen das eine (III.) identisch ist mit dem aus Äthylcarbylamin und Stickstoffwasserstoffsäure. Dagegen wird durch Einw. von Methyljodid auf das Ag-Salz des *Cyantetrazols* nur ein *N-Methylderivat* (V.) erhalten, welches durch Verseifung unter Abspaltung der Carboxylgruppe das der Formel IV. entsprechende *N-Methyltetrazol* liefert, isomer mit dem aus Methylcarbylamin und Stickstoffwasserstoffsäure entstehenden. Zur Erklärung der Entstehung der beiden isomeren Alkyltetrazole nehmen Vff. an, daß die Isomerie entweder schon im Silbersalz vorhanden sei, oder daß sie erst durch die verschiedene Addition des Alkyljodids an das Ag-Salz im Sinne der folgenden Formulierung hervorgerufen werde:

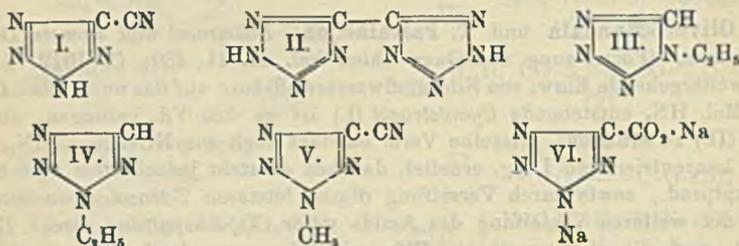


Experimenteller Teil. Beim Einleiten von Cyan in eine konz., stark gekühlte, wss. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure entstehen *Tetrazolcarbonsäureamid*, *Cyantetrazol* und *Bistetrazol*, $C_2H_2N_8$ (II.), prismatische Krystalle aus wenig W. F. 254—255° unter Zers.; mäßig l. in A. und Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzl., Chlf. und PAe.; zers. sich heftig beim Erhitzen; bildet mit den meisten Schwermetallen in W. unl. Salze. Mol.-Gew. kryoskopisch in W. gef. 124, ber. 138. Wird in der Kälte weder von konz. Alkalien, noch von Mineralsäuren angegriffen; beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wird es vollständig zers. nach der Gleichung:



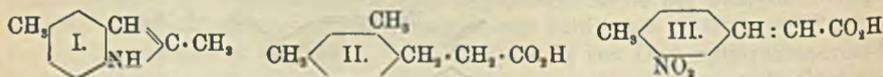
Das Ag-Salz ist stark explosiv; Ba-Salz, $Ba \cdot C_2N_6 \cdot 3H_2O$, Krystalle. — *Tetrazolcarbonsäureamid*, $C_4H_3ON_5 = N_4HC \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus W., F. 234° unter Zers.; wl. in k. W. und A., ll. in w., wl. in Aceton, fast unl. in Ä., Lg., Bzl. und Toluol. — *Tetrazolcarbonsäure*. Ist nur in Form der Salze bekannt, da die freie S. alsbald in CO_2 u. *Tetrazol* zerfällt. Das Na-Salz (VI.) entsteht beim Verseifen von Tetrazolcarbonsäureamid oder auch von Cyantetrazol mit konz. NaOH. Fällt des Salzes mit A. $Na_2 \cdot C_2O_3N_4$, Krystalle aus wss. A. — $Ba \cdot C_2O_3N_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

N-Methylcyantetrazol, $C_5H_5N_5$ (V.), farblose Fl. schwerer als W., Kp.₁₀ 100—102°. Bei der Verseifung mit alkoh. NaOH entsteht *N-Methyltetrazolcarbonsäure*, $C_5H_4O_2N_4$ (Formel analog V.), Prismen aus Essigester, F. 204—205° unter CO_2 -Abspaltung, l. in W. und A., wl. in Ä., fast unl. in Bzl. und Lg. $Na \cdot C_5H_3O_2N_4$, Krystalle aus



wss. A. — *N-Methylpyrro- α,β,α' -triazol*, $C_5H_4N_4$ (Formel analog IV.), durch Erhitzen der *N-Methyltetrazolcarbonsäure* über den F.; Kp.₇₅₉ 145—147°, sl. in Ä., mäßig l. in W. und A. — *N-Äthylpyrro- α,β,α' -triazol*, $C_6H_5N_4$ (IV.), Kp.₉₅ 70—71°, Kp. 152—155°. — *N-Äthylpyrro- α,β,β' -triazol* (III.), Kp.₈₀ 162—164°, läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren, sondern zers. sich oft unter Explosion. (Gazz. chim. ital. 43. II. 465—74. 30/10. [16/6.] 1913.) CZESNRY.

Arthur Henry Salway, *Untersuchungen über die Konstitution des Physostigmins*. Teil III. *Die Bildung von substituierten Indolen aus m-4-Xylidin und die Reduktion der 3-Nitro-p-tolylacrylsäure*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 103. 351; C. 1913. I. 2038.) Da sich Acet-m-4-xylidid nach dem Verf. von MADELUNG glatt in 2,5-Dimethylindol (I.) überführen läßt, sollte dieselbe Rk. auf 2,4-Xylylsuccinamidensäure angewendet werden, deren Prod. man eine Bedeutung für die Aufklärung der Natur des Physostigmins beimessen könnte. Die Rk. nimmt jedoch einen unvermuteten Verlauf, indem β -2,4-Xylylpropionsäure (II.) als Hauptprod. entsteht. Ebenso gelang es nicht, 3-Nitro-p-tolylacrylsäure (III.) zur entsprechenden Propionsäure zu reduzieren, da auch die Nitrogruppe stets angegriffen wurde.



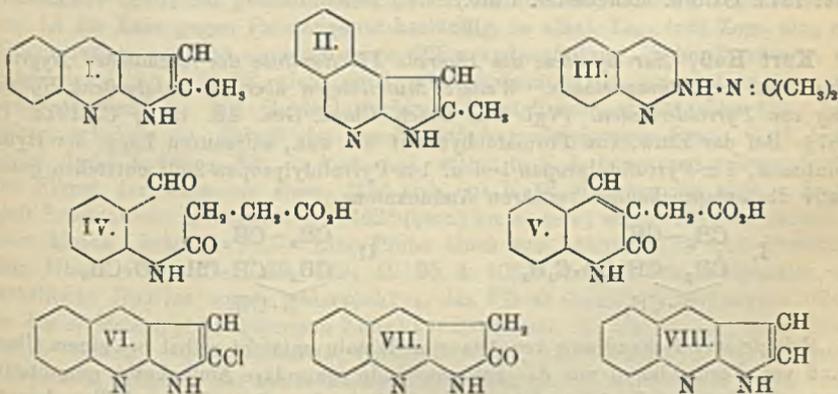
Experimentelles. *Acet-4-m-xylidid*, F. 129°, Kp.₁₀ 170°, liefert bei kurzem Erhitzen mit einer gleichen Menge trocknen Natriumäthylats auf 250—300° 2,5-Dimethylindol, $C_{10}H_{11}N$ (I.), Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 114°. — 2,4-Xylylsuccinamidensäure, $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus 6 Tln. m-4-Xylidin und 5 Tln. Bernsteinsäureanhydrid in h. Chlf., farblose Nadeln aus Chlf., F. 164° nach dem Sintern bei 160°, ll. in A., wl. in Chlf., Bzl., h. W. — *Methylester*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus der S. beim Erhitzen mit gesättigtem, methylalkoh. HCl in 15 Min., Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 107°. — 2,4-Xylylsuccinamid, $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Methylester in A. und konz. wss. NH_3 , Blättchen, F. 203°, ll. in A., wl. in Bzl., W. — β -2,4-Xylylpropionsäure, $C_{11}H_{14}O_2$ (II.),

aus 2,4-Xylylsuccinamidsäure u. $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bei ca. 300° in 15 Min., farblose Nadeln aus verd. A., F. 106° .

3-Nitro-p-tolylacrylsäure (HANZLIK, BIANCHI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2235; C. **99**. II. 706) in verd. NaOH wird durch 4%ig. Na-Amalgam nicht reduziert; bei kurzem Erhitzen mit HJ (D. 1,7) und rotem P auf 100° entsteht 3-Amino-p-tolylacrylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 184° , swl. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in h. W., b. A. — β -3-Amino-p-tolylpropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 3-Nitro-p-tolylacrylsäure bei 2-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. HJ (D. 1,7) und 1 Tl. rotem P, farblose Nadeln aus verd. A., F. $142-143^\circ$, ll. in A., h. W., wl. in Ä., Chlf., Bzl. — Diacetylderivat, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, aus der Aminosäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid in einigen Stdn., Blättchen aus W., F. ca. 160° nach dem Sintern bei 122° . — Monoacetylderivat, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Diacetylderivat beim Lösen in h. $\frac{1}{10}$ -n. HCl oder aus der Aminosäure bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid, farblose Nadeln, F. 200° . — β -3-Amino-p-tolylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus der S. u. alkoh. HCl, Fl., Kp.₈₀ 208° ; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, Prismen aus A. + Ä., F. $115-117^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1988—95. Nov. 1913. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Harmin und Harmalin*. Teil II. Die Synthese des Isoharmans. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1775; C. **1913**. I. 115.) Je nachdem Harmin und Harmalin Chinolin- oder Isochinolin-derivate sind, muß Harman (O. FISCHER, C. **1901**. I. 957) die Formel I. oder II. haben. Diese Alternative wurde durch die Synthese von I. entschieden, das sich als verschieden von Harman erwies u. daher als Isoharman zu bezeichnen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den in Teil I. angenommenen Formeln überein. Die Synthese des Isoharmans wurde zunächst nach E. FISCHERS Indolsynthese versucht, doch gelang die innere Kondensation des Aceton-2-chinolyhydrasons (III.) nicht. Es wurde dann o-Aldehydosuccinanilidsäure (IV.) zu Carbostyryl-3-essigsäure (V.) kondensiert, deren Amid beim Kochen mit POCl_3 in Chlornorisoharman (VI.) übergeht, das mit CH_3MgJ Isoharman (I.), bei der Hydrolyse 2-Aminochinolin-3-essigsäurelactam (VII.), bei der Reduktion Norisoharman (12-Chinindol) (VIII.) liefert.

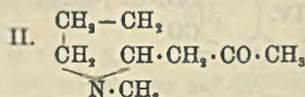
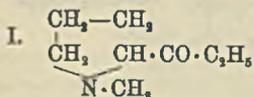


Experimentelles. Zur Darst. von 1-Methylchinolon fügt man 50 g Methylsulfat unter Kühlung zu 50 g Chinolin, fügt zur wss. Lsg. des Prod. eine wss. Lsg. von 300 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, füllt auf 2500 cem auf, fügt viel Ä. hinzu und macht unter Schütteln mit 10%ig. KOH langsam stark alkal.; Nadeln aus PAe., F. 74° . —

2-Chlorchinolin, aus 54 g 1-Methylchinolon, 100 g PCl_5 und 50 g POCl_3 bei 175° in 9 Stunden, man destilliert POCl_3 ab, zersetzt mit Wasser, fügt KOH hinzu und destilliert mit Dampf; F. 38° , Kp.₇₄₄ 268° . — 2-Chinolyldhydrasin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, aus 12 g 2-Chlorchinolin und 50 g Hydrazinhydrat bei 1-stündigem Kochen, Krystalle aus Bzl., F. $142\text{--}143^\circ$. — Aceton-2-chinolyldhydrason, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (III.), aus den Komponenten in 5 Min., gelbliche Nadeln aus PAe., F. 100° nach vorherigem Erweichen; die Kondensation zu Isoharman gelang nicht, da ZnCl_2 nur das Doppelsalz bildet, und SS. hydrolysierend wirken.

o-Aldehydosuccinanilidsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (IV.), aus 20 g Bernsteinsäureanhydrid in 200 ccm sd. Xylol u. 24 g o-Aminobenzaldehyd, Prismen aus Methyläthylketon, F. $114\text{--}115^\circ$, ll. in organischen Fll., etwas l. in sd. W. — Carbostyryl-3-essigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (V.), aus 5 g o-Aldehydosuccinanilidsäure, 100 ccm W. und 2,5 g Na_2CO_3 bei 4-stdg. Kochen, mkr. Prismen aus Eg. + W., F. ca. $268\text{--}270^\circ$ (Zers.), swl. in A., Aceton, Chlf., Toluol, sd. W. — Carbostyryl-3-essigsäuremethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus 5 g S., 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm H_2SO_4 bei 3-stdg. Kochen, Nadeln aus Methylalkohol, F. 175° , ll. in sd. A., h. Chlf., Toluol, wl. in PAe. — Carbostyryl-3-acetamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Methylester und konz. wss. NH_3 im Rohr bei 100° in 3 Stdn., mkr. Nadeln aus verd. Eg., F. ca. 258° , swl. in A., Aceton, Toluol, ll. in h. Eg. — Chlornorisoharman, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ (VI.), aus 2 g Carbostyryl-2-acetamid beim Erhitzen mit 5 ccm POCl_3 , gelbliche Blättchen aus verd. Eg., F. 128° , ll. in sd. A., Chlf., Bzl., wl. in PAe. — 2-Aminochinolin-3-essigsäurelactam (-lactim), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_2$ (VII.), aus 5 g Chlornorisoharman in 30 ccm Eg. bei 2-stdg. Kochen mit 10 g Kaliumacetat, citronengelbe Nadeln aus verd. Eg., F. 235° , wl. in organischen Fll. mit grünlicher Fluorescenz. — Norisoharman (12-Chinindol), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2$ (VIII.), aus 11 g Chlornorisoharman, mit 100 ccm konz. HCl verrieben, bei langsamem Zusatz von 30 g granuliertem Sn; nach 8 Tagen löst man alles in W. und zers. das krystallisierende Doppelsalz mit H_2S ; farblose Nadeln aus PAe., F. $84\text{--}85^\circ$, ll. in organischen Fll.; starke Base; ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2$), H_2PtCl_6 , gelbliche, mkr. Prismen aus W. — Isoharman (2-Methyl-12-chinindol), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (I.), aus CH_3MgJ (4 g Mg, 24 g CH_3J) in sd. Isoamyläther und 5 g Chlornorisoharman in 2 Stdn., fast farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. $213\text{--}215^\circ$, sublimiert fast unzers.; dem Harman sehr ähnlich; die Salze krystallisieren leicht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1973—85. Nov. 1913. Oxford. Manchester. Univ.) FRANZ.

Kurt Heß, Zur Synthese des Hygrins II. Synthese des racemischen Hygrins. Eine neue Oxydationsmethode. Weitere Mitteilungen über die katalytische Hydrierung von Pyrrolderivaten. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1313; C. 1913. II. 1987.) Bei der Einw. von Formaldehyd auf die wss., salzsauren Lsgg. der Hydraminbasen, 1- α -Pyrrolidylpropan-1-ol u. 1- α -Pyrrolidylpropan-2-ol, entstehen quantitativ die entsprechenden tertiären Aminoketone.



Bei gleicher Behandlung von Diacetonalkamin entsteht selbst bei einem Überschuß von Formaldehyd nur das entsprechende sekundäre Aminoketon quantitativ, wenn die Temp. $115\text{--}120^\circ$ nicht überschreitet. In allen diesen Fällen konnte durch die B. eines Oxims die Entstehung der Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Um zu untersuchen, ob die Rk. auch extramolekular anwendbar ist, wurde Isopropylalkohol mit Formaldehyd und Diäthylamin oder Piperidin erhitzt und die B. von Aceton nachgewiesen. Der Vf. weist auf die allgemeine Beziehung

der Rk. zur Alkaloidchemie hin. Die Rk. erscheint als eine Umkehrung der „Hydraminspaltung“. Von den Aminoketonen der Pyrrolidinreihe ist das 1,3-Derivat das rac. künstliche Hygrin.

1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-1-on, $C_8H_{16}NO$ (I.), klares wasserhelles, leicht bewegliches, stark hygroskopisches Öl von unangenehmem starkem basischen und narkotischen Geruch, das sich nach mehrwöchentlichem Stehen am Licht gelblich färbt; sll. in organischen Lösungsmitteln. Die überhitzten Dämpfe färben einen mit konz. H_2SO_4 befeuchteten Fichtenspan rot. Kp_{12} 70–75° (Ölbad 90–95°); Kp_{14} 69–74° (Ölbad 85–90°); Kp_{21} 80–82° (Ölbad 95–100°); ist in schwefelsaurer Lsg. gegen Permanganat beständig, mit Lauge tritt Zers. ein; gibt mit Silbernitratlsg. einen Silberspiegel, scheidet aus neutraler Goldchloridlsg. Gold ab, in salzsaurer Lsg. entsteht mit Goldchlorid eine krystallinische Fällung des Aurats, das unl. in k. W. ist, F. 106° (korr.). Die Base ist sehr flüchtig u. bei gewöhnlichem Druck destillierbar. — *Oxim des 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-1-ons*, $C_8H_{16}N_2O$, wasserheller Sirup von ganz schwach basischem Geruch, $Kp.$ 140° bei ungefähr 16 mm; verhältnismäßig leicht flüchtig. — *Pikrat des 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-1-ons*, $C_{14}H_{18}N_4O_8$, lange, gelbe Nadeln aus h. 99,8%₁₀ig. A.; sintert bei ca. 95° (korr.) und schm. bei 103° (korr.) zu einer klaren, gelbbraunlich gefärbten Fl. — Bei der Hydrierung von *1- α -Pyrrolidylpropan-2-ol* mit Platinmoor hat es sich als wirksamer erwiesen, wenn man bei Darst. der Platinpräparate nach dem Dekantieren mit dest. W. bis zum Verschwinden der Chlorrk. mit dem Lösungsmittel nachwäscht, in dem man die Hydrierung vorzunehmen wünscht, in diesem Falle mit Eg. Verss. mit Palladiummoor haben gezeigt, daß die Rk. nicht bei der Hydrierung des Pyrrolkerns stehen bleibt, sondern sich nebenher auf die Isopropylalkoholgruppe erstreckt, die zur Methylengruppe reduziert wird. — *1- α -Pyrrolidylpropan*, $C_7H_{14}N$, aus der Pyrrolbase durch Reduktion mit H in Eg. oder nach der Platinmethode; ist ein leicht bewegliches, wasserhelles Öl von piperidinartigem, stark narkotischem Geruch; Kp_{705} 145–150°. — *1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-2-on*, $C_8H_{16}NO$ (II.), farbloses, wasserklares Öl, nicht so leicht beweglich wie sein Isomeres, färbt sich am Licht kaum, die überhitzten Dämpfe färben einen mit konz. HCl getränkten Fichtenspan rot, eine wäss., salzsaure Lsg. verhält sich dagegen völlig indifferent; riecht mohnartig; Kp_{14} 79–83° (Ölbad 90–100°); Kp_{21-22} 80–92° (Ölbad 100–110°); bei gewöhnlichem Druck destillierbar; in verd. schwefelsaurer Lsg. ist die Base gegen Permanganat beständig, in alkal. Lsg. tritt Zers. ein; mit Silbernitratlsg. entsteht eine schwarze Silberoxydausfällung, beim Erwärmen ein Silberspiegel, ist in k. W. nicht so ll. wie das Isomere, in organischen Lösungsmitteln spielend ll. Mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure wurde eine ölige Ausfällung erhalten. — *Pikrat des 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-2-ons*, $C_{14}H_{18}N_4O_8$, kleine, derbe Nadeln u. Mk., in k. A. swl., selbst in h. A. bedeutend schwerer l. als das Pikrat der isomeren Base, läßt sich aus h. W. umlösen, ist aber in k. W. noch beträchtlich l., beginnt bei 162° (korr.) zu sintern, schm. bei 176° (korr.) zu einer klaren, braunen Fl. — Eine Probe eines von LIEBERMANN und CYBULSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 579; C. 95 I. 1030) dargestellten Präparates des natürlichen Hygrins wurde untersucht u. das Pikrat derselben dargestellt. *Oxim des 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-2-ons*, krystallinische M. aus sd. Lg. oder Äther, F. 125° (korr.). — *Diacetonamin*, $C_8H_{18}NO$, Kp_{14} 25° (Ölbad 50°). — *Diacetonmethylamin*, C_7H_8NO , das aus Diacetonalkamin, das aus Diacetonamin u. Na u. absol. A. oder nach der Vorschrift von KAHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1318; C. 97. II. 191) dargestellt wurde; basisches Öl, Kp_{16} 50–53° (Ölbad 70–80°) farblos, leicht beweglich, löst sich in jedem Verhältnis in W., hat einen mentholartigen Geruch und erzeugt beim Einatmen Schwindel und Kopfschmerzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4104–15. 29/12. [12/12.] 1913. Chem. Inst. Univ. Berlin.) JUNG.

George Stanley Walpole, *Brechungs-exponenten von Solen und Gelen der Gelatine*. Vf. teilt Best. des Brechungs-exponenten mit einem ZEISS'schen Eintauchrefraktometer an einer Reihe von *Gelatine-Wasser-Systemen* mit. Dabei kommt Vf. größtenteils zu wesentlich anderen Ergebnissen als FREI (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 192; C. 1910. I. 1980). Der Brechungs-exponent der Gelatine ist bei konstanter Temp. eine lineare Funktion der Konzentration (g im l) und unabhängig davon, ob die Gelatine in Sol- oder Gelform anwesend oder mit S., Alkali oder Salzen versetzt ist. In wss. Gelatinesolen und -gelen ist die Gelatine-konzentration an der dem Glas zunächst gelegenen Oberfläche entweder gleich der Gelatinekonzentration in der übrigen Fl. oder gleich derselben multipliziert mit einem Faktor, welcher bei gewöhnlichen Lsgg. stillschweigend als Einheit angenommen wird. Der Brechungs-exponent von trockener, aschenfreier Handels-gelatine bei $17,5^\circ$ ist $0,001824$ pro $1 g$ in 100 cm W. (Kolloid-Zeitschrift 13. 241—48. November [22/7.] 1913. London. WELLCOME Physiological Research Lab.) GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

R. Spallino, *Über die Gegenwart des Bariums und Arsens in den in Italien verarbeiteten Tabaken*. Vf. hat eine größere Anzahl von Tabaksproben auf ihren Gehalt an As u. Ba untersucht u. gefunden, daß die darin enthaltenen Ba-Mengen zu gering sind, um irgendwie schädlich wirken zu können. Dagegen wurden relativ beträchtliche Mengen As (bis $1,02$ mg in $100 g$ getrockneter Substanz) festgestellt. Der Gehalt an As stammt offenbar weniger aus dem Boden als vielmehr von äußerlicher Behandlung der Blätter mit As-haltigen Mitteln zwecks Vernichtung der die Pflanze befallenden schädlichen Insekten. Um eine Gesundheitsschädigung bei Verarbeitung u. Verbrauch auszuschließen, empfiehlt Vf. den Kauf von Blättern aus solchen Gegenden, in welchen derartige As-haltige Mittel in weitem Umfange angewendet werden, erst nach vorhergehender quantitativer Best. des As vorzunehmen. Betreffs der angewendeten Bestimmungsmethoden muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 43. II. 475—81. 30/10. [12/9.] 1913.) CZENSNY.

A. W. Schorger, *Die Oleoresine der Jeffrey- und der Einblattfichte*. Nach einer Zusammenstellung der einschlägigen Literatur beschreibt Vf. seine Verss.: 1. *Oleoresin der Einblattfichte*. (*Pinus monophylla* Torr. et Fran.) Die Analyse des Rohprod. ergab $19,0\%$ äther. Öl, $79,63\%$ Kolophonium, $0,11\%$ Verunreinigungen und $1,26\%$ W. Das ätherische Öl, $D_{15}^{20} 0,8721-0,8733$, $n_D^{15} = 1,4732-1,4733$, $\alpha_D^{25} = +14,41-17,26^\circ$ wurde durch fraktionierte Dest. ($155,9-190^\circ$) in 11 Teile zerlegt. Die Fraktion von 160° , $D_{15}^{20} 0,8576$, $n_D^{15} = 1,4685$ bestand zum größten Teile aus *d*- α -Pinen ($80-85\%$ des äther. Öles); des weiteren konnten isoliert werden $4-5\%$ *l*- oder *i*-Limonen und $4-6\%$ *d*-Cadinen. Das Kolophonium, SZ. 155,9, VZ. 163,3 ergab $7,22\%$ Resene und Resensäure, Krystalle aus Aceton, F. $129-130^\circ$ (Beginn) u. 135° (vollständige Verflüssigung). Die Resensäure ist der Abietinsäure isomer. — 2. *Oleoresin der Jeffreyfichte* (*Pinus Jeffreyi*) enthält äther. Öl $9,66\%$, W. $1,69\%$, Verunreinigungen $0,47\%$, Kolophonium $87,88\%$. Das ätherische Öl, $D_{15}^{20} 0,6951-0,7110$, $n_D^{15} = 1,3927-1,4060$ bestand aus ca. 95% *n*-Heptan und 5% eines Aldehyds, wahrscheinlich Citronellal. Das Kolophonium enthält $12,5\%$ Resene u. der Abietinsäure isomere Resensäuren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 971—73. Dez. [25/9.] 1913. Madison. Wisconsin. Forest Products Lab.) GRIMME.

Marston Lovell Hamlin, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil VIII. Weitere Studien über die Einwirkung von Aminosäure und Ricinussamenlipase auf Ester.

(Teil VII: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 624; C. 1913. II. 280.) Glycin, Alanin, Phenylalanin u. Ricinussamenlipase sind in ihren lipolytischen Wrkgg. auf Methyl-, Äthyl-, Glycerintri- und Phenylacetat, Äthylbutyrat, sowie Äthyl- u. Phenylbenzoat untersucht. Die Wrkgg. von Ricinussamenlipase auf Ricinusöl und Olivenöl sind verglichen u. gemessen. Es wurde ferner gezeigt, daß die auswählende Wrkg. von Glycin auf Methylacetat u. Äthylbutyrat in Ggw. von bestimmten Konz. an HCl, eine ausgesprochenere ist, und ist diese Wrkg. auch durch Messung festgestellt. Ferner ergab sich, daß die Hydrolyse von Methylacetat u. Äthylbutyrat nicht der Wasserstoffionenkonz. der Glycin-Chlorwasserstoffsäurelsg. proportional ist, u. daß diese Ungleichheit, welche durch Messung festgestellt wurde, verhältnismäßig groß ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1897—1904. Dez. [4/10.] 1913. New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil IX. *Extraktionsversuche mit Ricinussamenlipase*. (Teil VIII. vgl. vorstehendes Referat.) Die Ergebnisse der Extraktionsverss., bei welchen die lipolytische Aktivität der Filtrate u. Rückstände eines *Ricinussamenpräparates* nach dem Behandeln mit W., 0,1 mol. NaF, mol. NaCl und mol. Methylalkohollsgg. in ihrer Wrkg. gegen Äthylbutyrat und Glycerintriacetat untersucht wurde, bestätigen die in der fünften u. sechsten Abhandlung (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 601 und 616; C. 1913. II. 279. 280) gezogenen Schlüsse. Es folgt auch aus den vorliegenden Unterss., daß die hemmenden Einflüsse der genannten Lsgg. auf die *Lipase* durch ausfallende, bzw. koagulierende Wrkgg. hervorgerufen werden. In dem Ricinussamenpräparat scheinen zwei Lipasen vorhanden zu sein. Die eine Lipase ist in W. l., die andere dagegen ist in W. unl. Die eine wirkt auf Äthylbutyrat stärker ein als auf Glycerintriacetat, die andere verhält sich umgekehrt. Extraktionsverss. mit Lsgg. von $MgSO_4$ u. $MnSO_4$, welche eine Beschleunigung bei den unfiltrierten Präparaten ergaben, deuten an, daß die Beschleunigungen hauptsächlich durch die Wrkg. der Salze auf die Rückstände hervorgerufen werden. Filtration verringert die beschleunigende Wrkg. dieser Salze. In bezug auf die Einzelheiten, deren Ergebnisse in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt sind, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1904—15. Dez. [4/10.] 1913. New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

Arthur F. Sievers, *Individuelle Veränderung im Alkaloidgehalt von Belladonnapflanzen*. Bericht über den Einfluß von Standort, Bodenbeschaffenheit, Größe der Pflanzen und Erntezeit auf den Alkaloidgehalt. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Agric. Research I. 129—46. 10/11. 1913. Washington. D. C. Dept. of Agriculture. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Frank Tutin, *Die Bestandteile von Sennablättern*. Der alkoh. Extrakt der Blätter von *Cassia angustifolia*, Vahl, aus Tinnevely, liefert bei der Behandlung mit Wasserdampf eine kleine Menge eines dunkelgefärbten, aromatisch riechenden äther. Öles; im Destillationsgefäß bleibt eine dunkle wss. Lsg. und ein dunkelgrünes Harz. Die wss. Lsg. wird mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. eingeengt und mit PAe. gefällt; die bleibende Lsg. wird eingedampft und der Rückstand in Ä. gel. Dieser äth. Lsg. entzieht $(NH_4)_2CO_3$, *Salicylsäure*; außer dieser ist noch Aloemodin vorhanden. Beim Behandeln des durch PAe. gefällten Nd. mit Ä. bleibt *Rhein*, $C_{15}H_{20}O_8 = C_{14}H_{16}O_8(OH)_2 \cdot CO_2H$, orange Nadeln aus Pyridin, F. ca. 318°, ungelöst. *Diäcetylrhein*, gelbe Nadeln aus Acetanhydrid mit Krystallacetanhydrid, F. 258° (nach dem Trocknen bei 130°); das Verhalten in h. Xylol (Journ. Chem. Soc. London 99. 946; C. 1911. II. 220) beruht auf dem Verlust der Krystallflüssig-

keit. — Die vom Rhein abgetrennte ätherische Lsg. gibt nach dem Waschen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ an verd. Na_2CO_3 *Kämpferol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$, ab, hellgelbe Nadeln aus schwach verd. A., F. 274°. *Tetraacetylkämpferol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$, farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ aus A., F. 183° (nach dem Trocknen bei 110°); der doppelte F. des Stoffes (PERKIN, WILKINSON, Journ. Chem. Soc. London 81. 587; C. 1902. I. 1356) beruht auf einem Gehalt an Krystallflüssigkeit; beispielsweise wurde noch aus Essigester $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_{10} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ erhalten. *Tetrabenzoylkämpferol*, $\text{C}_{45}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$, farblose Nadeln mit Krystallflüssigkeit aus Xylol + Essigester, F. 237–238° (nach 5-stdg. Trocknen bei 170°). — Nach Entfernung des Kämpferols wird die äth. Lsg. mit ziemlich konz. Na_2CO_3 geschüttelt, wobei *Aloeemodin*, bräunlichorange Nadeln aus Essigester, F. ca. 218°, erhalten wird. — Aus der mit Ä. extrahierten wss. Lsg. fällt verd. H_2SO_4 einen braunen, amorphen Nd.; nach Entfernung der H_2SO_4 durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entzieht Amylalkohol der Lösung ein neues Glucosid, *Kämpferin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$, gelbe Nadeln mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus W., F. 185–195° (Zers.); liefert bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Kämpferol und 2 Mol. d-Glucose. — Endlich enthält die wss. Lsg. noch ein Gemisch von Glucosiden des Rheins und Aloeemodins, das Mg-Salz einer organischen S. und Zucker.

Aus dem PAe.-Extrakt des Harzes scheidet sich beim Behandeln mit Ä. *Myricylalkohol* ab. Aus der äth. Lsg. läßt sich ein *Phytosterolin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_6$, farblose, mkr. Nadeln aus verd. Pyridin, F. ca. 290°, *Acetylderivat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, isolieren. Die neutralen Stoffe in der äth. Lsg. werden verseift, wobei Palmitin- und Stearinsäure erhalten werden. Das Unverseifbare besteht aus Myricylalkohol und einem *Phytosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, Tafeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus Essigester + verd. A.; F. 142–143°, $[\alpha]_D = -37,8^\circ$ (0,2770 g getrocknete Substanz in 20 ccm Lsg. in Chlf.); *Acetylderivat*, Blättchen, F. 128°.

Sennablätter derselben Art aus Lima enthalten außer den angeführten Stoffen *Isorhamnetin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, gelbe Nadeln aus A., F. 302°, aber kein Mg-Salz. — Blätter einer alexandrinischen Varietät (*Cassia acutifolia*, Delile) enthalten Myricylalkohol, ein Phytosterolin, Rhein, Aloeemodin, Kämpferol und Isorhamnetin, und zwar die letzteren vier in überwiegender Menge als Glucoside.

Einige von TSCHIRCH und HIEPE (Arch. der Pharm. 238. 427; C. 1900. II. 871) erwählten Bestandteile von Sennablättern, nämlich *Sennaisoemodin* u. *Sennachrysophansäure* (*Chrysophanol*) konnten nicht gefunden werden; die Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8$ ist wahrscheinlich ein Gemisch annähernd gleicher Teile Rhein und Aloeemodin; *Sennarhamnetin* ist identisch mit Isorhamnetin. (Journ. Chem. Soc. London 103. 2006–23. Nov. 1913. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

F. A. Miller und J. W. Meader, *Die Prüfung von individuellen Pflanzen von Datura Stramonium L., Datura Tabula L. und anderen Arten und Varietäten*. Die Verss. der Vff. zeigen den Einfluß von Wachstumsbedingungen und Düngung auf den Alkaloidgehalt. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1014–16. Dez. [März.*] 1913. Indianapolis. Abt. f. Botanik u. analyt. Chemie von ELY LILLY & Co.) GRIMME.

Emil Zak, *Studien zur Blutgerinnungslehre*. II. Mitteilung. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 2; C. 1912. II. 1979.) Es werden Verss. mitgeteilt, welche die für die Aktivierung des Fibrinfermentes spezifische Rolle der als Lipoide erkannten Substanzen des weiteren erweisen sollen, u. es wurde geprüft, wie sich anderweitig als durch Extraktion mit PAe. in ihrer Gerinnbarkeit gehemmte Plasmen den wirksamen Phosphatiden gegenüber verhalten. Nachdrücklich wird auf den schon A. SCHMIDT bekannten Parallelismus in der Wrkg. von Zellen, bezw. deren Trümmern und von Lecithin hingewiesen. Die Gerinnungsverzögerung von

nach HAMMARSTEN sedimentiertem Pferdeoxalatplasma läßt sich durch Lipoidzusatz prompt beseitigen. Durch Pukallisieren erfährt ein Oxalatplasma eine beträchtliche Gerinnungsverzögerung, welche durch Zusatz der Rinderhirnphosphatide überkompensiert wird. — Aus Verss. über die Wrkg. lipoidarm gemachter Erythrocytenlg. ergab sich, daß das an und für sich gerinnungsbeschleunigende, hämolytierte Blut durch Extraktion mit PAe. in seiner gerinnungsbeschleunigenden Wrkg. gesteigert wird; es muß also im PAe.-Extrakt der Erythrocyten eine gerinnungshemmende Substanz vorhanden sein. Der PAe.-Extrakt der Pferdeblutkörperchen enthält eine die Gerinnung des Oxalatpferdeblutplasmas hemmende Substanz; durch den Wegfall derselben gewinnt der aus Hämoglobin und dem Stroma bestehende wasserlösliche Anteil exquisit gerinnungsbeschleunigende Wrkg. Eine deutlich gerinnungshemmende Wrkg. zeigt das im PAe.-Extrakt der Erythrocyten enthaltene Cholesterin, welches andererseits beim lipoidarmen Plasma nicht imstande ist, den Fortfall der gerinnungsauslösenden Lecithine zu ersetzen. Der Wegfall der Plasmalipoide kann nur durch lecithinartige Substanzen wett gemacht werden; andere gerinnungsbeschleunigende Substanzen, welche vom Lecithin chemisch verschieden sind, können dessen funktionelle Wrkg. nicht übernehmen, so daß sie also nur als sekundär gerinnungsbeschleunigende Substanzen aufgefaßt werden können. Die *gerinnungsauslösende Wrkg. der Lecithine* ist eine spezifische. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 1—13. 28/10. 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.

Maurice Nicloux, *Die Gesetze der Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut in vitro*. Vf. hat die Verss. von DOUGLAS und HALDANE (Journ. of Physiol. 44. 275; C. 1912. II. 1284) wiederholt, wobei er das CO im Blut mit Hilfe des von ihm kürzlich (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 947; C. 1913. II. 1838) beschriebenen App. bestimmte. Es ergab sich, daß das mit dem Gemisch von CO und O in Berührung gebrachte Hämoglobin der Blutkörperchen sich mit den beiden Gasen in einem Verhältnis verbindet, welches von dem Druck der beiden Gase im Gasgemisch und dem Massenwirkungsgesetz bestimmt wird. Das gleiche gilt auch für Gemische von CO und Luft, und es genügt, den O-Gehalt der Luft in Rechnung zu ziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1425—28. [22/12.] 1913.) DÜSTERBEHN.

R. Schneider und K. Hrler, *Beitrag zur Frage der Bildung und Wirkung der Leucine*. Vf. stellten vergleichende Verss. an, in denen die Leucocyten einerseits durch verschiedene Eingriffe, wie durch Erhitzen auf 52—55°, durch wiederholtes Gefrierenlassen und durch Erstickern mit CO₂, abgetötet und extrahiert und andererseits unter möglicher Schonung in 5%iger Serumkochsalzlg. digeriert wurden. Es hat sich wieder gezeigt, daß die Methode der Digestion in 5%ig. Serumkochsalzlg. die beste ist, um die baktericiden Substanzen aus den Kaninchenleucocyten zu erhalten. Die so erhaltenen Serumkochsalzlösungsdigeste stehen dank ihres größten Leucingehaltes in ihrer abtötenden Wrkg. den Bakterien, besonders auch den Typhusbacillen gegenüber an der Spitze. Ihnen folgen die Gefrierextrakte, und am schwächsten sind die Kochsalzlösungsprodd., die nicht selten jeder Bakteridie entbehren. Die Anschauung bleibt zu Recht bestehen, daß die Leucocyten außer durch Phagoocytose auch dadurch zur Verteidigung des Organismus beitragen, daß sie sich aktiv der Leucine entäußern und außerhalb der Zelle die Mikroorganismen vernichten. (Arch. f. Hyg. 81. 372—85. [4/10. 1913.] München. Hygien. Inst. Univ.) PROSKAUER.

Karl Landsteiner und Emil Prašek, *Über die Aufhebung der Artspezifität von Serumweiß*. Es werden quantitative Ergebnisse über die Spezifität von Präcipitinreaktion mit verschiedenartig veränderten Eiweißkörpern (Xanthoprotein,

Diazoeiweiß) mitgeteilt und ein neues, einfaches Verf., die Behandlung mit alkoh. SS., angegeben, wodurch es gelingt, einen weitgehenden Verlust der Artspezifität des Serums herbeizuführen. Es gibt nach den Verss. der Vff. und nach früheren Unterss. serologische Eiweißrkk., deren Spezifität von der Beschaffenheit der Spaltprodd. des Eiweißes unabhängig ist. Bei künstlich herbeigeführter Strukturspezifität zeigt sich in allen bisher untersuchten Fällen ein entgegengesetztes Verhalten der Struktur- und der Artspezifität, indem diese um so mehr abnimmt, je ausgeprägter dieselbe ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 211—37. 12/12. [10/10.] 1913. Wien.)

PROSKAUER.

Herbert Seng, *Untersuchung über Hühnereigelbantisera*. Der Ausfall der Präzipitinreaktion mit Hühnereigelbantisera bei verschiedenen Vogelarten zeigt keine Übereinstimmung mit der Einteilung im System. Im Hühnerei nimmt die Fähigkeit des Eigelbes, mit dem spezifischen Antikörper zu reagieren, mit der Bebrütungszeit nicht ab. Embryoextrakte, sowie Blutserum eines Embryos geben keine Rk. Nach Ausschüttung von Eigelb mit A. und Ä. geben weder die Rückstände, noch die extrahierten Stoffe eine Rk. Das Eigelb verliert mit fortschreitender Ätherextraktion allmählich seine biologischen Eigenschaften gegenüber spezifischem Antiserum. Erhitzen von Eigelb hebt die Präzipitation auf. Mehrere Arten von Fischeiern und ein Schlangenei, sowie ein Schlangembryo geben negative Rk. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 355—66. 31/12. [12/11.] 1913. Heidelberg. Patholog. Inst.)

PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Über Antikörperbildung gegen Bandwurmlipotide. Über antigene Eigenschaften von Lipoiden*. Es gelingt, durch Immunisierung von Kaninchen mit Bandwurmlipoiden spezifische Antisera zu erzeugen. Die Antikörperbildung ist schwach und inkonstant bei Immunisierung mit dem lecithinähnlichen Lipoid. Sie erreicht dagegen ähnlich hohe Werte wie bei der Eiweißimmunisierung bei der Immunisierung mit dem kephalinähnlichen Lipoid. Eine Differenzierung zwischen den Lecithin- und Kephalinantikörpern ist nicht möglich, wohl aber zwischen den Lipoid- und Eiweißantikörpern. Die Lipode weisen in physikalisch-chemischer Beziehung manche Analogien mit den Eiweißkörpern auf und lassen eine Übereinstimmung auch im immunchemischen Verhalten als möglich erscheinen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 367—73. 31/12. [20/11.] 1913. Stettin. Serobakt. Lab. d. Stadtkrankenh.)

PROSKAUER.

Ernst Fränkel, *Beiträge zum Studium der Hämolyse*. Chlf. und in viel schwächerem Grade auch Ä. schädigt durch den bloßen Kontakt das hämolytische Komplement in seiner Wirksamkeit. Die Chloroformwrkg. ist von der Menge, resp. dem Verhältnis des zugesetzten Chlf. zum Serum abhängig, dagegen unabhängig von der Menge des absorbierten Chlf. Die Wrkg. teilt sich nicht den sensibilisierten Blutkörperchen mit. Das Chloroformkomplement hat eine hemmende Wrkg. auf intaktes Komplement. Manche Sera erleiden nach Chloroformbehandlung eine Änderung in ihrem Verhalten bei der WASSERMANNschen Rk., so daß Sera die vorher negativ reagierten, nachher hemmen. Gelegentlich wurde auch Auftreten von Eigenhemmung bei vorher positiven Seren beobachtet. Kleine Amboceptor-dosen fördern die Wrkg. der Seifenhämolysen, größere lassen sie unbeeinflusst. Bei ganz großen Serummengen, 1—20 ccu, tritt eine unspezifische, bei vielen Seren beobachtete Hemmung der Seifenhämolysen hervor. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 299—304. 12/12. [7/11.] 1913. Heidelberg. Inst. f. Krebsforschung.)

PROSKAUER.

M. Loewit u. G. Bayer, Anaphylaxiestudien. 6. Mitteilung. Die Abspaltung von Anaphylatoxin aus Agar nach Bordet. (4. u. 5. Mitteilung vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 1; C. 1913. II. 1157.) Der BORDETSche Vers. zur Gewinnung eines akut tödlichen *Anaphylatoxins* durch Einwrkg. von Meerschweinchenserum u. Agar aufeinander konnte in einer größeren Zahl von Experimenten bestätigt werden. Die nach Injektion des so gebildeten anaphylaktischen Giftes auftretenden Symptome (Atmungs- und Kreislaufsveränderungen, Krämpfe) sind denen des gewöhnlichen anaphylaktischen Giftes analog, einzelne qualitative und quantitative Unterschiede werden auf eine schwach entwickelte Giftbildung zurückgeführt. Da als Quelle der Giftbildung die im Agar vorhandenen N-Substanzen vermutet worden waren, wurden Verss. zum Nachweis von Eiweiß im Agar ausgeführt. Der Nachweis gelingt am nativen Agar nur unsicher, jedoch mit Gewißheit in dem mit H_2SO_4 hydrolysierten und trypsinverdauten Bordetagar.

Der native Agar wirkt als anaphylaktogenes Antigen. Er verliert diese Eigenschaft bei der Trypsinverdauung. Dagegen erweist sich ein trypsinverdauter und dialysierter Bordetagar zur Anaphylatoxinbildung *in vitro* noch geeignet. Durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Bordetagar gelingt es, ein „Agarantiserum“ zu erhalten, dessen eiweißabbauende Wrkg. für Bordetagar nachgewiesen werden kann. Dagegen gelingt es durch dieses Antiserum nicht, eine Präcipitinwrkg. im Bordetagar zu erzielen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 164—180. 25/11. 1913. Innsbruck. Inst. für exper. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. Abramow und S. Mischennikow, Über die Entgiftung bakterieller Toxine durch Adrenalin. Das Adrenalin kann Diphtherie- u. Tetanustoxin entgiften. Der Grad der Entgiftung hängt von der Dauer der Berührung und von der Temp., bei welcher sie vor sich geht, ab. Bei 37° entgiftet 1,0 Adrenalin in 24 Stdn. vollkommen die zehnfache Dosis letalis Diphtherietoxin, und 0,05 die gleiche Menge Tetanustoxin. Die Entgiftung gelingt auch bei Zimmertemp. im Verlaufe 1 Stunde im Schüttelapp., findet jedoch nicht immer regelmäßig statt. Eine Entgiftung des Adrenalins durch Toxine findet auch bei langdauernder Berührung nicht statt. (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therapie I. Tl. 20. 235—59. 12/12. [14/10.] 1913. Moskau. Inst. d. Dr. PH. BLUMENTHAL.) PROSKAUER.

S. Voegelman, Niere und Nebenniere. Um eine Beziehung zwischen Nierenaffektion und gesteigerter Nebennierenfunktion nachzuweisen, bestimmte der Vf. am LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräparat den Adrenalinegehalt des Bluteserums von Kaninchen, deren Nieren chemisch (durch Urannitrat, $K_2Cr_2O_7$, Cantharidin), thermisch (durch starke Abkühlung), mechanisch (durch Ureterunterbindung, Quetschung, Nephropexie) u. elektrisch (faradischer Strom) gereizt worden waren. Die Reizung hatte in den meisten Fällen (mit Ausnahme der Nephropexie) eine *Adrenalinämie* zur Folge. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 181 bis 221. 25/11. 1913. Berlin. Exper. biol. Abteil. d. kgl. pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Adolf Eckert, Experimentelle Untersuchungen über geformte Harnsäureausscheidung in den Nieren. Vf. studiert die Verhältnisse, welche an normalen und pathologisch veränderten Hunden und Kaninchen nach intravenöser u. subkutaner Injektion von *Harnsäure* (gelöst in 10% Piperazin) eine mkr. sichtbare *Uratablagerung in den Nieren* herbeiführen. Das Kaninchen scheidet bei intravenöser Injektion Harnsäure (mindestens 0,08 g pro kg) geformte Urate (Sphärolithe) in den gewundenen Kanälchen und Henleschen Schleifen ab. Bei subkutanen Harnsäureinjektionen führen gleiche u. größere Dosen infolge des verlangsamten Eintritts der Harnsäure in die Blutbahn nicht zur Konkrementbildung in den

Nieren. Zellschädigungen von einfacher Verfettung bis zur scholligen Degeneration der Rindenkanälchen wirken hemmend auf die Konkrementbildung oder heben sie ganz auf; je größer die funktionelle Schädigung, um so geringer die B. geformter Urate. Letztere ist also eine Partialfunktion bestimmter Nierenepithelien. Die im Tier experimentell erhaltenen Bilder gleichen in vieler Hinsicht den beim menschlichen Harnsäureinfarkt beobachteten. Die Sekretion der Uratkonkremente in dem Urin bietet zahlreiche Analogien mit der der Vitalfarben, insbesondere des Lithio-karmins. Kaninchenverss. mit Na-Entziehung (Reisfütterung) zeigten, daß die B. von Uratkonkrementen in den Nieren an die Ggw. eines gewissen Na-Gehaltes der Gewebssäfte gebunden ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 244—98. 25/11. 1913. Breslau. Pathol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Max Hausmann, *Die spontane Schwefelwasserstoffentwicklung der Leber und des Eierklars. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfhydrylgruppe.* (Vgl. HEFFTER u. HAUSMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 213; C. 1904. I. 1014.) Frische, gehackte Kalbsleber gibt nach Erhitzen auf mindestens 60° oder bei Spiritus- (50 bis 100%) oder Phenolzusatz (4—90%) während einiger Tage „spontan“ Schwefelwasserstoff ab. Beim autolytischen Liegenlassen der Leber geht diese Fähigkeit zur H₂S-Abgabe verloren. Die H₂S-Abgabe ist abhängig von der in der Leber mit der Nitroprussidnatriumrk. nachweisbaren Sulfhydrylgruppe u. läßt sich nur so lange hervorrufen, als solche SH-Gruppen vorhanden sind. Andere tierische Organe und Hefe geben bei den gleichen Eingriffen ebenfalls H₂S ab. Genuines Eierklar verhält sich schon aus dem Grunde negativ, weil es unverändert überhaupt keine präexistierende Sulfhydrylgruppe besitzt. Der Mechanismus der spontanen H₂S-Ausgabe scheint auf folgenden zwei Umsetzungen zu beruhen: a) Schwefelkaliumlegg. bilden besonders auf Phenolzusatz Polysulfide. b) Eierklar mit Polysulfiden versetzt gibt bei der unter Spiritus- oder Phenoleinw. erfolgenden Koagulation H₂S ab. Da dem Eierklar eine präexistierende SH-Gruppe fehlt, erklärt die HEFFTERsche Hypothese von der H₂S-Entw. auf Schwefelzusatz (Med.-naturwiss. Archiv 1. I. 81; C. 1907. II. 822) das Wesen des Prozesses nicht vollständig. (Biochem. Ztschr. 58. 65—91. 11/12. [26/10.] 1913. St. Gallen.)

BLOCH.

T. Sugimoto, *Über die antitryptische Wirkung des Hühnereierweißes.* Natives Hühnereierweiß zeigt eine intensive antitryptische Wrkg., welche an der Caseinverdauung gemessen, erst bei einer Verdünnung von 1 : 5000 schwindet. Dieselbe ist hauptsächlich an die Globulinfraction gebunden, während der Albuminfraction nur eine geringe Hemmungswrkg. zukommt. Die Hemmungswrkg. des Eiereiweißes, wie auch des Globulins läßt sich durch Extraktion mit Äther, Petroläther, Essigester, Benzol u. Benzin bedeutend abschwächen, wobei Petroläther u. Äthyläther die stärkste, Essigester eine etwas schwächere, u. Benzol u. Benzin die schwächste Abnahme der Hemmung herbeiführen; auch Ausschütteln mit Olivenöl schwächt die Trypsinhemmung des Eiereiweißes. Zusatz der aus dem Eiereiweiß hergestellten Lipoiden, sowie von Ovocithin, Gehirn- u. Leberlipoiden zu dem mit Petroläther extrahierten Eiereiweiß konnte die Hemmungswrkg. des Eiereiweißes nicht wesentlich verstärken; auch die Lipoiden allein üben in den angewandten Konzentrationen auf die tryptische Caseinverdauung eine nur geringe Hemmungswrkg. aus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 14—26. 28/10. Pharmakol. Inst. Univ. Wien-Tokio.)

BLOCH.

T. Sugimoto, *Pharmakologische Untersuchungen am überlebenden Meerschweinchenuterus.* Der isolierte Meerschweinchenuterus verhält sich den untersuchten Giften gegenüber wie der isolierte Darm. Pituglandol erregt in kleineren oder größeren Dosen den Meerschweinchenuterus. Oxalsäures Natrium ruft — wahr-

scheinlich je nach der Höhe des Entkalkungsgrades — Erniedrigung des Tonus u. Verminderung der Pendelbewegungen oder Erregung mit Tonussteigerung u. Vergrößerung der rhythmischen Spontanbewegungen hervor. *Calciumchlorid* bedingt Tonussteigerung am entkalkten Organ. *Strophanthin* wirkt in kleinen Dosen erregend, in größeren Dosen erzeugt es allmählichen Tonusfall u. Stillstand der Bewegungen. *Nicotin* wirkt auf den isolierten Meerschweinchenuterus nicht merklich, während es in situ dieses Organ zu mächtiger Kontraktion bringt. *Pilocarpin* kontrahiert; diese Kontraktion kann schon durch kleine Atropinmengen aufgehoben werden. *Chinin* erzeugt selbst in kleinen Dosen zunächst starke Kontraktion mit sofortiger Tonusabnahme und Lähmung. *Adrenalin* hemmt den isolierten Meerschweinchenuterus; unter Aufhören der rhythmischen Spontanbewegungen tritt maximale Verlängerung seiner Muskelemente ein; diese maximale Erschlaffung kommt auch zustande, nachdem das Organ durch Bariumchlorid in tetanische Kontraktur versetzt worden ist. *Histamin* erzeugt Kontraktur bei Aufhören der Spontanbewegungen. *Atropin* verstärkt in kleinen Dosen die Uterusbewegungen; selbst durch große Dosen ist eine Lähmung nicht zu erzielen; durch Pituglandol oder Pilocarpin erzeugte Tonussteigerung kann aber leicht durch Atropin rückgängig gemacht werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 27—41. 28/10. Pharmakol. Inst. Univ. Wien.)

BLOCH.

George Baehr und Ernst P. Pick, *Pharmakologische Studien an der Bronchialmuskulatur der überlebenden Meerschweinchenlunge*. Das überlebende Meerschweinchenlungenpräparat stellt für die pharmakologische Analyse ein gutes Prüfungsobjekt dar. — *Pepton* (Witte), *Histamin*, *Hypophysenextrakt*, *Pilocarpin*, *Physostigmin*, *Cholin*, *Atropin*, *Nicotin*, *Tyramin*, *Ergotoxin*, *hypotonische Kochsalzlösung*, *Bariumchlorid*, *vanadinsaures Natrium* erzeugen, in TYRODEScher Fl. gelöst, beim Durchströmen des überlebenden Meerschweinchenlungenpräparates Bronchialkrampf. Der durch periphere Nervenregung des Lungenpräparates erzeugte Bronchialkrampf kann bei Durchströmung von TYRODEScher Fl., welche Atropin, Äther, Chloroform, Urethan, Amylnitrit, Adrenalin, Kaffein, Chinin, Jodnatrium, hypertonische Kochsalzlösung enthält, entweder dauernd (bei Atropin u. Adrenalin) oder vorübergehend (Äther, Chloroform, Urethan, Amylnitrit) beseitigt werden. Die durch Adrenalin gesetzte intensive Erregung der sympatischen Bronchodilatoren paralyisiert für längere Zeit die Erregbarkeit der parasympathischen Bronchokonstrukturen durch Pilocarpin, Physostigmin, Cholin, Hypophysenextrakte, sowie die bronchokonstritorische Wrkg. von Nicotin, Tyramin u. Ergotoxin; der durch Adrenalin gelöste Histaminkrampf ist jedoch sofort wieder durch neue Histaminapplication auslösbar, der durch Adrenalin behobene Peptonkrampf erst nach 17—23 Minuten während der Peptondurchströmung. Atropin wirkt in den ersten Minuten der Lungenspülung, wahrscheinlich durch Erregung der peripheren Vagusendigungen bronchospastisch, hierauf durch Lähmung derselben Endigungen krampflösend. Alle dilatierend wirkenden Agenzien erwiesen sich befähigt, den Peptonkrampf zu beheben; es ist wahrscheinlich, daß der wesensgleiche anaphylaktische Bronchospasmus demselben Wirkungsmechanismus der dilatierend wirkenden Stoffe unterliegt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 41—64. 28/10. Pharmakol. Inst. Univ. Wien u. New York.)

BLOCH.

George Baehr und Ernst P. Pick, *Beiträge zur Pharmakologie der Lungengefäße*. Die in der vorstehenden Mitteilung angewandte Methode, die überlebende, künstlich geatmete Meerschweinchenlunge vom Pulmonalkreislauf aus mit Stoffen durchzuspülen, welche die Bronchialmuskulatur direkt oder vom Nerven aus beeinflussen, hat die Vff. veranlaßt, die Frage über den Einfluß des Kontraktions- und Füllungszustandes der Lungengefäße auf die Atmung zu studieren und mit dieser

Versuchsordnung das Verhalten der Lungengefäße gegenüber Giften festzustellen. 1 $\frac{1}{100}$ ige Bariumchloridlsg. u. 2 $\frac{1}{100}$ ige Lsgg. von vanadinsaurem Natrium führen in 1—2 Minuten Lungenstarre und mächtigen Gefäßkrampf herbei; weiter wurden geprüft Wittepeptonlsg. (1 $\frac{1}{100}$ ige), Rhodannatriumlsg. (1 $\frac{1}{100}$ ige), Adrenalinlsg. 1 : 100 000, Histaminchlorid (Imidazol Roche, 1 $\frac{1}{100}$ ige), Pilocarpin (hydrochl. 1 $\frac{1}{100}$), Kaffein (natriobenzoic., 1 $\frac{1}{100}$) und Strychnin (nitr., 1 $\frac{1}{100}$). Es zeigt sich, daß zwischen dem Entstehen u. Lösen der Lungenstarre u. dem Kontraktionszustande der Pulmonalgefäße bei den von den Nerven aus wirkenden Substanzen keine Beziehung besteht. Die Blutgefäße der sonst äußerst empfindlichen überlebenden Meerschweinchenlunge sind, wenn überhaupt, nur in sehr bescheidenem Maße durch Stoffe, welche auf Nervenendigungen wirken, zu beeinflussen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 65—72. 28/10. 1913. Pharmak. Inst. d. Univ. Wien. u. New York.) BLOCH.

George Baehr und Ernst P. Pick, *Über Entgiftung der peptischen Eiweißspaltungsprodukte durch Substitution im cyclischen Kern des Eiweißes*. Werden Eiweißkörper (Pferde- und Rinderserum), welche giftig wirkende Pepsinverdauungsprodd. liefern, jodiert, nitriert oder diazotiert, so sind ihre Pepsinspaltprodd. nicht mehr imstande den „Peptonshock“ zu erzeugen. Jod-, Nitro- und Diazoeiweiß bewirken nach intravenöser Injektion am Hunde weder eine Blutdrucksenkung noch eine Gerinnungshemmung; es tritt vielmehr bei ungeändertem Blutdruck in der Regel eine auffällige Gerinnungsbeschleunigung ein. Eine nachfolgende Injektion von wirksamen Pepsinverdauungsgemischen erzeugt die charakteristische, in der Blutdrucksenkung sich ausprägende Shockwirkung; die Gerinnungshemmung dagegen tritt infolge der vorausgegangenen mächtigen Gerinnungsbeschleunigung des Blutes nicht immer ein. Die intravenöse Injektion der obigen Präparate selbst in großen Dosen (2 g pro kg) bewirkt bei Meerschweinchen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Verss. am Hunde keinen Bronchospasmus; die überlebenden tonisierten Froschgefäße werden in ähnlicher Weise, wie durch Wittepepton und zahlreiche Basen trotz Fehlens einer gleichen Wrkg. am Warmblüter mächtig dilatiert.

Die durch Eintritt der Jod-, Nitro- und Diazogruppe in das Eiweiß hervorgerufenen Änderungen spielen sich hauptsächlich an den cyclischen Kernen des Eiweißes, wie am Benzol-, Imidazol- und Indol (Skatol)-Kern ab, und es ist naheliegend, für diese Art der „Entgiftung“ des Eiweißes in ihren Spaltprodd. die an diesen Kernen eingetretenen Veränderungen verantwortlich zu machen. Denn sowohl hydrolytische Spaltungsprozesse, wie sie unter Säureeinwrkg. stattfinden, als auch die Besetzung endständiger Aminogruppen (Formaldehydeiweiß) vermögen nichts an der Giftwrkg. der Pepsinspaltprodd. des so vorbehandelten Eiweißes zu ändern, so daß auch den die obigen Substitutionsprozesse begleitenden Spaltungsvorgängen kaum bei der Veränderung des Eiweißes eine wesentliche Rolle beigemessen werden kann. Es scheint daher nicht unberechtigt, vornehmlich den cyclischen Eiweißkernen und den um diese zunächst gruppierten Atomkomplexen die Ursache an der merkwürdigen Giftwirkung der Pepsinprodukte beizumessen. Während im intakten Eiweißmolekül diese Gruppen gegenseitig abgesättigt u. entgiftet sind, wie etwa künstlich bei der Plasteinbildung, werden durch die Pepsinverdauung dieselben isoliert und gewinnen erst dadurch ihre biologische Aktivität; die weitere völlige Isolierung dieser cyclischen Kerne, welche vornehmlich durch die Trypsinverdauung stattfindet (frühzeitige Abspaltung von Tyrosin und Tryptophan), führt rasch zur Zerstörung der charakteristischen biologischen Wrkg. Mit diesen Anschauungen stehen die Ergebnisse der gleichzeitig durchgeführten Untersuchungen von v. KNAFFL-LENZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 292; C. 1913. II. 1315) über die Bedeutung des Tryptophangehaltes pflanzlicher Eiweiß-

körper für die Giftigkeit ihrer peptischen Spaltungsprodd. im besten Einklang. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 73—91. 28/10. 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Wien u. New York.) BLOCH.

A. Fröhlich und E. P. Pick, *Zur Kenntnis der Wirkungen der Hypophysenpräparate. I. Mitteilung: Wirkung auf Lunge und Atmung.* Wirksame Hypophysenpräparate (Pituglandol HOFFMANN-LA ROCHE, Hypophysinum sulfuricum Höchst, „Hypophysin Vaporole“ B. W. & Co.) bewirken bei intravenöser Injektion an Kaninchen eine eigenartige, vorübergehende Atemstörung, welche charakterisiert ist durch völlig aufgehobenes Inspirium u. krampfhaft, fruchtlose Expirationsverss. (Abdominal- u. Flankenatmung). Bei Meerschweinchen erzeugt sie typischen, häufig zum sofortigen Tode führenden Bronchialkrampf mit konsekutiver Lungenblähung. Diese Atemstörung ist bedingt durch eine Erregung der Vagusendigungen in der Bronchialmuskulatur; sie kann durch ausgiebige Atropinisierung, nicht aber durch Durchschneidung des Vagusstammes verhütet werden. Neben diesem das Krankheitsbild beherrschenden Bronchospasmus treten nach intravenösen Injektionen von Hypophysenpräparaten an nicht narkotisierten Tieren nicht durch Atropin, wohl aber durch Amylnitrit behebbar, rasch vorübergehende Atemstillstände auf, welche wahrscheinlich auf eine Erregung des Atemzentrums infolge Gefäßkontraktion in der Medulla oblongata zurückzuführen sind; sie treten in gleicher Weise nach Adrenalininjektion auf u. sind daher in keiner Weise charakteristisch für die Wrkg. der Hypophysenpräparate. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 92—106. 28/10. 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.

A. Fröhlich und E. P. Pick, *Zur Kenntnis der Wirkungen der Hypophysenpräparate. II. Mitteilung: Wirkung auf die Blutgefäße des Frosches.* Es wurden zum Vers. am LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräparat Pituglandol (HOFFMANN-LA ROCHE), Hypophysinum sulf. (Höchst) und Hypophysin Vaporole (B. W. & Co.), verd. in RINGERScher Fl., benutzt. Diese drei Präparate zeigen deutlich eine vasodilatierende, dem Adrenalin antagonistische Wrkg. Auch Pilocarpin setzt den Tonus der Froschgefäße herab, und diese Herabsetzung kann so beträchtlich sein, daß sie die Wrkg. gleichzeitig zugesetzten Adrenalins aufhebt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 107—13. 28/10. 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.

A. Fröhlich und E. P. Pick, *Zur Kenntnis der Wirkungen der Hypophysenpräparate. III. Mitteilung: Beeinflussung der Ergotoxinwirkung durch Hypophysin.* Hypophysenextrakte vermögen die Ergotoxinlähmung der sympathischen Vasokonstriktorenendigungen aufzuheben. Histamin ist auf die Ergotoxinlähmung ohne Einfluß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 114—18. 28/10. 1913. Pharmakol. Inst. Univ. Wien.) BLOCH.

R. Abl, *Pharmakologische Beeinflussung der Harnsäureausscheidung.* Nach einer kritischen Besprechung der neueren Harnsäuretheorien werden klinische Befunde mitgeteilt, in denen eine Herabsetzung der Harnsäureausscheidung erzielt wurde durch Ca-Salze (CaCO₃, Ca-Lactat), BaSO₄, Bismutum subnitricum Uzara, eine Erhöhung der Harnsäureausscheidung durch Senf, As, Brechweinstein, Brechwurz, Colebicin, Thorium X, Diarrhoica, S, Santonin, Glycerin, Chloralhydrat, Cholin, Neurin, Physostigmin, Sr, NaHCO₃, Piperazin, eine Aufhebung der harnsäureausschwemmenden A tophanwirkung durch Ca-Salze, BaSO₄, Uzara, Atropin. Auf Grund der Resultate wird die Vermutung ausgesprochen, daß eine deutliche, einsinnige, sofortige Wrkg. in bezug auf Vermehrung oder Verminderung der Harnsäureausscheidung vor allem den wl. oder schwer resorbier-

baren Stoffen, die dadurch einen lokalen Angriffspunkt im Darmrohr gewinnen, zukommt. Es wird gezeigt, daß ein Parallelismus besteht zwischen der pharmakologisch beeinflussten Durchblutung des Pfortadergebietes, der Sekretion der Verdauungsdrüsen und andererseits der ausgeschiedenen Harnsäuremenge. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 119—63. 25/11. 1913. Wiesbaden. Innere Abteil. des städt. Krankenhauses.)

GUGGENHEIM.

Herbert Wolf, *Untersuchungen am Atemzentrum über Synergismus und Antagonismus von Giften*. Durch Unters. am rhythmisch tätigen Atemzentrum läßt sich der *Synergismus Morphin-aliphatisches Narkoticum* (Urethan, Veronal, Äther) messend verfolgen, und zwar exakter, als wenn man die Allgemeinnarkose als Kriterium benutzt (vgl. hierzu HAMMERSCHMIDT, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 374; C. 1911. I. 170). Die synergistische Wrkg. tritt auch auf, wenn Dosen des aliphatischen Narkoticums verwendet werden, die am Atemzentrum überhaupt keine Wrkg. zeigen. Bezieht man das Zusammenwirken auf den sichtbaren Effekt, so ist dieser ein potenziertes. Die stärkeren Grade dieses Synergismus äußern sich als oligopnoischer Zustand mit gesteigertem Vagustonus. *Nicotin* ist insofern ein Antagonist des Morphins, als es das morphinisierte Atemzentrum vorübergehend zur frequenteren Atmung reizt. Therapeutischer Nutzen ist davon nicht zu erwarten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 298—310. 25/11. 1913. Freiburg i. B. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

H. Dominici und Ostrovsky, *Über die Wirkung der diffusiblen Gifte des Kochschen Bacillus auf die normalen Gewebe*. Nach der allgemeinen Annahme werden die tuberkulösen Degenerationserscheinungen (Nekrose, Sklerose, Verkäsung) namentlich durch die Fett-Wachssubstanzen des Kochschen Bacillus hervorgerufen und sind infolge deren Unlöslichkeit an die Depotstelle dieser Prodd. lokalisiert. Hingegen soll es nicht möglich sein, mit diffusiblen Proteinsubstanzen des Bacillus tuberkulöse Läsionen hervorzurufen. Die Vers. der Vf. stellen diese Annahme in Frage. Sie injizierten Meerschweinchen verschieden vorbehandelte Extrakte des Tuberkelbacillus, und zwar 1. einen wss. Extrakt, der aus gewaschenen und mit Ä. entfetteten lebenden Bacillen bei 42° hergestellt worden war, und welcher dialysable und kolloid gel. Proteinsubstanzen enthielt, 2. einen bei 70° hergestellten Extrakt, der durch Dialyse in eine dialysable und eine kolloide Fraktion getrennt war, 3. einen bei 100° gewonnenen Extrakt. Alle Prodd. waren vor der Injektion durch Chamberland filtriert worden. Mit Extrakt 1 und 2 wurden in den verschiedensten Organen (Lunge, Leber, Milz, Lymphknoten etc.) typische tuberkulöse Läsionen hervorgerufen, mit Extrakt 3 blieben die histologischen Modifikationen auf den Inokulationsherd beschränkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1171—73. [8/12.* 1913].)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Sawjalow, *Über die Schwefelwasserstoffgärung im schwarzen Heilschlamm*. Die hauptsächlichste Ursache der H₂S-Schlamm ist in der biologischen Sulfat-reduktion zu suchen und nicht etwa in der Eiweißfäulnis. Zur Isolierung des Erregers der Schwefelwasserstoffbildung bediente sich Vf. einer Nährflüssigkeit, die von BEIJERINCK empfohlen wurde. Vf. beschreibt den Mikroorganismus, welcher dabei in Betracht kommt, u. welchen er zuerst als Verwandten des *Microspira desulfuricans* ansah. Derselbe ist von den von BEIJERINCK u. A. beschriebenen aber morphologisch sehr verschieden. Die von ihm untersuchte Form verursacht eine ziemlich

verwickelte milchsäure Gärung, die im ersten Stadium CO_2 und H entwickelt; im zweiten Stadium oxydiert sich die gebildete Essigsäure z. T. vollständig zu CO_2 u. W. Das Verhältnis von CO_2 zu H_2S ist 5,18 gleich. Die vom Vf. angeführten quantit. Versuche beweisen, daß *Actynomyces pelogenes*, welchen Namen er für *Microspira* wählt, das ganze Schwefeleisen des schwarzen Schlammes einzig u. allein produzieren kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 440—47. 29/11. 1913. Odessa. Physiol. Kabinett d. Univ.) PROSKAUER.

Adalbert Blochwitz, *Vergleichende Physiologie der Gattung Aspergillus*. Untersucht wurde das physiologische Verhalten bei etwa 40 Aspergillen. Je ähnlicher die Formen waren, desto ähnlicher war die Lebensweise. Im System setzen sich die *Oxalsäurebildner* aus 3 Gruppen morphologisch u. physiologisch ähnlicher Arten zusammen. In Ammoniumnitratlösung wird fast nie Oxalsäure produziert außer von einem Stamm, welcher durch stets enorme Mengen S. auffiel. — Sämtliche Formen wurden einerseits bei anfangs neutraler oder durch CaCO_3 dauernd neutral erhaltener Rk. gezogen, andererseits bei verschieden stark saurer u. alkal. Rk. von $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ Normalität steigend, sowohl mit Kaliumnitrat wie Ammoniumnitrat (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Fruchtsäure, Magnesiumhydrat, Kaliumhydrat u. Kaliumcarbonat). Sämtliche Oxalsäurebildner gedeihen schlecht oder gar nicht auf dauernd oder stärker alkal. gehaltenen Lsgg., vertragen dagegen höhere Säurekonzentration. Je stärker das Oxalsäurebildungsvermögen, desto größer die Empfindlichkeit gegen OH-Ionen, u. desto größer die Toleranz gegen SS. Die nicht oxygenen Arten sind in ihren Ansprüchen gegen SS. u. Alkalien sehr empfindlich. Die Oxyphilen bauen die organ. SS. nur z. T. ab, die Oxalsäurebildner nur bis Oxalsäure, die übrigen zu CO_2 .

Von den oxyphoben Arten zerstören die einen die organischen SS. vollständig bis zur Neutralität, die anderen greifen sie nicht an. Die oxyphilen Arten werden häufiger gefunden; sie sind fast omnivor. Während bis auf einen Ammoniakpilz alle mit KNO_3 gleich gut gedeihen, werden viele durch die durch Ammoniumnitrat freiwerdende Salpetersäure mehr oder weniger benachteiligt, nur die oxygen im allgemeinen nicht. Ursache der Verschiedenheiten dürfte in der Ausbildung, bezw. Hemmung reduzierender Enzyme zu suchen sein. Vf. beschreibt noch die Enzyymbildung, ferner das steatolytische Vermögen und die organischen Nährstoffe. Zuletzt wird der Einfluß der Temperatur, der Feuchtigkeit, sowie des Lichts ausführlicher behandelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 497—502. 13/12. 1913. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst.) PROSKAUER.

S. R. Trotman, *Ein farbstoff erzeugender Bacillus, der Gerbsäure zersetzt*. Im Auszug. Die Verfärbung einiger Leder konnte auf die Verwendung einer Art Sumach zurückgeführt werden, aus dem ein Bacillus dargestellt wurde, der auf gesundem Leder die gleichen Verfärbungen hervorrief. In Peptonbrühe wächst er farblos, erzeugt aber bei Ggw. von wenig Gerbsäure schnell Braunfärbung. Bei Wachstum in sterilem Sumachextrakt ist die Erzeugung des Farbstoffs mit Verbrauch an Gerbsäure verbunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1055. 29/11. [29/10.]* 1913.) RÜHLE.

Max Sgalitzer, *Über Säureagglutination*. Die Verss. wurden an Typhus- und Paratyphusstämmen, sowie mit Colibakterien mit organischen Säuren wie Milch- und Essigsäure angestellt. Die von MICHAELIS u. BENIASCH festgestellte Tatsache, daß die Art der SS. für den Prozeß der Säureagglutination bedeutungslos ist, hat nur für organische SS. Geltung, da die stark dissoziierten Mineralsäuren (HCl) erst bei einer bedeutend höheren Wasserstoffionenkonzentration die gleiche Wrkg. her-

vorrufen. Serum- u. Salzsäureflockung erhitzter Typhusbacillen weisen untereinander weitgehende Analogien auf. Auf 80° erwärmte Typhusbacillen zeigen eine stark vermehrte Säureresistenz, die in einer bedeutenden Verzögerung der Ausflockung zum Ausdruck kommt, u. deren Optimum bei einer 3—10fach höheren Säurekonzentration liegt als unter normalen Verhältnissen. Gekochte Typhuskulturaufschwemmung bieten dieselben Verhältnisse, aber in geringerem Grade dar. Ein Cholerastamm in gleicher Weise behandelt, zeigt das entgegengesetzte Verhalten, nämlich gesteigerte Säureempfindlichkeit. Bei 50—55° werden Typhusbacillen durch SS. rascher ausgeflockt, als bei Brüttemperatur. In Nährlsgg. gewachsene Bakterien flocken bei geringerer Säurekonzentration aus als die gleichen Bakterien von festen Nährböden. Typhuskulturen von stark alkal. Agar weisen eine spärliche u. stark verzögerte Ausflockung bei bedeutend höherer Säurekonzentration, als jene von norm. Agar auf. Coli und Cholera von alkal. Nährboden zeigen keine derartigen Eigentümlichkeiten. Typhuskulturaufschwemmungen flocken nach vorangegangenem Zusatz von an sich nicht mehr agglutinierenden Immunsorumverdünnungen bei entsprechender Ansäuerung ausgiebiger aus, als mit S. allein. Spezifische u. künstliche Agglutination können sich gegenseitig in ihrer Wrkg. unterstützen. — Aus Typhuskulturen, die von S. gut ausgeflockt werden, gewonnene Extrakte, welche, an Präcipitinogen sehr reich noch in der Verdünnung 1 zu 200 mit Typhusimmunsorum ein sehr deutliches Präcipitat ergeben, zeigen bei Säurezusatz keine sichtbare Ausfällung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 76. 209—256. 12/12. 1913. Wien. Staatl. serotherapeut. Inst.)

PROSKAUER.

Paul Linde, *Zur Kenntnis von Cladotrix dichotoma Cohn*. Außer den histologischen u. morphologischen, sowie den Wachstumscharakteren beschreibt Vf. auch die physiologischen Eigenschaften. Die Reinkultur von Cladotridichotoma gelingt leicht auf Agar, der mit $\frac{1}{30}$ -%igem Fleischextrakt zersetzt wird u. schwach alkal. Reakt. zeigt. Die Abwässerbiologen stellen den Pilz zu den mesosaprophyten Formen, die ihren Bedarf an C u. N durch die Assimilation von organ. Verb. decken. Als Kohlenstoffquelle können dienen: Eiweißstoffe u. ihre Abbauprodukte wie Peptone und Aminosäuren; an N-freien Substanzen kommen in Betracht Glycerin, sechswertige Alkohole (Mannit), besonders Mono- u. Disaccharide; nicht assimiliert werden die polymerisierten Kohlenhydrate, wie Stärke, Dextrin usw. Als N-Quelle eignen sich außer organ. Verb. auch anorganische Salze wie Nitrate u. Ammoniumsalze. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 369—94. 29/11. 1913.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hugo Kühl, *Beitrag zur Kenntnis der Desinfektionswirkung des Formaldehyds unter Zugrundelegung des Autans*. Es sollte geprüft werden, ob die explosiv erfolgende Wasserdampfformaldehydentwicklung ein Vorzug des Autans ist, oder ob ein besseres Ergebnis bei gleichmäßig anhaltender Entw. erzielt wird, ferner, ob es sich empfiehlt, die Desinfektion in vorgewärmten Räumen vorzunehmen, und ob Formaldehyd auch auf andere niedere pflanzliche Organismen (Pilze) abtötend wirkt.

Es konnte erwiesen werden, daß die plötzliche Entw. der stetigen in ihrer Wrkg. keineswegs unterlegen, eher überlegen ist; ferner, daß eine Vorwärmung der Räume durch Verzögerung der Kondensation der mit Formaldehyd beladenen Wasserdämpfe die Tiefenwirkung verstärkt, also vorteilhaft ist, u. daß durch Formaldehyd eine Vernichtung aller niederen pflanzlichen Organismen möglich ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 443—47. 15/12. [25/9.] 1913. Kiel.)

RÜHLE.

John H. Long, *Die physiologische Bedeutung einiger zur Konservierung von Nahrungsmitteln benutzter Substanzen*. Ein Sammelreferat über die physiologische Wrkg. kleiner Mengen *Benzoessäure* u. *schwefliger Säure* und ihrer Salze, sowie von *Kupfersalzen* mit besonderer Berücksichtigung der Konservierungspraxis. (Transact. des 15. Intern. Kongr. f. Hyg. u. Demographie zu Washington. 15/12. 1913 [23. bis 28/9. 1912.] Chicago. Ill. Medical School der Northwestern Univ.) GRIMME.

Ernest Kelley, *Ärztliche Milchausschüsse und Vorzugsmilch*. Vf. schildert eingehend den Zweck und die Organisation dieser Ausschüsse u. die durch diese bei der Gewinnung u. den Vertrieb hygienisch einwandfrei gewonnener Milch erzielten Erfolge. Im Durchschnitt aller kontrollierten Viehhaltungen, von denen Angaben vorlagen, betrug der Keimgehalt der erzeugten Milch 4069 Keime in 1 cm; in einem Falle betrug der Jahresdurchschnitt 655 Keime, in einem anderen im Mittel von 7 Wochen 600 Keime in 1 cm. Dementsprechend ist auch die Haltbarkeit solcher Vorzugsmilch groß. Des Näheren muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. of the U. S. Department of Agriculture No. 1. Contribution from the Bureau of Animal Industry. A. D. MELVIN. Chief. 17/9. Sep. 12/12. 1913. 38 Seiten.) RÜHLE.

A. Wolf, *Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Bakterienflora der Milch und der Weide*. Es ist eine Übereinstimmung im Auftreten allgemeinverbreiteter Keime zu konstatieren, dann aber auch kann man gewisse Bakterien, wie *Bact. trifolii* oder die Rasse des *Bact. fulvum*, bezw. *Bact. herbicola*, dann das in Gänseblümchenkolonien wachsende Kurzstäbchen und wohl ferner das *Bact. lactorubefaciens* als spezifische Organismen beider Medien, bezw. als spezifische Organismen der Weide, welche zur Weidezeit nicht selten in die Milch gelangen, auffassen. Dieser Zusammenhang, bezw. diese Übereinstimmung in Weide- und Milchflora, wird natürlich von der jeweiligen sauberen Behandlung der Milch, spez. des Euters, abhängen. Die Beziehungen zwischen Milchflora und Futterflora im Stalle sind nur geringe. Gewisse Bakterienarten, welche aus dem Futter bestimmte Geruchs- und Geschmacksstoffe angenommen haben, sind immerhin vorhanden. Enger als der Zusammenhang zwischen Milchflora und Futterflora im Stalle ist derjenige zwischen Milchflora und Einstreu, weil die Tiere, bezw. deren Euter, mit dieser Unterlage recht oft in Berührung kommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt. 39. 411—19. 29/11. 1913. Kiel. Bakt. Lab. d. Vers.-Stat. f. Melkereiwesen.)

PROSKAUER.

F. C. Cook, *Bouillonwürfel*. Bericht über die Unters. von 10 verschiedenen Sorten Bouillonwürfeln, aus deren Ausfall folgende Schlüsse gezogen werden: Bouillonwürfel enthalten ca. 5% W., 1—4,5% Ätherextrakt (Fett), 50—74% Asche, die in der Hauptsache aus NaCl besteht. Der Gehalt an organ. Substanz inkl. N-Verbb. schwankt zwischen 20 u. 40%. P_2O_5 0,4—1,8%, Gesamt-N 2,1—3,6%, Gesamtkreatinin 0,49—1,67%. Würfel, die nur aus Fleischextrakt und NaCl hergestellt sind, geben hohe Werte für P_2O_5 , N u. Kreatin. Der Gehalt an N-Verbb. fällt ab durch absol. A. + HCl ist um so höher, je mehr das Fleischextrakt durch Pflanzenextrakt gestreckt ist. Bouillonwürfel sind mehr als Genuß- oder Reizmittel denn als Nahrungsmittel anzusprechen. Der NaCl-Gehalt soll 65% nicht überschreiten. Da unter Bouillon eine Fleischbrühe verstanden wird, so muß gefordert werden, daß die Würfel nur aus Fleischextrakt hergestellt werden. (Journ. of Ind and Engin. Chem. 5. 989—90. Dezember. [13/9.] 1913. Washington D. C. U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Chemistry.) GRIMME.

L. Lopiccirella, *Die Zichorie. Ihre Geschichte, Kultur, Verwendung und Rassenentwicklung*. Eine eingehende Schilderung mit besonderer Berücksichtigung

der Verwendung der Zichorie als Gemüse, Kaffeesurrogat, in der Medizin und Futterpflanze. Ihre wichtigsten pflanzlichen u. tierischen Schädlinge werden aufgeführt, sowie Winke zu deren Bekämpfung gegeben. Beigegeben ist ein Stammbaum zur Illustrierung der B. der verschiedenen Rassen aus der Urform. (Staz. sperim. ital. 46. 675—723.) GRIMME.

R. Kafemann, *Aguman. Ein neues Nährmehl aus der Sojabohne.* Das Mehl enthält 43,28—44,75% Extraktivstoffe, etwa 4,7% wertvolle Mineralstoffe u. 1,64% Lecithin und ist äußerst arm an Kohlenhydraten. (Umschau 17. 1041—43. 6/12. 1913.) BLOCH.

H. L. White, *Der Einfluß von Kleieextrakt auf die Backfähigkeit von Mehl.* Bekanntermaßen enthält Kleie reichliche Mengen von Nährstoffen wie Fett, Kohlenhydrate, Aschenbestandteile und Proteinstoffe. Die Verss. des Vf. zielten darauf, festzustellen, ob diese Nährstoffe noch nutzbar zu machen seien, indem man Auszüge von Kleien mit Mehl zu Teig verknetet u. diesen verbäckt. Als Solvenzien für die Auszüge dienten W. und 0,2%ig. HCl, von denen 1800 ccm mit 300 g Kleie 16 Stdn. lang geschüttelt wurden. Die Backverss. wurden einerseits mit diesen Auszügen ausgeführt, andererseits mit vorher neutralisierten Lsgg. Aus den zahlreichen Tabellen, denen zur Erklärung eine Reihe von Bildern beigegeben sind, lassen sich nachstehende Schlüsse ziehen: Der Säureextrakt bewirkt ein besseres Aufgehen der Brote (Volumvermehrung 6—20%), bessere Farbe und Gefüge, wie gewöhnlicher Teig oder solcher mit wss. Kleieauszug. Letzterer wirkte aber doch noch etwas besser wie W. Der saure Kleieauszug enthält in 100 ccm 0,464 g P_2O_5 , der wss. 0,163 g P_2O_5 . Der saure Auszug ist ohne Einw. auf das Wachstum der Hefe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 990—93. Dezember. [6/9.] 1913. North Dakota Agricultural College.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Max Bürger und Hermann Machwitz, *Ein Beitrag zur Frage der Kreatin- und Kreatininausscheidung bei Diabetikern.* Die nach FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 223; C. 1904. I. 1109) ausgeführten Kreatin- und Kreatininbestimmungen im Harn Gesunder und Diabetiker führten zu folgenden Schlußfolgerungen. Beim gesunden Menschen ist sowohl der normale Harn als der nach künstlicher Alkalizufuhr alkalisch gelassene Harn bei fleischfreier wie bei fleischreicher Kost frei von Kreatin. Abundante Fleischzufuhr kann jedoch Kreatinurie hervorrufen. Beim Diabetiker tritt häufig Kreatinurie auf, ohne daß dabei die Gesamtkreatininausscheidung vermehrt erscheint. Die Kreatininausscheidung erscheint in gewissem Zusammenhang mit der Acidose. Dauernd acidotische Diabetiker, die bei gemischter Kost niemals Kreatin ausscheiden, wurden nicht gefunden. Diabetiker mit mäßiger Acetonkörperausscheidung, die sich diätetisch noch günstig beeinflussen ließen, zeigten Kreatinurie in deutlicher Abhängigkeit von alimentärer Fleischzufuhr. Schwere Diabetiker mit unaufhaltsam sinkender Toleranz, dauernder Acetonkörperausscheidung, Lipämie etc. scheiden unabhängig von der Ernährung dauernd Kreatin aus. Leichte Diabetiker ohne Acetonkörperausscheidung verhalten sich wie gesunde Menschen. Ein Beweis für die Erklärung der endogenen Kreatinurie durch Mehrzerfall körpereigenen Muskelgewebes konnte nicht erbracht werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 74. 222—43. 25/11. 1913. Charlottenburg-Westend. I. Innere Abteil. des städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Hans Guggenheimer, *Über Enzymwirkung fördernde „auxoautolytische“ Stoffe im Blutserum von Kranken und Schwangeren.* Im Luetikerserum ließ sich keine deutliche Abweichung der Beeinflussung von der n. Hemmung feststellen, dagegen ergab sich die Tatsache einer beträchtlichen Förderung der Autolyse des menschlichen Gehirns durch Sera von Patienten mit kruppöser Pneumonie und Urämie. Entgegen der Hemmung der Organautolyse durch Normalserum bewirkten auch andere Sera bei gewissen pathologischen Zuständen eine Förderung autolytischen Organabbaues von menschlichem Gehirn und Kaninchenleber. Während Serum von Schwangeren die Autolyse dieser Organe hemmte, ergab es eine deutliche Förderung der Autolyse vom Placentargewebe. Theoretische Erwägungen über die Ursachen dieser veränderten Serumbeschaffenheit hängen wohl mit den neueren Gesichtspunkten für die Beurteilung der Herkunft der ABDERHALDENSCHEN Abwehrenzyme zusammen. (Dtsch. med. Wochenschr. 40. 63—66. S/1. 1913. Berlin. Biochem. Abt. d. Städt. Krankenh. Moabit.) PROSKAUER.

P. Juge, *Notiz über die Gegenwart zahlreicher Tyrosinkristalle in einem Harnsediment.* Vf. fand einmal im Harnsediment eines Diabetikers Tyrosinkristalle in reichlicher Menge, während der Harnstoffgehalt gleichzeitig hinter der normalen Menge zurückblieb. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 559—61. 16/12. 1913. Vichy.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Faexasc* werden Tabletten genannt, welche pro Stück 0,7 g Faex medicinale enthalten. — *Glanduovin* ist ein eiweißfreier Auszug von Eierstöcken, eine hellgelbe, klare Fl., die in Ampullen zu 1,1 g = 1 g Eierstockgewebe in den Handel kommt. — *Merlusan* ist nach H. BUCHTALA eine in SS. unl. Quecksilberweißverb., die erst im alkal. Darmsaft zur Resorption gelangt. — *Metarsan*, ein organisches Arsenpräparat, wird als Ersatzmittel des Salvarsans, bezw. Neosalvarsans in der Tierheilkunde bei Brustseuche empfohlen. — *Phylacogene* (vgl. C. 1913. I. 734) sind, vom bakteriologischen Standpunkte aus betrachtet, weder Vaccine, noch Sera im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern wss., sterile Lsgg. von durch Bakterienkulturen entstandenen metabolischen Substanzen. Die Herst. der Phylacogene erfolgt nach dem Verf. von A. F. SCHAFER, indem man verschiedene Mikroben auf künstlichen Nährböden bei 37° züchtet und sie darauf durch Erhitzen der Kulturen abtötet. Man mischt die verschiedenen Kulturen in angemessenem Mengenverhältnis, setzt 0,5% Phenol als Konservierungsmittel hinzu, filtriert durch Porzellan u. erhält so das zus. basische Phylacogen. Durch Mischen gleicher Teile des letzteren und einer reinen, filtrierten Kultur desjenigen Mikroorganismus, der in der Ätiologie der zu behandelnden Krankheit als vorwiegend herrschend betrachtet wird, gewinnt man die spezifischen Phylacogene. — *Resaldol*, der Resorcinbenzoylcarbon säureäthylester, wird aus Fluorescein durch Abspaltung eines Resorcinmoleküls u. Veresterung der freigewordenen Carboxylgruppe gewonnen. Schwach gelbliche, in W. swl. Krystalle vom F. 134°, welche nicht den pfefferartigen Geschmack des Cotoins besitzen und die Schleimhäute in keiner Weise reizen. Wird als Antidiarrhoicum verwendet. — *Tysablenal* werden Tabletten genannt, welche Natriumbenzoat, Natriumsalicylat und Thymol enthalten. — *Yatren* ist ein neuer Name für Tryen (C. 1913. I. 836).

Leukozon ist hochprozentiges Calciumperborat, welches durch Mischen mit annähernd gleichen Teilen Talk auf 5% aktiven O eingestellt ist. — *Cellonsalben* bestehen aus der alkoh. Lsg. eines neuen Cellulosederivates, vermutlich Acetyl-

cellulose, und stellen einen halbfesten A. dar. — *Rheumacellon* enthält an wirksamen Bestandteilen je 6% Methylsalicylat, Salicylsäure und Terpentinöl. — *Cordalen*, ein neues Digitoxinpräparat, enthält in 1 ccm 0,3 mg wirksame Substanz. — *Eiotan* ist eine neue Hautcreme, die unter Zusatz von frischem Hühnerrei hergestellt wird. — *Festakol* ist ein neues Händedesinficiens für Hebammen; es enthält 20% Kernseife und 80% A. und besitzt pastenförmige Konsistenz. — *Guamaltin* ist Malzextrakt mit guajacolsulfosaurem K. — *Gyraldose* ist ein Gemisch aus Thymol, Trioxymethylen u. Aluminiumsulfat u. dient zur Desinfektion der Vagina. — *Radenanit* ist ein Radiumkohlenpräparat. — *Uranoblen*, ein neues Antigonorrhoeicum, ist nach C. BRÜCK eine Verb. von Ag mit Uranin, ein etwa 40% Ag enthaltendes, rotbraunes, in W. l. Pulver, dessen Lsg. gelb gefärbt ist und stark fluoresciert. Die Anwendung geschieht unter Benutzung von sogen. Caviblenstäbchen. — *Bismolanstuhlzäpfchen* gegen Hämorrhoiden enthalten nach JÜNGERICH 0,1 g Wismutoxychlorid, 0,15 g ZnO, 0,005 g 1%₀₀ig. Suprareninlsg., 0,05 g Eucainchlorhydrat, 0,05 g Menthol. — *Cholosan* ist ein etwas A. enthaltender Auszug aus schwarzen Rettigen. — *Eusitin*, ein Mittel gegen Fettleibigkeit, enthält in Tablettenform die „Mucinstoffe von *Althaea ros. syriens*“. — *Thymin-Poehl* ist ein durch wss. Extraktion von Thymusdrüsen der Kälber gewonnenes eiweißfreies Präparat in Tablettenform.

Acetylin ist ein neuer Name für die Acetylsalicylsäuretabletten der Chem. Fabrik v. HEYDEN, Akt.-Ges., in Radebeul. — *Doriform* besteht angeblich aus Wismutoxyd u. Tetrabrenzcatechin und bildet ein gelbes, unl., geruchloses Pulver, welches angeblich wie Jodoform wirkt. — *Radiorex* werden Radiumdauerpräparate genannt. — *Präparat 197 Roche* ist die vorläufige Bezeichnung eines neuen Wehenmittels der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & Co., welches nach W. LINDEMANN eine Kombination von Secacornin mit Aminin darstellen soll. — *Strychotin*, ein Mittel gegen die Atmungs- u. Herzbeschwerden der Pferde, ist eine Kombination von 0,066% Ergotinin, 1,29% Strychninsulfat, 1,93% Veratrinsulfat u. 96,7% Glycerin. — *Aguma* ist ein aus Sojabohnen hergestelltes, in W. ll., wohlgeschmeckendes Nahrungsmittel in Pulverform. — *Digipan* (C. 1913. II. 1610) enthält Digitoxin und Digitalin in demselben Verhältnis wie die Pflanze selbst, ist aber so gut wie frei von Digitonin. Weiße, amorphe M., sl. in Chlf., A. u. Holzgeist, l. in ca. 700 Th. isotonischer Nährsallsg., unl. in Ä., Aceton und PAe. — *Hypamin*-Aubing, ein wehenregendes Mittel, ist ein steriler, haltbarer Extrakt aus dem Infundibularteil der Hypophyse; 1 ccm = 0,15 g des frischen Organs. Soll besonders in der tierärztlichen Praxis Verwendung finden. — *Neo-Hexal* ist sekundäres sulfosalicylsaures Hexamethylentetramin, ein farbloses, in W. ll., in A. wl. Krystallpulver. — *Optochin* ist ein neuer Name für Äthylhydrocuprein; soll als Mittel gegen Pneumonie, sowie in der Augenheilkunde Verwendung finden. — *Testijodyl* ist ein neues, aus Blut hergestelltes Jodeisenpräparat, ein dunkelbraunes, nahezu geruch- und geschmackloses, in W. und verd. SS. unl., in Alkalien ll. Pulver, welches 81,48% Eiweiß, 15,24% Jod u. 0,25% Fe enthält. — *Thyroprotein* ist ein Extrakt, der in konz. Form die wirksamen Bestandteile der Schilddrüse enthält und auf einen bestimmten Jodgehalt eingestellt ist. — *Diogenal* ist N-Dibrompropyl-C, C-diäthylbarbitursäure, C₁₁H₁₆O₈N₂Br₂, weißes, schwach bitter schmeckendes Krystallpulver, F. 125°, fast unl. in W., beständig gegen verd. HCl, langsam l. in alkal. Darmsaft, farblos l. in konz. H₂SO₄. — *Silbermethylenblau* ist ein intensiv blaues, kolloidales, in W. ll., 24% Ag enthaltendes Pulver, welches bemerkenswerte baktericide Eigenschaften besitzt. — *Valbromid* ist ein Baldrian enthaltendes Brombrausesalz. — *Eisenphytin*-Ciba ist ein neutrales Fe-Salz der Phytinsäure in kolloidaler Form und enthält ca. 7,5% Fe und 6% P. Das Fe ist in dem Präparat in anorganischer Bindung enthalten, es ist in W. und verd. HCl unl. und setzt

gossen, mit einem Glasstabe kräftig durchgearbeitet und 40 Stdn. unter öfterem Durchmischen stehen gelassen an kühlem Orte, vor Sonnenstrahlen geschützt. 10 ccm des abdekantierten Auszuges versetzt man mit 1 ccm 2%ig. Jodsäure, schüttelt mit 1 ccm Chlf. durch und beobachtet die Färbung des letzteren nach dem Trennen der Fll. Geringe Mengen SO_2 bewirken schon eine kräftige violett-färbung des Chlf. Füllt die Prüfung negativ aus, so läßt man den wss. Auszug 24 Stdn. länger stehen und wiederholt die Probe. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 780—82. [Juni 1913.] Girgenti. Techn. Inst.) GRIMME.

G. Paris, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften der Walddecken und der Waldböden*. Berichte über systematische Unterss. mit Berücksichtigung des chemischen Nährstoffkapitals, der Wasserkapazität, der Filtrationskraft, der Capillarität und der Wasserhaltigkeit. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 783—800.) GRIMME.

Maurice Bird, *Eine interessante Bodenbewässerungsfrage in Britisch-Guyana*. Vf. zeigt an der Hand ausführlicher Analysen, daß die Böden von Britisch-Guyana ausgezeichnet sind durch großes Nährstoffmaterial. Trotzdem gedeihen die Zuckerrohrpflanzungen stellenweise sehr schlecht. Als Grund dafür wird die schlechte Bodendrainage angesprochen. Das stagnierende Berieselungswasser löst sehr viel Alkali, welches einerseits die Wurzeln schädigt, andererseits den Aschengehalt des Zuckersaftes sehr erhöht, wodurch die Krystallisierbarkeit des Zuckers leidet. Als Gegenmittel wird tiefgrundige Drainage in Verbindung mit Kalkung des Bodens empfohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1012—13. Dezember. [15/9.] 1913. Pln. Albion, Berbice, Britisch-Guyana.) GRIMME.

A. Hutin, *Eine neue landwirtschaftliche Errungenschaft. Das Magnesium in der Landwirtschaft*. Unter Hinweis auf die Arbeiten von GRIGNARD (Revue Scientifique 1913. 12/4.) und von LARUE (Revue Scientifique 1913. 12/7.) zeigt Vf. an einigen von ihm ausgeführten Verss. die Bedeutung des Mg für die Nitrifikation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 347—51. November. 1913.) RÜHE.

F. Münter und W. P. Robson, *Über den Einfluß der Böden und des Wassergehaltes auf die Stickstoffumsetzung*. Die Zersetzung der Organsubstanzen trat bei niedrigen Feuchtigkeitsgraden im Sandboden lebhafter ein, als in den besseren Böden, während sich bei höherem Wassergehalt der Unterschied ziemlich ausglich. — Die Umsetzung des Ammoniumsulfats und die Bildung des Salpeters ging in allen geprüften Böden um so lebhafter vor sich, je höher der Wassergehalt war. Die 6%ige Feuchtigkeit des Sandbodens rief eine viel günstigere Bakterientätigkeit hervor, als die 8%ige Feuchtigkeit des Tonbodens. Der aus Hornmehl gebildete Ammoniak-N verschwand bei größerer Feuchtigkeit in allen Böden schnell; dagegen erhielt er sich in den trocknen Erden ziemlich lange. Die leichte sowie feste Absorption der Ammoniumsalze ist um so größer, je schwerer die Böden sind.

Am günstigsten verlief die Salpeterbildung aus Hornmehl im Sandboden, nur bei mittlerem Wassergehalt zeigten die besseren Böden ähnliche Verhältnisse. Größere Salpetermengen lieferten bei allen Erden die Ammoniumsulfatdüngung, mit Ausnahme des trocknen Sandbodens u. der ersten Wochen bei größerer Feuchtigkeit. Den Pflanzen stehen also bei der mineralischen Stickstoffdüngung größere Nährstoffmengen zur Verfügung, als bei einer organischen. Eine bemerkenswerte Stickstoffentbindung trat nur ein bei höchstem Wassergehalt, bei Ammoniumsulfat im Lehm Boden mit 19,8% des zugesetzten Ammonium-N, bei Hornmehl mit seiner

reichen Kohlenstoffquelle (mit 32,2%) beim Lehmboden, und mit 32,7% beim Tonboden.

Durch die Zugabe von organischer Substanz (Zucker) zur Ammoniumsulfatdüngung fiel der Salpetergehalt beim Sandboden von 57,52 auf 50,87, beim Lehmboden von 58,10 auf 52,97, beim Tonboden von 70,92 auf 61,62, dahingegen stieg der festgelegte und verschwundene N durch die Zugabe von Zucker bedeutend. Auch die Salpeterassimilation wurde durch eine Zuckerzugabe erhöht. Eine Stickstoffbindung konnte nicht nachgewiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 419—40. 29/11. 1913. Halle a. S. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

O. Munerati, G. Mezzadrolì und T. V. Zapparoli, *Das Gewicht und der Zuckerreichtum der Zuckerrüben mit Rücksicht auf den für jede Pflanze verfügbaren Raum im Felde*. Die Verss. der Vff. ergaben folgendes: Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen dem Gewichte und dem verfügbaren Raume im Felde, sondern die Entw. hängt hauptsächlich vom Nährstoffkapital des Bodens ab. Auf magerem Boden trifft man deshalb viel weniger Riesenformen wie auf fettem Boden. Gesagtes gilt sowohl für Futterrüben wie Zuckerrüben. Auf gleichmäßigem Boden sind die Schwankungen im Zuckergehalte bei den einzelnen Individuen nicht unbedeutend. Die angestellten Verss. lassen noch keine erklärenden Schlüsse auf die Zuckerschwankungen ziehen. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 755—79. Rovigo. Rübenkulturstation.)

GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Wachstum und Auflösung der Krystalle*. Den verschiedenen Vorgängen bei der Krystallauflösung werden ebensolche des Krystallwachstums zugeordnet. Bei der Auflösung durchläuft jeder Krystallkörper eine Reihe von „Auflösungskörpern“ mit bestimmten Flächen und Kanten, ändert sich die Zahl und Art der Flächen nicht mehr, dann ist der „Endkörper der Auflösung erreicht“. Manche Endkörper ändern das Größenverhältnis der Flächen, andere nicht. In entsprechender Weise werden beim Wachstum bestimmte „Wachstumskörper“ durchlaufen. Man kann die Auflösung eines Krystalls in einem Punkt endigen, und ebenso das Wachstum in einem solchen beginnen lassen („Urpunkt der Auflösung“, bezw. des Wachstums). Bei 22 Krystallklassen, welche einen „Symmetriepunkt“ besitzen, besteht Identität des Ursprunges, Symmetriepunktes u. Schwerpunktes eines nicht verzerrten Krystalls. Die möglichen Flächen des Krystalls werden in „reelle“ und „virtuelle“ unterschieden, je nachdem sie an einem bestimmten Auflösungs-, bezw. Wachstumskörper vorhanden sind oder nicht. Virtuelle Flächen können reell werden und umgekehrt. Jede Fläche besitzt eine bestimmte Wachstums-, bezw. Auflösungsgeschwindigkeit, welche als Normalengeschwindigkeit ihrer Parallelverschiebung definiert wird. Die Lage einer Fläche gegenüber dem Urpunkt ist durch deren Ursprungsdistanz bestimmt.

Ursprungsdistanz und Verschiebungsgeschwindigkeit der Flächen bestimmen an den Auflösungs- und Wachstumskörpern die Veränderungen. Bei der Auflösung eines kugelförmigen Krystallkörpers (gleiche Ursprungsdistanz der Flächen) wandern also offenbar zunächst alle möglichen virtuellen Flächen mit ihrer besonderen Geschwindigkeit gegen die Mitte zu. Die Zahl der reell werdenden Flächen verringert sich allmählich, schließlich bleiben nur noch die schnellsten Flächen: Der Endkörper der Auflösung ist durch die Flächen mit absolut größter Auflösungsgeschwindigkeit begrenzt. Umgekehrt ist der resultierende Endkörper des Wachstums durch Flächen mit absolut kleinsten Wachstumsgeschwindigkeiten

begrenzt. Behält in beiden Fällen der Endkörper das Größenverhältnis seiner Flächen bei weiterer Ab- oder Zunahme bei, dann verhalten sich die Auflösungs-, bezw. Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen wie die Ursprungsdistanzen. Für einen beliebigen Krystallkörper ergeben sich demnach besondere Bedingungen des Reellwerdens virtueller Flächen bei der Größenänderung. Beim Wachstum wird eine Fläche reell, wenn die Verschiebungsgeschwindigkeit kleiner ist als die Ursprungsdistanz, verglichen mit anderen Flächen. Die schnelleren Flächen erzielen die größten Distanzen u. werden sich der Realisierung entziehen. Der Endkörper des Wachstums ist darum auch unabhängig von der Form des Ausgangskörpers. Dagegen ist dieser Endkörper abhängig vom Übersättigungsgrade. Bei der Auflösung muß umgekehrt die Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche für ihre Realisierung größer sein als die Ursprungsdistanz, verglichen mit anderen Flächen. Ist die Ursprungsdistanz einer Fläche im Verhältnis zu groß, so kann sie sich dem Endkörper der Auflösung entziehen. Die Flächen am Endkörper der Auflösung sind also, abgesehen von der Untersättigung, auch durch die Art des Ausgangskörpers bedingt. Erläuternde experimentelle Ergebnisse an Steinsalzspaltungsstücken, der Einfluß von Verzerrungen und die Schlüsse über die Entstehung der Vicinalflächen siehe im Original. (Vortrag, gehalten auf der 82. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Königsberg 1910. Leipzig. 1910; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 295—97. 16/12. 1913. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Julien Drugman, *Über Quarzzwillinge nach R (Estérel-Typus)*. Vf. konnte feststellen, daß die von ihm beschriebenen Zwillinge (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 598; C. 1912. II. 948) an Porphy quarzen aus vier verschiedenen Gegenden auftreten, so daß augenscheinlich ein für diesen Quarztypus ganz allgemeines Gesetz vorliegt und die Absonderung als Estérel-Typus ganz gerechtfertigt erscheint. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 271—72. 16/12. 1913. Oxford.) ETZOLD.

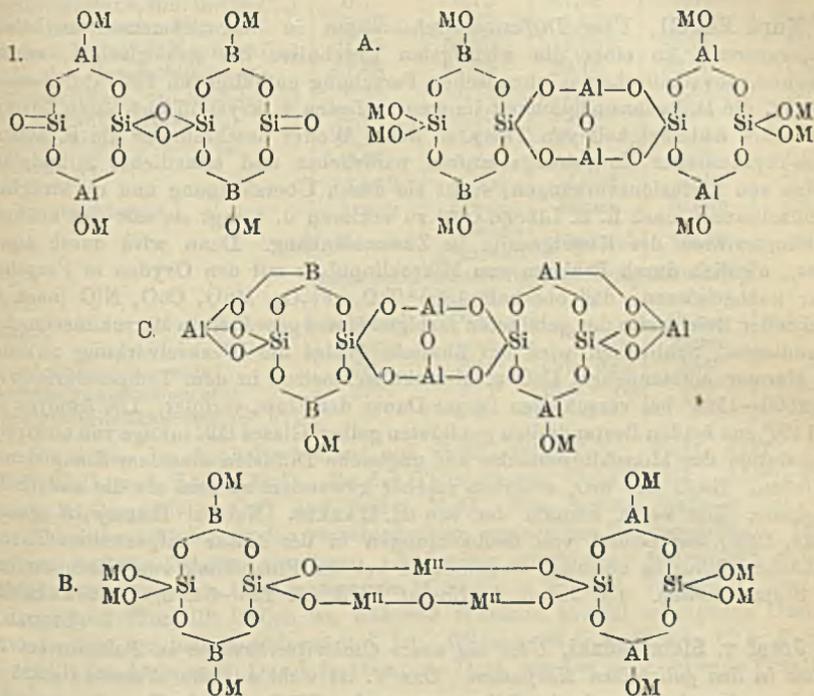
Esper S. Larsen und W. F. Hunt, *Zwei vanadinhaltige Ägirine von Libby, Montana*. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 209—18. — C. 1913. II. 1512.) ETZOLD.

W. E. Ford und W. M. Bradley, *Über Hetärolith von Leadville, Colorado*. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 219—24. — C. 1913. II. 299.) ETZOLD.

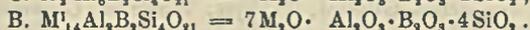
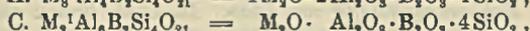
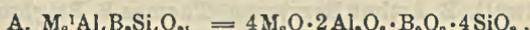
W. E. Ford und W. M. Bradley, *Pyroxmangit, ein neues Glied der Pyroxengruppe, und sein Zersetzungsprodukt: Skemmatit*. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 225 bis 230. — C. 1913. II. 1330.) ETZOLD.

W. Wernadski, *Über die chemische Formel der Turmaline*. Vf. stimmt mit SCHALLER (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 320; C. 1913. I. 189) überein, daß die empirische Formel der Turmaline auf $H_{10}B_2Si_4O_{21}$ zurückzuführen ist. Die chemische Deutung der Konstitution macht aber insofern Schwierigkeiten, als Aluminiumsalze einer Borkieselsäure unmöglich sind, da Al und B analoge chemische Funktionen in den Silicaten haben und da es noch weniger möglich ist, Aluminiumsalze von Borkieselsäure, welche den Salzen von ein- oder zweiwertigen Metallen analog wären, anzunehmen. SCHALLER nimmt nun mindestens vier verschiedene Silicat-typen an, die der allgemeinen Formel nicht widersprechen und die Beziehung zwischen Al und B durch einfache Zahlen ausdrücken, dabei wird aber eine chemische Deutung dieser komplexen Körper nicht gegeben. Vf. hält auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse eine theoretische Erklärung der chemischen Zus. der Turmaline u. die Auswahl einiger weniger, der empirischen Formel entsprechender Silicate für möglich. Ohne Zweifel gehört die Turmalin-Gruppe zu den Alumo-

silicaten mit Kaolinkern, denn die verbreitetste Umwandlung von Turmalinen liefert Tone (Kaoline) und Alkaliglimmer, auch sind Umwandlungen von Alkalifeldspäten in Turmaline (Pseudomorphosen nach Orthoklas) bekannt. Man muß also in der Turmalinformel den Kaolinkern $M_3^1Al_2Si_2O_8$ annehmen. Aber die Turmaline enthalten auch Borsilicate, die in der Natur stets analog den Alumosilicaten mit Kaolinkern (Axinit, Datolith, Danburit) konstituiert sind, also muß in ihnen auch der analog dem Kaolinkern cyclisch struierte Komplex $M_3^1B_2Si_2O_8$ vorhanden sein, bezw. insgesamt komplexe Kerne von der Zus. $M_4^1Al_2B_2Si_4O_{16}$, für welche die Strukturformel 1. angenommen werden muß. Um von diesen Kernen



auf die SCHALLERSche Grundformel zu kommen, müssen Additionen von Atomgruppen ohne Zerstörung der Kernstruktur eintreten. Auf diesem Wege wird man für den einfachsten Fall eines komplexen Boraluminiumkernes zu $4M_{20}B_2Si_4O_{21}$ entsprechenden Gruppierungen geführt, die sich, da zwei einen Isomeriefall darstellen, auf 3 reduzieren und auch als Silicate geschrieben werden können:



Die Strukturbilder sind unten angegeben. Nach dem Vorgange SCHALLERS, zur Deutung der Turmalinanalysen polymere Aluminiumborkaolinkerne anzunehmen, scheint Vf. nicht notwendig. Es ist ihm wahrscheinlich, daß die genaue chemische Prüfung alle Turmaline auf die obenstehenden drei theoretischen Komponentenreihen zurückführen lassen wird. Im Turmalin von Elba haben wir das fast reine Alumoborsilicat C, der von De Kalb gibt das fast reine A, das übrige wird sich finden. Unter diesen Umständen möchte Vf. bereits jetzt den theoretischen Kom-

ponentenreihen besondere Namen geben und bei C von der Elbaitreihe, bei B von der Belbaitreihe u. bei A von der Kalbaitreihe sprechen.

Nach den Analysen scheinen bei den Turmalinen saure Kerne mit freien Hydroxylgruppen vorzuliegen. Mindestens 1 Mol. W. auf einen Alumoborkaolinkern scheint in den Turmalinen immer zu existieren, so daß erhalten würde für die Elbaitreihe: $\text{HMA}_3\text{B}_3\text{Si}_4\text{O}_{21}$, für die Belbaitreihe: $\text{H}_4\text{M}_{10}\text{Al}_2\text{B}_3\text{Si}_4\text{O}_{21}$, und für die Kalbaitreihe: $\text{H}_4\text{M}_4\text{Al}_4\text{B}_3\text{Si}_4\text{O}_{21}$. An der Analyse des Ramonaturmalins wird diese Annahme genauer begründet. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 273—SS. 16/12. 1913. Šiřak.) ETZOLD.

Kurd Endell, *Über Diffusionserscheinungen in Silicatschmelzen bei höheren Temperaturen.* An einer die wichtigsten Ergebnisse der geologischen, mineralogischen, physikalischen u. chemischen Forschung enthaltenden Literaturübersicht zeigt Vf. die Diffusionsmöglichkeit im amorph-festen u. kristallisiert-festen Zustand, sowie ihre Abhängigkeit von Temp. u. Zeit. Weiter beschreibt er die B. konzentrisch-rhythmischer Entglasungstexturen natürlicher und künstlicher Silikatgläser infolge von Diffusionsvorgängen, sucht sie durch Übersättigung und nachträgliche Keimisolierung (nach R. E. LIESEGANG) zu erklären u. bringt sie mit den analogen Gesteinstexturen der Kugelgranite in Zusammenhang. Dann wird durch eigene Verss., nämlich durch Erhitzen von Mikroklinpulver mit den Oxyden in Porzellanöfen, nachgewiesen, daß oberhalb 1300° TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , CoO , NiO (nach zunehmender Reichweite des gebildeten farbigen Hofes geordnet) in Mikroklinmelzen diffundieren. Schließlich wird auf ähnliche Weise die Wechselwirkung zwischen aus Marmor entstandenem CaO u. Mikroklinmelzen in dem Temperaturintervall von 1300 — 1500° bei verschieden langer Dauer der Einw. verfolgt. Die Analyse des bei 1450° aus beiden Bestandteilen gebildeten gelben Glases läßt infolge von elektrolyt. Dissoziation der Mikroklinmelze auf ungleiche Diffusion einzelner Komponenten schließen. Na_2O und SiO_2 scheinen rascher gewandert zu sein als die andern Bestandteile. Die Verss. können der von H. HARKER (Natural History of igneous Rocks, 1909) auf Grund von Beobachtungen in der Natur aufgestellten Theorie ungleicher Diffusion einzelner Bestandteile bei der Entstehung von Mischgesteinen als Stütze dienen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 129—54. 6/12. 1913. Berlin.)

ETZOLD.

Josef v. Siemiradzki, *Über ein neues Ozokeritvorkommen in Polanica bei Bolechów in den galizischen Karpathen.* Das V. ist wohl auf die Weise zu erklären, daß die erdwachsführende Ausfüllungsmasse der Klüfte wie in Boryslaw aus dem miocänen Salzton stammen muß, dessen Ggw. die südlich von der Grube auftretenden Salzsoolen verraten. Bisher wurde nur gelbes, sehr hartes Erdwachs vorgefunden (Boryslawit). Dieses V. läßt noch weitere Funde erwarten. (Petroleum 9. 301—3. 3/12. 1913. Lemberg.) BLOCH.

Carlos Bardwell, B. Arthur Berryman, Thomas B. Brighton und Kenneth D. Kuhre, *Die Kohlenwasserstoffe von Utah.* In Utah finden sich ca. 15 Sorten von KW-stoffen, von denen Gilsonit, Tabbyit, Wurtzililit, Ozokerit u. Asphaltstein die Hauptmasse darstellen. Als Verwendungszwecke kommen für letztere folgende in Betracht: *Gilsonit* für Pflasterzwecke, elektrische Isolatoren, Wasserdichtmachen von Papier u. Stoffen, Abdichten von Rohrleitungen, korrosionverbreitende Überzüge auf Metallen, zu Heizwecken, als Kautschukfüllmittel etc. — *Tabbyit* wird hauptsächlich in der Kautschukindustrie verwandt, *Wurtzililit* dient als Firnis-material, *Ozokerit* zu Isolierungen und als Wachtersatz und zum Polieren und *Asphaltstein* endlich in der Pflasterindustrie. Nachstehend das Ergebnis der systematischen, chemischen Analyse:

	Gilsonit	Tabbyit	Wurtzilil	Ozokerit	Asphalt
Verlust bei 212° F. in 1 Stde. (°/o)	0,353	0,91	0,53	0	0,14
Verlust bei 325° F. in 7 Stdn. (°/o)	0,217	2,78	2,76	45,41	1,43
Durchdringlichkeit des Rückstandes (°/o)	0	0	0	15	0
Verlust bei 400° F. in 7 Stdn. (°/o)	0,85	6,40	3,88	65,20	1,79
Durchdringlichkeit des Rückstandes (°/o)	0	0	0	0	0
Bitumen, l. in CS ₂ (°/o)	99,64	94,63	10,83	99,46	11,34
Organ. Substanz, unl. in CS ₂ (°/o)	0	0,72	87,68	0,50	0
Mineralsubstanzen (°/o)	0,36	4,65	1,50	0,046	88,66
Bitumen, l. in 62° F. Naphtha (°/o)	61,70	58,50	2,76?	81,71	9,25
= % des Gesamtbitumens	61,88	61,85	39,10	82,20	81,50
Carbene (Bitum., unl. in CCl ₄) (°/o)	0,18	1,75	1,57	2,51	1,59
Verbrennungsverlust (°/o)	99,64	95,35	98,50	99,96	11,34
Nichtflüchtige Kohle (°/o)	43,13	37,45	35,60	10,03	6,85
Schwefel (°/o)	0,52	1,24	4,00	0,29	0,78
D. 78° F.	1,018	1,006	1,032	0,891	2,097
Farbe des Strichs	braun	braun	braun	braun	braun
Glanz	glänzend	schwach glänzend	glänzend	trübe	trübe
Bruch	muschelrig	muschelrig	muschelrig	muschelrig	—
Härte	2	< 1	1	< 1	—
Geruch	schwach teerig	Petroleum	teerig	Petroleum	schwach ölig
Erweichungstemperatur	320°	264°	üb. dem	134°	—
Verflüssigungstemperatur	377°	275°	[Kp. v. Hg	140°	—
Durchdringlichkeit bei 78° F.	0	0	0	30	0

Die Asche des Asphalts bestand aus 78,20% SiO₂, 2,20% Fe₂O₃, 9,00% Al₂O₃, 5,60% CaO und 2,10% MgO, die des Tabbyits aus 35,85% SiO₂, 2,50% Fe₂O₃, 9,80% Al₂O₃, 29,50% CaO und 9,45% MgO. Eine weitere Tabelle bringt die Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Außerdem wurde noch festgestellt, daß Gilsonit in seinem eigenen Dest. u. dem von Wurtzilil u. Tabbyit, Tabbyit im Dest. von Gilsonit und Wurtzilil löslich ist, während Wurtzilil sowohl im eigenen Dest., als auch in dem der beiden anderen unl. ist. Gilsonit ist l. in Stearin u. h. Paraffin, Wurtzilil ist darin unl. Durch fraktionierte Dest. wurden nachstehende Fraktionen erhalten:

	Gilsonit	Tabbyit	Wurtzilil	Ozokerit	Asphalt
0—150°	9,34	3,12	16,15	0,21	0,91
150—200°	5,34	11,93	21,70	8,91	3,22
200—250°	12,84	24,87	22,82	8,38	0,29
250—300°	28,99	13,21	0,91	17,69	—
300—350°	—	4,77	—	25,89	—
350—400°	—	—	—	26,85	—
Gesamtflüchtiges (°/o)	56,51	57,90	61,58	87,93	4,42
Nichtflüchtige Kohle (°/o)	43,13	37,45	36,92	10,03	7,53
Asche (°/o)	0,36	4,65	1,50	0,04	88,05

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 973—76. Dezember. [20/9.] 1913. Salt Lake City. Univ. von Utah.) GRIMME.

Joseph G. Smith und William H. Fry, *Die Zusammensetzung der Sedimente des Potomac- und des Shenandoahflusses*. Bericht über die mineralogische und XVIII. 1. 29

chemische Unters. einer Reihe von Sedimenten aus den Wässern obiger Flüsse. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1009—11. Dezember [13/10.] 1913. Washington. U. S. Dept. of Agric., Bureau of soils.) GRIMME.

H. Hirschi, „Wilde Gasbrunnen“ in Louisiana. Kurzer Bericht über viele wilde Gasbrunnen, welche in einem Sand innerhalb des sogenannten „Sabine uplift“ an der Grenze von Louisiana und Texas ausströmen. Das Gas ist nach PHILIPPS fast reines Methan (Methan 95%, N 2,56%, CO₂ 2,34%). (Petroleum 9. 314—15. 3/12. 1913. Zollikon.) BLOCH.

Analytische Chemie.

A. Hutin, Bemerkung über die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Erden. Bezugnehmend auf die Mitteilung POZZI-ESCOTS (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 618; C. 1913. II. 174) gibt Vf. Literatur über Verff. zur Best. des C in Erden an und fügt bei, daß man nach dem Permanganatverf. um etwa 10% höhere Werte als nach dem Chromsäureverf. erhält. Es empfiehlt sich auch eine Nachprüfung des Verhältnisses Humuskohlenstoff : Humusstickstoff = 11,4 durch Analyse. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 351—52. Nov. 1913.) RÜHE.

J. A. Bizzell und T. L. Lyon, Bestimmung des Kalkbedürfnisses von Böden. Vergleichende Bestst. des durch die Bodenacidität bedingten Kalkbedürfnisses nach VEITCH (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1120; C. 1903. I. 195) und nach ALBERT (Ztschr. f. angew. Ch. 1. 533), wobei letztere augenscheinlich viel zu niedrige Werte ergab. Zu besseren Resultaten kamen die Vff. mit nachstehender Modifikation: 25 g des lufttrockenen Feinbodens werden in einem Jenenser Kolben mit 50 ccm sd. W. und 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂-Lsg. versetzt und 1 Stde. im lebhaft sd. Wasserbade erhitzt. Nach dem Entfernen aus dem Wasserbade setzt man 150 ccm W. und 5 g NH₄Cl hinzu, destilliert den entweichenden NH₃ (150 ccm) in $\frac{1}{10}$ -n. HCl und titriert zurück (Indicator Methylorange). Den Titer der Ba(OH)₂-Lsg. bestimmt man durch direkte Titration von 50 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Indicator Methylorange). Die Differenz beider Bestst. = gebundenes Ba(OH)₂ durch die Bodensäure berechnet man auf Ca(OH)₂. Die neue Methode gibt mit der VEITCHschen ziemlich übereinstimmende Resultate. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1011 bis 1012. Dezember [8/9.*] 1913. Ithaca, N. Y. State College of Agriculture. CORNELL Univ.) GRIMME.

Frank E. Hale und Thomas W. Melia, Winklers Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Wasser; die Wirkung von Nitriten und ihre Verhinderung. Aus den an zahlreichen Tabellen erläuterten Verss. werden von den Vff. folgende Schlüsse gezogen: Die WINKLERSche Methode zur Best. von gel. O in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2483 und 22. 1764) liefert einfach und schnell sehr genaue Resultate. Geringe Mengen von Nitriten im W. sind ohne merklichen Einfluß auf den Ausfall der Best.; übersteigt der Gehalt 0,2‰, so wird der Ausfall der Best. durch katalytische Rkk., die mit dem Gehalte an Nitrit steigen, beeinflußt. Die Wrkg. der Nitrite wird durch Neutralisation mit K- oder Na-Acetat der salzsauren Lsg. vor der Einw. der Luft ausgeschaltet. Die Best. gestaltet sich dann wie folgt: Man gibt in die gefüllte Aufnahme flasche 2 ccm MnSO₄-Lsg. (480:1000), dann 2 ccm KOH-KJ-Lsg. (360 g KOH + 100 g KJ:1000). Umschütteln und absetzen lassen. Zugeben von 2 ccm konz. HCl und schütteln bis zur Lsg. des Nd., darauf 2 ccm K-Acetatlg. (1:1) und mischen. 100 ccm der

Mischung mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlg. titrieren. Am Resultat muß man eine Korrektur für die 6 ccm der zugesetzten Reagenzien anbringen. Vor allem ist darauf zu achten, daß der Einfluß der Luft so viel wie möglich ausgeschaltet wird, indem die Reagenzien mittels Pipette auf den Boden der Flasche gebracht werden und die Flasche vor dem Schütteln jedesmal fest verschlossen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 976—80. Dez. [8/9.*] 1913. Brooklyn, N. Y. Mt. Prospekt Lab.)

GRIMME.

K. Endell und H. Hanemann, *Über die optische Orientierung einiger Metallschmelzen*. Vff. geben zunächst eine Beschreibung der von KÖNIGSBERGER (Metallurgie 4. 605; C. 1909. II. 1630; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 565. 597. 729; 1909. 245; 1910. 712; C. 1908. II. 1401; 1909. I. 118. 1828; 1910. II. 1848) angegebenen Methoden zur *Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen im reflektierten Licht*. Metallschliffe werden nur poliert (mit Pariser Rot oder Tonerde) u. nicht geätzt. Hochglänzend polierte Schliffe dürfen keine gleichgerichteten Streifensysteme enthalten, an denen Gitterpolarisation auftritt. Auch eine raue Oberfläche infolge zu langen Polierens („Reliepolitur“) macht den Schliff für diese Methode ungeeignet.

Zink und Antimon erstarren bei ungestörter Abkühlung in gleichmäßig orientierten (hexagonal-rhomboedrischen) Krystallen, deren optische Achse senkrecht zur Abkühlungsfläche steht. Rühren hindert die gleichmäßige Orientierung. Von Wismut u. Zinn konnte eine solche Orientierung beim Erstarren aus dem Schmelzfluß nicht erzielt werden. In den Sb-Pb- u. Sb-Ag-Schmelzen zeigte Sb ebenfalls gleichmäßige Orientierung, Bi in Bi-Cd- und Sn in Sn-Ag-Eutektika nicht. — Die Unters. der Gefügebestandteile u. Einschlüsse in Eisen und Stahl erfordert meist stärkere Vergrößerung. Cementit, Fe_3C , zeigt Anisotropie und läßt sich dadurch von dem isotropen Ferrit (α -Eisen) u. Austenit (feste Lsg. von C in Fe) im polierten Zustande ohne weiteres unterscheiden. Graphit läßt sich nur schwer polieren und reflektiert schlecht. Schweißisen, das reichlich Schlackeneinschlüsse enthielt, zeigte sich bei guter Politur völlig isotrop. Sulfid-, Phosphid-, Silicideinschlüsse u. 80% Ferromangan sind anisotrop. Kalt gewalztes Flußeisen war völlig isotrop. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 267—74. 4/11. [6/8.] 1913. Berlin. Metallogr. Abt. des Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Thiel, *Über die Indicatoreigenschaften der Phthaleine und über die Verwendung der Säurestufenmethode zu klinischen Zwecken*. Die Haupteigenschaften der Indicatoren, die für ihre praktische Verwendbarkeit in der Maßanalyse maßgebend sind, sind die Empfindlichkeit und der Umschlagscharakter nach Lage und Schnelligkeit. Die Lage wird nach den $[H^-]$ -Stufen orientiert, deren jede durch die Größenordnung ihrer H^- -Konzentration charakterisiert ist. Für das Verhalten wichtig ist die Gestalt der Titrationskurve, welche der graphische Ausdruck der Abhängigkeit der $[H^-]$ -Stufe von dem Stande der Titration ist. Die sog. „Charakteristik“ des Indicators ist die Kurve, welche den „heterochromen“ Anteil der Gesamtindicatormenge als $[H^-]$ -Funktion darstellt. Dieser heterochrome Anteil ist durch den Bruch $\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}}$ dargestellt, wenn I_I u. I_{II} die Formen des Indicators bezeichnen, welche die beiden Farben tragen. Aus der Beziehung des Massenwirkungsgesetzes $\frac{[H^-] \cdot [I_{II}]}{[I_I]} = K$ folgt:

$$\frac{I_{II}}{I_I + I_{II}} = \frac{K}{1 + \frac{K}{[H^-]}}$$

Soweit sich die Sachlage übersehen läßt, kann man von einem exakten Zusammenfallen von elektrolytischem und ebromotropem Gleichgewicht nicht reden, was sich mit physiologischen Vorgängen, mit dem komplizierten Elektrolytcharakter der untersuchten Indicatoren, mit „Salzfehlern“ und kolloidchemischen Beeinflussungen erklärt.

In Fig. 8 wird nun die „Charakteristik“ für *Phenolphthalein* (zwischen I u. II oder noch tiefer) annäherungsweise wiedergegeben und eingehend erörtert, desgleichen für *Tetraiod- und Tetrabromphenolphthalein* (III und IV), besondere Eigentümlichkeiten des *Phenoltetrachlorphthaleins*, ferner des *Dinitro- u. Tetranitrophenolphthaleins*, sowie des α -*Naphthophthaleins*, welches durchaus den Umschlagscharakter des Phenoltetrachlorphthaleins hat, werden erklärt. Am Äthylalkohol wird dann noch geprüft, wie Hand in Hand mit der Empfindlichkeit gegen Alkaliüberschüsse bei den Phthaleinen auch die Farbschwächung durch Alkohol geht. Praktische Bedeutung für klinische Zwecke erlangen die vorstehenden Unterss.

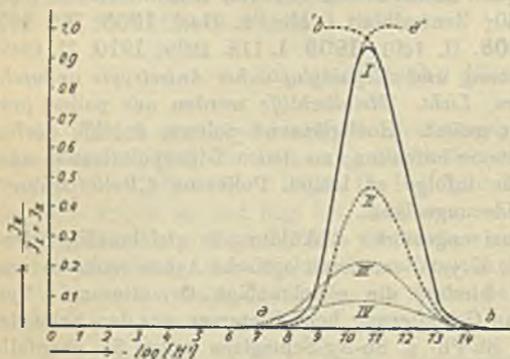


Fig. 8.

über die „Charakteristik“ der Indicatoren durch Ausbildung einer Methode, nach der man in höchst einfacher und bequemer Weise durch colorimetrische Best. oder auch nur durch coloroskopische Vergleichung die aktuelle H^+ -Konzentration einer beliebigen farblosen oder mäßig gefärbten Fl. finden kann. Einzelheiten im Original. (Sitzungsber. d. Medizin.-naturwiss. Ges. zu Münster i/W. 1913. 7/11. [19/6.]* 1913. 27 Seiten. Sep. vom Vf. Marburg.) LEIMBACH.

J. Riban, *Zur Einwirkung des Kohlenstoffoxychlorids auf die Phosphate und Oxyde*. Vf. weist im Anschluß an die Arbeit von BARLOT u. CHAUVENET (S. 294) darauf hin, daß er bereits vor ca. 30 Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 95. 1160) eine analoge Rk. beschrieben habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1432—33. [22/12.*] 1913.) DÜSTERBEHN.

Ernest Martin, *Neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten*. Es handelt sich um ein volumetrisches Verf., welches sich auf folgende Rkk. gründet: Der Schwefel wird, wie weiter unten angegeben, in Natriumsulfat übergeführt. Die Na_2SO_4 -haltige, vollkommen neutrale Lsg. wird mit einem geringen Überschuß von Barytwasser versetzt. Der gesamte Schwefel wird auf diese Weise gefällt und in der Lsg. durch eine äquivalente Menge Natron ersetzt. Das überschüssige Barytwasser wird durch Kohlensäure unl. gemacht. Die durchfiltrierte alkal. Lsg. wird unter Anwendung von Methylorange als Indicator mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl titriert; 1 cem der titrierten Fl. entspricht 0,008 Schwefel. — Unterwirft man eine Lsg., welche Barytwasser, Natronlauge und suspendiertes Bariumsulfat enthält, der Einw. von Kohlensäure, so zeigt sich folgendes: Am Anfang und so lange nicht gefälltes Barytwasser vorhanden ist, bilden sich keine l. Sulfate; ist das Barytwasser vollständig gefällt, so beginnt die B. des Natriumsulfats; das in Lsg. befindliche Natriumsulfat vermehrt sich zuerst, dann vermindert es sich u. schließlich verschwindet es vollständig (wenn das gesamte Na in die Bicarbonatform über-

gegangen ist); wird die Zuleitung von Kohlensäure fortgesetzt, so erscheinen in der Lsg. keine Sulfate mehr, aber der Baryt beginnt sich zu lösen.

0,5 g getrocknetes, durch ein Sieb von 120 Maschinen getriebenes Pyritpulver werden mit 25 ccm frisch bereitetem Königswasser von gleichem Vol. HCl u. HNO₃ einige Stunden stehen gelassen; man dampft fast zur Trockne ein, fügt zur Bindung freier Schwefelsäure 1 g NaCl zu, nimmt mit 2 ccm HCl und eben so viel W. auf, fügt 50 ccm h. W. und 4 g reines Natriumcarbonat zu. Es entsteht Kohlensäure und sämtliche Metalle außer Alkalimetallen und (einer Spur) unschädlichen Kupfers werden gefällt. Der leicht auswaschbare Nd. enthält keine Sulfate, wenn nicht Bariumsulfat im Pyrit selbst vorhanden ist. Die k. Lsg. wird mit 2 Tropfen Methylorange versetzt u. dann mit verd. HCl, zuletzt mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl genau neutralisiert. Der Umschlag wird deutlich, wenn die Lsg. kurz zuvor einige Minuten erhitzt worden war. Man fügt 60 ccm einer Barytlsg. zu, welche 45 g Barythydrat im Liter enthält, fügt 1 Tropfen Phenolphthalein zu, leitet gut gewaschene Kohlensäure ein, bis die Rosafärbung verschwunden ist, filtriert, wäscht mit warmem W. und titriert in der Kälte mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl unter Anwendung von Methylorange wie oben angegeben. Die Anzahl von ccm, multipliziert mit 0,008, ergibt die Menge Schwefel in der Probe, das gleiche Volumen, multipliziert mit 1,6, ergibt direkt den Gehalt an %.

Das Verf. ist besonders zu empfehlen, wenn zahlreiche Pyritanalysen zu machen sind. Die Dauer der Analyse kann noch abgekürzt werden, wenn der Aufschluß durch Schmelzen mit Sodasalpetergemisch im Platintiegel mit S-freiem Gas oder über S-freier Flamme erfolgt; bei diesem Verf. wird auch der sich im Pyrit als BaSO₄ findende wertlose Schwefel in Natriumsulfat übergeführt. Doch ist der nasse Weg vorzuziehen.

Für die *Best. des Schwefels in gerösteten Blenden* leistet das volumetrische Verf. besonders gute Dienste. Man behandelt 3 g durch ein Sieb Nr. 120 gesiebte Substanz mit Königswasser, nimmt in möglichst wenig HCl auf, vertreibt die freien SS. so weit als möglich (vollständige Verjagung ist unnötig), verd. mit 100 ccm h. W., fällt das Eisen mit Soda vollständig, und verfärbt wie oben angegeben. Die Kohlensäure ist vor dem Zusatz von Baryt (25 ccm, enthaltend 45 g Barythydrat pro Liter, bei größerem S-Gehalt als 3% mehr Baryt) gut zu vertreiben. Die Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl multipliziert mit 0,008, entspricht wieder dem gesamten in der Probe enthaltenen Schwefel. (Moniteur scient. [5] 3. II. 686—88. Nov. 1913.)

BLOCH.

Ernest Martin, Über die Analyse von Pyriten. Es wird ein Verf. angegeben zur *Best. von Blei, Kupfer und Zink im Pyrit*. Man schm. 3 g durch ein 120-maschiges Sieb gegangenen Pyrit im Porzellantiegel mit 2 g Schwefel und 8 g Alkalicarbonatgemisch (darüber eine Decke von Soda) bei geschlossenem Tiegel $\frac{1}{4}$ Stde. lang, nimmt in 300—400 ccm h. W. auf, fügt vor der vollständigen Lsg. 20 ccm HCl von 22° Bé. zu, versetzt nach einigen Stdn. mit 25 g kristallisiertem Natriumacetat und wäscht mit essigsäurehaltigem und mit H₂S beladenem W. Sämtliche Sulfide der zu bestimmenden Metalle befinden sich auf dem Filter. Man trennt zuerst auf die übliche Weise das Zink ab, befreit dessen Sulfidnd. von mitgerissenem Eisen durch Vertreiben des H₂S, Oxydation mit Br oder HNO₃ und Fällen mit NH₃; in der ammoniakalischen Lsg. wird das Zink als Sulfid gefällt und als Oxyd gewogen. Das Filter, auf welchem Blei- und Kupfersulfid und Schwefel sich vorfinden, wird verascht, der Rückstand mit HNO₃ aufgenommen; Kupfer und Blei werden am besten elektrolytisch getrennt, oder es werden die Sulfide mit HNO₃ und 1—2 ccm H₂SO₄ bis zur Entw. weißer Dämpfe erhitzt, das Pb wird als PbSO₄ abgeschieden, durch Ammoniumacetat in Lsg. gebracht und als Chromat bestimmt. Das Kupfer

wird im Filtrat als Sulfid gefällt und als Oxyd gewogen. (Moniteur scient. [5] 3. II. 688—89. November 1913.)

BLOCH.

C. M. Joyce und Harry La Tourette, *Bestimmung von Stickstoff mit dem Nitrometer*. Der von den Vf. an der Hand von Abbildungen beschriebene App. zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß durch Anbringung eines verstellbaren, mit Hg gefüllten Gefäßes der Druck im App. leicht auf den von Luft von 0° und 760 mm Barometerstand eingestellt werden kann. Die Bestst. sollen, wenn möglich, bei 20—28° ausgeführt werden. Über anzubringende Korrekturen gibt nachstehende Tabelle Aufschluß:

Temperatur	ccm	Temperatur	ccm
20,0—27,5°	+0,90	30,0°	-0,14
28,0°	+0,74	30,5°	-0,70
29,0°	+0,34	31,0—35,0°	-0,94
29,5°	-0,10		

Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1017—18. Dez. [20/10.] 1913. Arlington N. Y. Arlington Co.) GRIMME.

P. L. Hibbard, *Prüfung der Pemberton-Kilgoremethode zur Bestimmung von Phosphorsäure*. Die volumetrische Methode zur Best. von P_2O_5 nach PEMBERTON-KILGORE beruht auf der Ausfällung der Phosphatlg. mit saurer Molybdänsäurelsg., wodurch ein konstant zusammengesetzter Nd. eines sauren Doppelsalzes von P_2O_5 und Molybdänsäure gebildet wird, dessen Acidität nach dem Auswaschen durch Titration mit n. KOH bestimmt wird. Aus dem Verbrauch an Alkali wird die P_2O_5 berechnet. Der gute Ausfall der Best. ist von vielen Zufälligkeiten abhängig. Die Arbeit des Vfs. gibt Winke zu ihrer Ausschaltung. Von großem Einfluß ist das Filtermaterial. Ein gutes Filter erhält man wie folgt: Guter Asbest wird fein gepulvert und mit verd. HCl (1 : 3) 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Auswaschen mit 5%iger NaOH-Lsg. 3 Stdn. erhitzt, mit verd. S. alkalifrei u. dann mit W. säurefrei gewaschen. Die feinsten Asbestteile werden durch öfteres Dekantieren mit W. entfernt. Das zum Auswaschen des Mo- P_2O_5 -Nd. benutzte W. muß frei sein von organ. Substanz, NH_3 u. CO_2 -Verbb. u. vollkommen neutral. Die Best. gestaltet sich nun wie folgt: In einen 400 ccm Erlenmeyer gibt man soviel von der zu untersuchenden Lsg., wie 10—30 mg P_2O_5 entsprechen, alkalisieren mit NH_3 , dann eben ansäuern mit HNO_3 . Zugabe von 25 ccm NH_4NO_3 -Lsg. (60%) und mit W. auf 100 ccm verd., Lsg. auf 65° erwärmen, 5 Min. stehen lassen, noch warm mit überschüssiger Ammoniummolybdatlsg. (1 Liter enthält 50 g 85%ige MoO_3 , 72 ccm NH_3 von D. 0,90 und 250 ccm HNO_3 von D. 1,42. Zum Gebrauch versetzt man je 100 ccm der frisch filtrierten Lsg. mit 5 ccm HNO_3 von D. 1,42) versetzen u. nach kräftigem Umrühren $\frac{1}{4}$ Stde. bei 65° stehen lassen. Abfiltrieren durch einen mit Asbest beschickten GOOCH-Tiegel, mit W. säurefrei waschen u. Asbest + Nd. in einen Kolben spülen, titrieren mit n. KOH bis zur vollständigen Lsg. des Nd., Zugabe eines geringen Überschusses von Alkali und Zurücktitrieren mit n. HNO_3 . Die Alkalilsg. wird am besten so eingestellt, daß 1 ccm = 1 mg P_2O_5 ist.

Vf. bringt zahlreiche Unters.-Reihen zur Erforschung des Einflusses der Temp., der Dauer der Erwärmung, der Menge der Molybdän-Lsg., der HNO_3 , des NH_4NO_3 , des Gehaltes der Lsg. an freien SS., Salzen und organ. Substanz auf den Ausfall der Best. Zur Herst. der Versuchslsg. können HCl oder HNO_3 benutzt werden, bei Vorhandensein von organischen Substanzen müssen diese zunächst durch

Glühen mit MgO oder $MgCO_3$ zerstört werden. Betreffs des reichlichen Tabellenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 998—1009. Dez. [4/8.] 1913. Berkeley. Düngerkontrollabor. der California Univ.) GRIMME.

Paul Rudnick und W. L. Latshaw, *Über die Herstellung von neutraler Ammoniumcitratlösung*. Eine Nachprüfung der Methode von PATTEN u. MARTI (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 567; C. 1913. II. 1082) ergab die gute Brauchbarkeit derselben. Denselben Erfolg hatten die Vff. mit nachstehender Vorschrift: Lsg. I wurde nach PATTEN und MARTI auf einen Gehalt von 168,6 g Citronensäure und 44,54 g NH_3 pro Liter eingestellt, D. 1,09. Sie war praktisch neutral, ergab jedoch nach HANDS Methode (Bull. 132 des Bureau of Chemistry, S. 11) einen kleinen Überschuß an Säure. Lsg. II wird etwas stärker hergestellt. Von I werden eine Reihe von Colorimetergläser im Verhältnis 5:45 W. gefüllt. Das zur Verdünnung gebrauchte W. muß gegen Azolithmin vollkommen neutral sein. Unter Zusatz der von HAND vorgeschriebenen Menge von Azolithmin werden die einzelnen Gläser, mit Ausnahme einer, mit um je 0,5 ccm steigenden Mengen von $\frac{1}{10}$ -n. Citronensäure, resp. $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 versetzt. Die dem Neutralpunkt am nächsten kommende Probe wird fest verschlossen und dient als Testobjekt zur Einstellung der Lsg. II im Colorimeter von CRAVEN-JENNING. Alsdann wird auf eine D. 1,09 mit W. verd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 998. Dez. [8/9.*] 1913. Chicago. Union Stock Yards. Chem. Lab. von ARMOUR & Co.) GRIMME.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Methode, welche die Bestimmung außerordentlich geringer Mengen von Bor in den organischen Substanzen ermöglicht*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 90; 13. 824; C. 1910. I. 1382; 1913. II. 1606.) Vff. haben die bekannte Curcumapapierrk. in folgender Weise zur quantitativen Best. äußerst geringer Bormengen ausgearbeitet. Man versetzt 10—20 g der Trockensubstanz, wenn es sich um eine solche tierischen Ursprungs handelt, bezw. 0,5—1 g, wenn eine solche pflanzlichen Ursprungs vorliegt, nötigenfalls mit etwas reiner Natronlauge, trocknet und versacht in einem Platintiegel bei Dunkelrotglut. Die Asche verreibt man mit 5—10 ccm H_3PO_4 , gibt die Fl. in einen ca. 250 ccm-Kolben, spült den Tiegel mit 20 ccm Methylalkohol nach, bringt auch diesen in den Kolben u. destilliert den Methylalkohol ab. Letzteren fängt man in einer Platinschale, die 5 Tropfen n. Natronlauge enthält, auf, gibt in den Kolben nochmals 10 ccm Methylalkohol, destilliert diesen gleichfalls in die Platinschale ab u. dampft den Gesamtinhalt der letzteren zur Trockne. Den erkalteten Rückstand versetzt man mit 4 Tropfen zehnfach-n. HCl und 0,5 ccm W., spült die Fl. in ein kleines Reagenrohr, so daß die Gesamtl. 1,5 ccm beträgt, und legt an die innere Wandung der Röhre einen 45 mm langen, 3 mm breiten Streifen von Curcumapapier derart an, daß er 15 mm weit herausragt. Man bereitet das Curcumapapier in der Weise, daß man 100 ccm 95%ig. A. 5—10 Min. lang mit 1—1,5 g Curcumapulver kocht, den Auszug filtriert und mit dem Filtrat ein Blatt Filtrierpapier trinkt.

Gleichzeitig mit der obigen Probe bereitet man 7 Vergleichslsgg., von denen die eine reines W., die anderen 0,5, bezw. 1 ccm einer Borsäurelsg., die pro ccm 0,1, 0,01 oder 0,001 mg B enthält, ferner 5 Tropfen n. Natronlauge, 4 Tropfen der obigen HCl u. W. ad 1,5 ccm enthalten. Man bringt die 8 Röhrechen in einen 30 bis 35° w. Heizkasten und vergleicht nach 3 Stunden die Länge der orangeroten Färbung, welche der herausragende Teil des Curcumapapierstreifens zeigt. Die Färbung des Streifens ist um so länger, je größer der Borgehalt der Probe ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1433—36. [22/12.* 1913.]) DÜSTERBEHN.

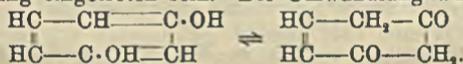
H. Pellet, *Bestimmung des Bleis in den Klärungsflüssigkeiten der Melasse*.

Man mißt ein bestimmtes Volumen der mit Bleiessig oder Bleiacetat behandelten Fl. ab, leitet einige Min. lang SO_2 ein, filtriert den Nd. von Bleisulfid durch ein tariertes Doppelfilter ab, wäscht mit h. W. aus, trocknet und wägt. Das Gewicht liefert durch Multiplikation mit 0,721 die vorhandene Menge Pb. Wenn die fragliche Fl. sauer reagiert, muß sie zuvor mit Natronlauge neutralisiert u. ein event. Überschuß an letzterer durch Essigsäure entfernt werden, von der ein Überschuß nichts schadet. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 475—76. 15/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

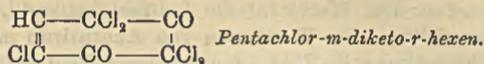
R. J. Manning und M. Nierenstein, *Notiz zur Methoxylbestimmung*. Bei Zusatz von Essigsäureanhydrid und längerem Erhitzen bei der üblichen Methoxylbestimmung von Methylderivaten, deren Unters. zu niedrige Werte gab, wurde die fehlende Methoxylmenge erhalten; jedoch liefern *Jodessigsäureanhydrid* und *Jodwasserstoffsäure* unter denselben Bedingungen wägbare Jodsilbermengen; auch Zusatz von *Phenol* bewirkt bei längerem Erhitzen Abscheidung wägbarer Mengen AgJ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3983—84. 29/12. [11/12.] 1913. Bristol. Biochem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

R. G. Grimwood, *Untersuchung von Rohglycerin nach dem internationalen Einheitsverfahren, 1911. Bestimmung des organischen Rückstandes*. Es hat sich gezeigt, daß der bei Gelegenheit der Festsetzung dieser Einheitsverfahren empfohlene und näher beschriebene Ofen sich als unzureichend erwiesen hat, insofern es in ihm und anderen gleichartigen Öfen nicht möglich ist, eine gleichmäßige Temp. überhaupt und insbesondere auch in den verschiedenen Teilen des Ofens zu halten. Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung einen elektrisch betriebenen Ofen, der diese Mängel nicht besitzt und eine erhebliche Abkürzung der Dauer des Verf. ermöglicht. Schalen aus Jenaer Glas von SCHOTT und Genossen von etwa 80 mm Durchmesser und 12 mm Tiefe, Gewicht 15—20 g, haben sich für vorliegenden Zweck als sehr geeignet erwiesen. Das Verdampfen des wss. Auszuges des Rückstandes vor dem Acetylieren ist im luftverdünnten Raum bei 70—80° vorzunehmen; es gelingt damit, 4—5 solcher Auszüge in 1 Std. zum Acetylieren herzurichten. Die dazu verwendete Apparatur wird kurz angedeutet. Einzelheiten vgl. Original (vgl. GRÜNEWALD, Ztschr. f. angew. Ch. 24. 865; Chem. News 103. 220; C. 1911. I. 1887). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1039—41. 29/11. [3/11.*] 1913) RÜHLE.

Edwin F. Hicks, *Eine anormale Reaktion des Resorcins*. In der Literatur (ENGEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 102. 214) findet sich die Angabe, daß *Resorcin* mit Ätzkalilauge titriert werden kann, unter Verwendung von POIRRIERS Blau, C_4B , als Indicator, und daß Resorcin als zweibasische S. wirke. Verss. des Vf. ergaben keine genauen Resultate bei der Titration, sondern eine Abhängigkeit der Resultate von der Zeit. Läßt man nach der Neutralisation die Lsg. längere Zeit stehen, so ist die zugegebene Lauge mit S. zurücktitrierbar. Läßt man eine Resorcinlg. mit einem Zehntel der zur Neutralisation nötigen Menge Alkalilauge ca. 3 Stdn. stehen, so ist die Lsg. nach dieser Zeit gegen den genannten Indicator alkal., und kann das gesamte Alkali mit S. zurücktitriert werden. In wss. Lsg. werden demnach keine Alkalisalze des Resorcins gebildet, oder aber es tritt sofortige Zers. ein, wobei durch das Alkali das Resorcin wahrscheinlich in eine tautomere Substanz von nicht Phenolnatur umgewandelt wird. Verss., die tautomere Substanz durch Extraktion zu isolieren, schlugen fehl, das erhaltene Prod. erwies sich durch F. u. andere Eigenschaften als Resorcin; es muß demnach bei der Extraktion wiederum eine Rückumwandlung eingetreten sein. Die Umwandlung wäre folgende:



Ein der zweiten Formel entsprechendes Pentachlorderivat:



(vgl. BEILSTEIN, Organ. Chem., Spl.-Bd. I. 539) ist bekannt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1891—93. Dezember. [25/9.] 1913. Philadelphia. PA. 4837 Fairmouth Ave.)
STEINHORST.

Wilhelm Glud, *Notiz über die Identifizierung des Prolins*. Nach E. FISCHER und GERLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2453; C. 1912. II. 1825) können die Cu-Salze der Pyrrolincarbonsäure und des *Prolins* nur durch eine vollständige Analyse unterschieden werden. Da selbst diese Möglichkeit für die beiden isomeren Verbb. Prolin und N-Allylglycin (ALPERN, WEIZMANN, Journ. Chem. Soc. London 99. 84; C. 1911. I. 720) nicht mehr besteht, so wurde das Cu-Salz des Allylglycins dargestellt, das sich nun bei großer äußerer Ähnlichkeit von dem Salz des Prolins durch das Fehlen des Krystallwassers unterscheidet. Beim Erhitzen der beiden Salze tritt der gleiche Geruch auf; die Prodd. der Zers. sollen noch untersucht werden. — *N-Allylglycin*, aus 8 ccm Allylamin und 4 g Chloracetamid; nach dem Stehen über Nacht erhitzt man mit wss. Ba(OH)₂, verwandelt das Ba-Salz in das Pb-Salz und dieses in das Cu-Salz; Cu(C₆H₇O₂N)₂, violettblaue quadratische oder sechseckige Tafeln aus W. (Proceedings Chem. Soc. 29. 177—78. Sep.)
FRANZ.

Halsey Durand, *Experimentelle Mitteilungen über die Bestimmung von Saccharin in Nahrungsmitteln mit einer Modifikation der Schmidtschen Methode*. Nach einer Zusammenstellung der wichtigsten Methoden zur Best. des Saccharins gibt Vf. folgende neue Vorschrift: 100 ccm der wss. Lsg. werden mit Phosphorsäure angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Die durch ein doppeltes Faltenfilter gegessene äther. Lsg. wird in einer Nickelschale verdampft und, nachdem die Abwesenheit von Salicylsäure festgestellt ist, der Rückstand mit 1 ccm gesättigter NaOH durchfeuchtet, dann wird die Schale auf einer 3 mm dicken Asbestplatte 8—10 Minuten über einem Bunsenbrenner erhitzt, nach dem Abkühlen der Inhalt mit salzsäurehaltigem W. aufgenommen und mit Ä. ausgeschüttelt. Äther. Lsg. unter Zusatz einer Spur HN₃ in Glasschale auf dem Wasserbade verdampfen u. wiegen. Nochmaliges Prüfen des Rückstandes auf Salicylsäure durch Lösen in W. u. Versetzen mit FeCl₃. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 987—89. Dezember. [13/10.] 1913. New York City. Chem. Lab. des Dep. of Health.)
GRIMME.

J. F. Snell und J. M. Scott, *Die Analyse von Ahornprodukten. II. Vergleichende Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Methoden*. (I. Mitteilung vgl. SNELL, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 740; C. 1913. II. 1520.) Vorliegende Arbeit bringt die Unters. über die Empfindlichkeit der auf der elektrischen Leitfähigkeit beruhenden Methode im Vergleich mit den wichtigsten chemischen Verf. Als Versuchslsgg. dienten 3 verd. Ahornsirupe von 1,325, resp. 1,320 und 1,318 D. bei 60° F und reine Rohrzuckerlsgg. derselben DD. Bestimmt wurden Asche, durch Verbrennen in der Muffel bei 600—650°, unl. und l. Asche, Alkalinität beider, die Leitfähigkeitszahl, das ist das 100000-fache der spez. Leitfähigkeit bei 25° einer Verdünnung von 1 Vol. Sirup mit 2 Vol. W., die kanadische Bleizahl nach MC GILL (Bull. 228 des Lab. Inland Rev. Dept. Ottawa 5), die Bleizahl nach WINTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1204; C. 1906. II. 1287) und in der Modifikation von ROSS (Circular 53 des Bur. Chem., U. S. Dep. Agr. 8), und die wahre Bleizahl durch Füllen von 100 ccm Sirup mit neutralem Pb-Acetat. Die

erhaltenen Werte sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, aus denen folgende Schlüsse gezogen werden: Die Werte für die Leitfähigkeitszahl, Asche u. die verschiedenen Pb-Zahlen fallen beim Verdünnen von Ahornsirup mit Zuckerlsg. Am stärksten fällt die kanadische Pb-Zahl, dann kommt die Leitfähigkeitszahl, doch gab bei Doppelanalysen die WINTONSche Bleizahl bessere Übereinstimmung wie die kanadische. Bei letzterer ist ohne Einfluß, ob das Waschwasser eine Temp. von 80 oder 100° hat, jedoch wurden höhere Werte erhalten, wenn mit soviel Lsg. gearbeitet wurde, wie 5 g trockenem Ahornzucker entspricht, als wenn nur 5 g Sirup verarbeitet wurde und der erhaltene Wert auf Trockensubstanz umgerechnet wurde. Bei der WINTONSchen Methode liegen die Verhältnisse umgekehrt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 993—97. Dez. [8/9.*] 1913. Quebec, Canada. MACDONALD College.) GRIMME.

Otto Frey, Über die Wertbestimmung des Pepsins. Auf Grund umfangreicher Verss., betreffs deren auf das Original verwiesen wird, stellt Vf. folgende Forderungen auf: 0,1 g Pepsin sollen bei Ggw. von 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl aus 100 g einer auf 1% Trockenrückstand umgerechneten Eiweißlsg. aus Trockeneiweiß bei 55° binnen 2 Stdn. 0,30 g Trockeneiweiß lösen. Zur Ausführung der Best. gibt man in 5 Erlenmeyerkolben von 200 ccm Fassungsvermögen je 100 ccm einer klar filtrierten 1%ig. Eiweißlsg. und gibt zu jeder Probe 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl. 2 Proben dienen zum blinden Vers., indem man nach Mischen mit 10 ccm gesättigter NaCl-Lsg. $\frac{1}{4}$ Stde. im lebhaft sd. Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten das Koagulum auf getrocknetem, gewogenem Filter sammelt, mit W. chlorfrei wäscht, zwischen Filtrierpapier abpreßt und zur Gewichtskonstanz trocknet. Mittel beider Bestst. = Gesamteiweiß. Die 3 anderen Proben dienen zum eigentlichen Vers. Man versetzt die auf 55° erwärmten Proben mit verschiedenen Mengen einer 0,3%ig. Lsg. aus über H₂SO₄ getrocknetem, gepulvertem Pepsin. Die Höchstmenge soll 0,1 g Pepsin nicht überschreiten. Einmal Umschütteln und genau 2 Stdn. bei 55° halten, darauf mit 10 ccm NaCl-Lsg. mischen und sofort $\frac{1}{4}$ Stde. im lebhaft sd. Wasserbade erhitzen. Nach dem Erkalten filtrieren, chlorfrei waschen, abpressen und trocken. Gewichts-differenz gegen den blinden Vers. = gel. Eiweiß. Die erhaltenen Resultate sind auf 1%ig. Eiweißlsg. umzurechnen. — Vf. bringt eine Kurventabelle, an der Hand deren man leicht feststellen kann, wie weit ein höher wirksames Prod. mit Milchzucker zu verdünnen ist, um genau der oben normierten Forderung zu entsprechen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 593—95. 15/11. 611—12. 22/11. 623—24. 29/11. 635—38. 6/12. 649—52. 13/12. 659—62. 20/12. 1913. Wien. Lab. der vereinigten Drogengroßhandlungen G. u. R. FRITZ-PETZOLDT u. SÜSS, A.-G.) GRIMME.

Georg Buchner und Rudolf Deckert, Über die Handelsanalyse des Bienenwachses und eine Erweiterung derselben. (Vgl. FISCHER, Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 354; C. 1913. II. 1695.) Das Verf. von LEYS (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 577; C. 1912. II. 456) zur quantitativen Best. von Alkoholen und KW-stoffen des Bienenwachses übertrifft alle dafür bisher bekannten Verff. an Genauigkeit und Schnelligkeit. Da aber die Acetylzahl der Alkohole des gewöhnlichen Bienenwachses nahezu konstant ist (122), kann man, statt das nach LEYS erhaltene Gemenge von Alkoholen und KW-stoffen zu trennen, kürzer die Acetylzahl des Gemenges bestimmen u. danach u. mit der Konstanten 122 die Menge der in dem Gemenge enthaltenen Alkohole und damit auch die der KW-stoffe berechnen. Am genauesten wird man mit dieser Art der Best. der Alkohole beim ostindischen Wachse verfahren, das nur Cerylalkohol enthält, während gewöhnliches Bienenwachs in der Hauptsache Myricylalkohol neben wenig Cerylalkohols und eines

Alkohols unbekannter Konstitution enthält. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 447—52. 15/12. [23/10.] 1913. München. Öffentl. chem.-techn. Unters.-Lab. GEORG BUCHNER.)

RÜHLE.

Pfeiffer, *Quantitative Eiweißbestimmung im Harn*. Vf. benutzt zur Eiweißbest. keine konisch zulaufenden Gläser, sondern solche mit geradem Boden, 14,5 cm hoch, 2 cm weit. Sie tragen Marken bei 10, 20 und 30 cem, außerdem sind die untersten 10 cem in 0,1 cem graduirt. Als Eiweißfällungsmittel dient eine Lsg. von 1,0 g Phosphorwolframsäure und 5 g konz. HCl in 100 g 96%ig. A. Zur Ausführung der Best. wird der zu prüfende Harn zunächst mittels der Kochprobe qualitativ auf Eiweiß geprüft. Bildet das Koagulum hierbei große Ballen oder zusammenhängende MM., so wird mit W. in bequemen Verhältnissen so weit verd., daß bei der Kochprobe nur noch ein Koagulum aus etwa hanfkorngroßen Flocken entsteht. Man gibt in das Fällungsglas 10 cem Harn, resp. seiner Verdünnung, mischt mit 10 cem Reagens durch zehnmaliges Umkehren u. läßt bei Zimmertemp. (nicht unter 12° R. u. nicht über 15° R.) 48 Stdn. stehen. Steigt hierbei ein Teil des Nd. nach oben, so wird er mit einem Glasstabe nach unten gestoßen. Will man die Dauer der Best. verkürzen, so hält man eine Stunde im Thermostaten bei 30° R. Nachstehende Tabelle gibt die der abgelesenen Höhe des Nd. in cem entsprechende Menge Eiweiß:

Höhe des Nd. in cem	Eiweiß %		Höhe des Nd. bei 30° R. nach 1 Stunde	Eiweiß %
	bei 12—15° R. nach 48 Stdn.	bei 12—15° R. nach 24 Stdn.		
1,0	0,5	0,4	0,5	1,0
1,5	0,75	0,6	1,0	1,5
2,0	1,0	0,8	1,2	1,75
2,5	1,25	1,0	1,4	2,0
3,0	1,5	1,2	1,6	2,4
3,5	2,0	1,6	1,8	2,8
4,0	2,5	2,0	2,0	3,2
4,5	3,0	2,4	2,2	3,6
5,0	3,5	2,8	2,4	4,0
5,5	4,0	3,2	—	—
6,0	4,5	3,6	—	—
6,5	5,0	4,0	—	—

Der neue App. ist von STOP, Wiesbaden, Taunusstraße 2, zu beziehen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 420—21. 30/8. 1913.) GRIMME.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Eiweißbest. nach Pfeiffer* (vgl. vorsteh. Ref.). Vergleichende Bestst. nach ESBACH und nach PFEIFFER ergaben ziemlich Übereinstimmung der Resultate. Die PFEIFFERSche Methode ist in solchen Fällen, wo es auf Schnelligkeit nicht ankommt, der ESBACHschen vorzuziehen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 669—70. 27/12. 1913. Czernowitz. Chem.-techn. Lab.) GRIMME.

A. Azadian, *Bestimmung der Alkaloide. Anwendung auf Nuxvomicapräparate*. Nach Verss. des Vfs. liefert die alkalimetrische Best. der Strychnosalkaloide sehr ungenaue Resultate, wogegen die Fällung mit Silicowolframsäure sehr brauchbare Werte gibt. Man arbeitet wie folgt: 10 g Strychnospulver werden in einem SEILERSchen Extraktionsapp. mit einer Mischung aus 25 g Chlf., 50 g Ä. u. 5 g NH₃ 2—3 Stdn. unter häufigem Schütteln durch 2—3stündige Mazeration extrahiert. Nach Abgießen der Lsg. wiederholt man dieses noch 2—3mal. Die vereinigten Lsgg. werden auf dem Wasserbade eingengt, mit 10% HNO₃ versetzt u.

in einem Schütteltrichter mit einer Mischung von 10 ccm verd. HNO_3 + 20 ccm W. ausgeschüttelt. Nach Ablassen der sauren Lsg. schüttelt man mit W. säurefrei, vereinigt die wss. Lsgg. und dampft auf dem Wasserbade gel. Ä. + Chlf. fort. Nach dem Erkalten versetzt man mit 10 ccm einer 5%igen Silicowolframsäurelsg. + 10 ccm HNO_3 (10%ig), kocht eben auf, läßt 24 Stdn. in der Kälte stehen u. sammelt den Nd. auf einem aschenfreien Filter von 7 cm Durchmesser, wäscht mit W. säurefrei, trocknet u. verascht. Gewicht des Nd. $\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \times 0,4980 = \text{g}$ Alkaloid in der in Arbeit genommenen Menge Ausgangsmaterial. Die Methode ist für sämtliche Strychnospräpp. anwendbar. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 761—65. 13/12. 1913.) GRIMME.

B. Spallino, *Die Bestimmung des Nicotins als Silicowolframat*. Vf. hat die Verf. von CHAPIN (U. S. Department of Agriculture Bureau of Animal Industry, Bulletin 133; C. 1911. II. 799) und von BERTRAND und JAVILLIER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 241; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 251; C. 1909. I. 876; 1911. II. 910) einer genauen Nachprüfung unterzogen. Was zunächst die Fällung des Nicotins als Silicowolframat anbelangt, so hat Vf. gefunden, daß unter den Versuchsbedingungen Methylamin und NH_3 nicht gefällt werden. Nur bei einem NH_3 -Gehalt von 4—5%, wie er in der Praxis der Nicotinbest. niemals vorkommen kann, scheidet sich ein Silicowolframdoppelsalz des Nicotins und Ammoniaks aus. Das Verf. von CHAPIN — Trocknen des Nd. $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 125° , wobei er die Zus. $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ annehmen soll — erwies sich als ungenau, da der Nd. selbst nach 34 Stdn. langem Trocknen nicht gewichtskonstant wurde. Länger dauerndes Trocknen bei niedriger Temp. ergab auch keine konstante Zus. des Nd., während bei höherer Temp. bereits Nicotin entwich. Dagegen ergab das Verf. von BERTRAND und JAVILLIER — Glühen des Nd., Wägen als $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ und Umrechnen auf Nicotin unter Verwendung des Faktors 0,1139 — selbst bei sehr geringen Nicotinmengen die besten Resultate. Die Best. wird am besten folgendermaßen ausgeführt. Man fällt die vorher mit verd. HCl angesäuerte Nicotinslg. mit einer 10%ig. Lsg. von Silicowolframsäure und läßt 24 Stdn. stehen, wobei der anfangs weiße, flockige Nd. in glänzende, krystallinische Blättchen übergeht. Man filtriert, glüht und bestimmt als $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$. Das Gewicht wird mittels des Faktors 0,1139 auf Nicotin umgerechnet.

Dipikrolonat des Nicotins, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_{10} = 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, kanariengelbe Krystalle aus Aceton + W., F. 223° . Ein Vers., diese Verb. zur quantitativen Nicotinbest. zu verwenden, scheiterte an der zu großen Löslichkeit dieses Salzes. (Gazz. chim. ital. 43. II. 482—86. 30/10. 1913.) CZENSNY.

A. Rzehulka, *Die technische Untersuchung der Steinkohlen im Kokereibetriebe mit Nebenproduktengewinnung*. Es werden die im Kokereibetriebe üblichen Methoden zur Unters. von Steinkohlen und der erhaltenen Nebenprodukten mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 37. 1503—5. 9/12. 1913 u. 1568—70. 20/12. 1913. Borsigwerke O.-S.) JUNG.

Leroy M. Law, *Empirische Feststellungen bei der Asphaltspezifizierung*. Vf. zeigt an der Hand von Unters.-Resultaten verschiedener Prüfungsstellen die Notwendigkeit der Festlegung von Analysenmethoden u. Grenzwerten in der Asphaltprüfung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 1021—23. Dez. [1/10.] 1913. East Brooklyn, Baltimore, Md. Lab. d. U.-S. Asphalt Refining Co.) GRIMME.

E. Czako, *Über die Entwicklung der Leuchtgasanalyse und die Anwendung von tiefen Temperaturen bei der Untersuchung von Leuchtgas*. Überblick über die Entw. der Analyse des Leuchtgases in den verflossenen 100 Jahren und über die damit

aufs engste verknüpfte Entw. der Kenntnisse über die Zus. desselben, mit tabellarischen Zusammenstellungen von Leuchtgasanalysen aus verschiedenen Zeiten. Besondere Hervorhebung der Ausgestaltung der Analyse durch Anwendung der Methode der Kondensation in Verb. mit Absorption und Verbrennung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 1172—75. 29/11. [14/9.*] 1913. Kolmar i/E-Karlsruhe.) BLOCH.

Technische Chemie.

C. Frhr. v. Girsewald, *Peroxyde und Persalze*. Bericht über Fortschritte (vorwiegend technische) auf diesem Gebiete (Peroxyde, Perborate, Wasserstoffsperoxyd und organische Derivate dess., Überschwefelsäure und Persulfate, Sauerstoffpräparate, Sauerstoffbäder etc.) vom 1. Juli 1911 bis 1. Juli 1913. (Chem. Ind. 36. 747—53. 1/12. 787—93. 15/12. 1913. Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule. Berlin.) BLOCH.

Leberke, *Die deutschen Kalisalze*. Ein Sammelbericht über die Geschichte des Kalibaus, die Entstehung der Kalilager, die Rolle des Kalis im Pflanzenleben, die Verwendung in der Landwirtschaft der größeren Kulturländer und ihrer tropischen Kolonien. (Pflanzer 9. 533—42. Nov. 1913. Berlin.) GRIMME.

Max Moldenhauer, *Die Ausnutzung von Oberflächenenergien zur Separation der Mineralien*. (Vgl. Metallurgie 9. 72; C. 1912. I. 1156.) Vf. bespricht die Verwendung von Suspensionen, Emulsionen und Schäumen bei der Aufbereitung von Erzen, beschreibt einige derartige Aufbereitungsverfahren und teilt in Form von Diagrammen die Ergebnisse verschiedener Verss. zur Ermittlung der Wrkg. der einzelnen Faktoren auf die Schaummenge (Ölzusatz, Säuregehalt, Intensität und Zeitdauer des Rührens, Temp.) mit. Interessenten müssen auf das Orig. verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 229—35. Nov. [9/8.] 1913. Hamburg.) GROSCHUFF.

Norman A. Dubois, *Der Schutz von Eisen und Stahl durch Farbenüberzüge*. Farbenüberzüge schützen Eisen und Stahl um so intensiver vor Korrosionen, je undurchdringlicher sie für Gase u. Feuchtigkeit sind. Die Dichtigkeit des Überzuges wächst mit dem Gehalte des Farbenvehikels an Kaurifirnis. Von Einfluß sind auch die chemischen Eigenschaften des Farbpigments, wobei vor allem seine Alkalinität in Betracht kommt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 968—71. Dez. [4/10.] 1912. Boston. Lab. der GORDON-HITTL CO.) GRIMME.

H. Pellet, *Einwirkung von Alkalicarbonaten auf die reduzierenden Zucker in der Wärme*. Durch entsprechende Verss. hat Vf. gezeigt, daß Alkalicarbonate (Na_2CO_3) beim Verdampfen der gereinigten Dünnsäfte der Zuckerfabriken reduzierende Zucker unter Braunfärbung mehr oder weniger zerstören unter Rückgang der Alkalität der Säfte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 317 bis 322. Nov. [10/11.*] 1913.) RÜHLE.

Manfred Ragg, *Lack- und Farbenindustrie*. Bericht über die Fortschritte im 1. Halbjahr 1913. (Farbenzeitung 19. 27—30. 4/10. 90—92. 11/10. 1913.) BLOCH.

Manfred Ragg, *Zur Chemie der Harztrockner und anderer Metallresinate*. Wenn man sich durch Schmelzen ein aller Voraussicht nach neutrales Resinat herstellt, etwa harzsauren Kalk aus Kolophonium und einer der Säurezahl entsprechenden Menge Calciumhydroxyd, und man unterwirft dann das Prod. der

Analyse durch Behandeln mit A.-PAe. nach FAHRION und Titrieren mit Normal-lauge zur Best. etwa vorhandener freier Harzsäure, so findet man mitunter eine ganz erhebliche Menge davon, während sich in gewissen Fällen die ursprünglich gel. Metalle als stark basische Resinate ausscheiden. Man kann annehmen, daß das angeblich neutrale Resinat von Haus aus gar kein solches ist, sondern zufolge der Tendenz gewisser Metalle, basische Salze zu bilden, aus einem Gemisch solcher mit freier S. bestand. Oder man kann annehmen, daß erst im Laufe der Titration durch die Einw. der verd. Lauge ein allmählicher Abbau des Resinats erfolgt. — Die zur Aufklärung dieses Verhaltens angestellten Verss. des Vfs. hatten nachstehende Resultate: Außer den bekannten normalen Metallresinaten bestehen noch wohldefinierte basische, welch letztere sich entweder direkt aus Kolophonium und den entsprechenden Metalloxyden bilden, oder erst durch Einw. von Laugen auf die normalen Resinate. Außer basischen Salzen mit nur einem Metalle lassen sich auch solche herstellen, die zwei (und vielleicht auch mehr) verschiedene Metallatome im Molekül enthalten, wobei eines Alkalimetall sein kann. Es konnte die Existenz folgender basischen Calcium-, Blei-, Zink- und Manganresinate festgestellt werden: $[(2C_{19}H_{20} \cdot CO_2)_2Ca] \cdot CaO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Pb \cdot PbO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Zn \cdot ZnO$. — $2(C_{19}H_{20}CO_2)_2Zn \cdot 3ZnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Zn \cdot 3ZnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Zn \cdot 10ZnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot 4MnO \cdot 5C_{19}H_{20}CO_2Na \cdot 6(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot 2MnO \cdot 4C_{19}H_{20}CO_2Na$. — $2(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot MnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot MnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot 2MnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn \cdot 2Mn_2O_4 \cdot 2MnO$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Pb \cdot PbO \cdot 2(C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn$. — $(C_{19}H_{20}CO_2)_2Pb \cdot 4PbO \cdot (C_{19}H_{20}CO_2)_2Mn$. Die Metallsalze der höheren Fettsäuren, insbesondere der SS. des Leinöles, scheinen sich den Resinaten analog zu verhalten. (Farbenzeitung 19. 309—11. 8/11. 364—65. 15/11. 420—22. 22/11. 1913.) BLOCH.

Czapliński und Jičinský, *Versuche mit Kohlenstaub im Versuchstollen des Rossitzer Steinkohlenrevieres*. Fortsetzung des Berichtes (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 253. 297; C. 1912. II. 976) über die angestellten Verss. bezüglich Kohlenstaubexplosionen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 609—11. 25/10. 623—28. 1/11. 643—47. 8/11. 671—76. 22/11. 693—96. 29/11. 707—11. 6/12. 1913.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 268779 vom 22/6. 1911. [30/12. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf der pflanzlichen und tierischen Faser*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Diazoaminoverbb. der Anthrachinonreihe gegenüber alkal. Reduktionsmitteln in der Kälte beständig sind u. in Leukoverbb. übergehen, welche sich auf der ungebeizten Faser fixieren lassen und beim Oxydieren sehr echte Färbungen liefern. Es sind sowohl diejenigen Diazoaminoverbb. geeignet, welche durch Kombination von Diazoanthrachinonen mit Aminien der Benzol-, Naphthalin-, Anthracenreihe und anderer Körperklassen, die zur Darstellung von normalen Azofarbstoffen nicht geeignet sind, erhalten werden, als auch jene, die durch Einw. von aromatischen Diazoverbb. auf Aminoanthrachinone entstehen. Schließlich sind zu den hierhergehörigen Verbindungen auch die Farbstoffe zu rechnen, die beim Behandeln von Diazoanthrachinonsalzen mit alkalischen Mitteln u. bei der Hydrolyse von Diazoanthrachinonsalzen schwacher Säuren entstehen u. ihrem Verhalten nach als Dianthrachinonyldiazoamine anzusprechen sind, z. B. der

Farbstoff, der beim Behandeln von 2 Diazoanthrachinonlsgg. mit Soda, Marmor oder Natriumacetat entsteht.

Kl. 12g. Nr. 268657 vom 24/12. 1912. [30/12. 1913].

Paul Goldstein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, bequem verwendbaren Reduktionsmitteln aus rasch oxydierenden, schwer verwendbaren Stoffen, wie Natrium, Kalium, Calcium, Phosphor o. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß diese Reduktionsmittel porösen Körpern einverleibt werden. Es können auch die zu reduzierenden Metalloxyde oder vor Oxydation zu schützenden Metalle den porösen Körpern einverleibt werden.

Kl. 12i. Nr. 268929 vom 25/7. 1912. [5/1. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasserdampf-Kohlenoxydgemischen durch katalytische Umsetzung*, dadurch gekennzeichnet, daß man die für die Inbetriebsetzung erforderliche und die für die Aufrechterhaltung der Reaktionstemp. gegebenenfalls zuzuführende Wärme durch Verbrennung von Sauerstoff oder Luft im Kontaktapparat erzeugt.

Kl. 12i. Nr. 268816 vom 14/12. 1911. [2/1. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichloriden mit vertikaler Diaphragmenanordnung*. Es wurde gefunden, daß es in sehr einfacher Weise gelingt, die Wanderung der Hydroxylionen selbst bei hoher kathodischer Alkalikonzentration in ausgezeichneter Weise zurückzudrängen, indem man ein System von zwei oder mehr Filterdiaphragmen verwendet, die räumlich voneinander getrennt sind u. die vom Elektrolyten sämtlich in gleicher Richtung von der Anodenseite her nach der Kathode zu durchspült werden. Es ist dabei nicht unbedingt erforderlich, daß die ganze Elektrolytmenge, die an der Kathode abgezogen wird, auch alle Filter durchströmt. Es genügt, wenn dies bei nur einem Filter der Fall ist, bei den anderen kann man ohne wesentliche Einbuße an Ausbeute bis auf ein Minimum an Strömung zurückgehen.

Kl. 12m. Nr. 268827 vom 24/11. 1912. [2/1. 1914].

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung wasser- und oxychloridfreier Chloride der seltenen Erden*. Für die Elektrolyse der seltenen Erdmetalle verwendet man die Chloride fast ausschließlich in wasserfreiem Zustande. Diese Chloride müssen, um sich zur Elektrolyse zu eignen, möglichst frei von Oxychlorid sein. Die Herstellung derartiger Chloride geschah bis jetzt durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorid mit Chlorammon. Gemische von wasserfreiem Chlorid und Oxychlorid erhält man dadurch, daß man wasserhaltige Chloride auf höhere Temp. erhitzt, wobei sich dann neben dem wasserfreien Chlorid Oxychlorid bildet. Der Betrag an letzterem ist jedoch nicht erheblich, wenn die Erhitzung in entsprechender Weise vorgenommen wird. Bei Behandlung der Gemische mit Alkohol, der jedoch nur sehr geringe Wassermengen enthalten darf, gehen die wasserfreien Chloride in Lsg., während die Oxychloride ungelöst zurückbleiben. Die alkoh. Lsg. wird nach Trennung vom Rückstande abgedunstet, wobei der Alkohol wieder gewonnen wird und wasserfreies Chlorid hinterbleibt. Das so erhaltene wasserfreie Chlorid enthält noch Reste organischer Substanzen, die dadurch entfernt werden, daß über das erhitzte Produkt trockene Luft geleitet wird.

Kl. 12m. Nr. 268866 vom 18/8. 1911. [2/1.] 1914.

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Berlin, *Ver-*

fahren zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden. Zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden, z. B. bei der Verarbeitung von Monazitsand, wird so vorgegangen, daß Lsgg. der seltenen Erden mit überwiegendem Salzsäuregehalt hergestellt werden, die dann mit Unterphosphorsäure oder ihren leicht löslichen Salzen, z. B. unterphosphorsaurem Natrium, behandelt werden. Dabei fällt das Thorium in sehr reinem Zustande aus, wogegen die anderen seltenen Erden in Lsg. bleiben. Das erhaltene unterphosphorsaure Thorium wird dann nach bekannten Methoden weiter bearbeitet.

Kl. 12^o. Nr. 268722 vom 10/9. 1912. [29/12. 1913].

Albert Gerlach und Rudolf Koetzschau, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Homologen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mono- und Dichlorhydrate der ein- oder zweifach ungesättigten Terpene der Einw. von erhitzten halogenwasserstoffabspaltenden Substanzen bei Temp. oberhalb 500° derart aussetzt, daß die Chlorhydrate in relativ kleinen Mengen auf eine große Oberfläche des Kontaktmaterials wirken. Man gewinnt so Isopren aus den Halogenhydraten des *Pinens*, *Dipentens*, *Limonens*, *Sylvestrens*; *Erythren* und *Dimethylerythren* gewinnt man aus den Halogenhydraten der ihnen entsprechenden Terpene C_9H_{13} , bzw. $C_{10}H_{16}$ auf dieselbe Weise. Zur Ausführung des Prozesses bringt man die meist kristallisierten Halogenhydrate zum Schmelzen oder löst sie in wenig Terpen oder in einem indifferenten Lösungsmittel auf. Dann läßt man sie auf das erhitze Material tropfen, das sich in eisernen Kesseln oder in Eisen-, bzw. Porzellanröhren befindet, also in einer relativ sehr bedeutenden Oberfläche im Vergleich zu den auffallenden Tropfen vorhanden ist. Um ein Zusammenbacken zu vermeiden und gegebenenfalls die Rk. günstig zu beeinflussen, wird das Material mit Eisenspänen vermengt. Die Rk. selbst kann sowohl bei gewöhnlichem wie vermindertem Druck oder bei Ggw. von verdünnenden Gasen vor sich gehen. Bei den beiden letzteren Ausführungsarten wird dabei erreicht, daß infolge der Verdünnung das relative Mengenverhältnis von Halogenhydrat und Kontaktmaterial sich für die Vermeidung der Terpenrückbildung und die Entstehung der Diolefine noch günstiger gestaltet. Da die B. von W. nicht günstig zu wirken scheint, empfiehlt es sich, bei Verwendung von Hydroxyden, z. B. Natronkalk, Kohlensäure bis zur Sättigung einzuleiten.

Kl. 21^g. Nr. 268713 vom 12/4. 1911. [29/12. 1913].

Arthur Weigl, München, *Verfahren zur Herstellung von zwei photoelektrisch genau gleichen Selenzellen*. Eine fertige Selenzelle wird genau in der Mitte durchgeschnitten.

Kl. 22^a. Nr. 268790 vom 10/1. 1913. [5/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236856; C. 1911. II. 322.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Disazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß durch Kombination der Tetrazoverb. aus *Tetrachlorbenzidin* ($NH_2 : Cl = 1 : 2 : 5$) mit 2 Mol. *1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolon* wertvolle Pigmentfarbstoffe entstehen, welche, obwohl sie ein Chloratom in Metastellung zur Azogruppe enthalten, trotzdem vollständig ölnl. sind und sich vor den Farbstoffen des Hauptpatents durch grünstichigere, also wertvollere Nuance auszeichnen.

Kl. 22^a. Nr. 268791 vom 2/5. 1912. [30/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man zu Farbstoffen, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit Chromsalzen fixieren zu

lassen, dadurch gelangt, daß man die Diazoverbb. aus Aminoacidylderivat deren Aminosalicylsäuren, ihrer Homologen und Substitutionsprodd., mit Azofarbstoffkomponenten kuppelt. Vor den aus diazotierten Aminosalicylsäuren erhältlichen Farbstoffen haben die neuen Prodd. den Vorzug, daß es zum Unterschied von ersteren mit ihrer Hilfe möglich ist, zu sehr klaren roten Nuancen zu gelangen. Diese Aminoacidylaminosalicylsäuren sind leicht erhältlich durch Reduktion der aus Aminosalicylsäuren, ihren Homologen und Substitutionsprodd., mit Nitroacidylhalogeniden in üblicher Weise entstehenden Kondensationsprodd. Es sind fast farblose Pulver, in h. W. wl., als Natriumsalze ll. Ihre Diazoverbb. sind mehr oder weniger gelblich gefärbte, in W. wl. Körper. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *p*-Aminobenzoyl-*p*-aminosalicylsäure (erhalten durch Reduktion des Kondensationsprod.: *p*-Nitrobenzoylchlorid + *p*-Aminosalicylsäure), sowie von *m*-Aminobenzoyl-*p*-aminosulfosalicylsäure (erhalten durch Reduktion des Kondensationsprod.: *m*-Nitrobenzoylchlorid + *p*-Aminosulfosalicylsäure) und von *p*-Aminotoluolsulfonyl-*p*-aminosalicylsäure (erhalten durch Reduktion des Kondensationsprod.: *p*-Nitrotoluolsulfochlorid + *p*-Aminosalicylsäure).

Kl. 22a. Nr. 268792 vom 28/12. 1912. [30/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen Entwicklerfarbstoffen gelangt, wenn man die Farbstoffe, welche durch Kuppelung von beliebigen Diazo- oder Diazoazoverbb. auf 1,5-Aminonaphthol und seine Sulfosäuren nach der Aminoseite erhältlich sind, weiter diazotiert und mit solchen Derivaten der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure oder ihren in 1-Stellung substituierten Derivaten vereinigt, die in heteronuclearen Seitenketten diazotierbare Aminogruppen erhalten. Solche Derivate der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure sind z. B. die *Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäure*, *Aminophenyl-1,2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure*, *Aminophenyl-1,2-naphthothiazol-5-oxy-7-sulfosäure*, *Amino-γ-5-oxy-7-sulfo-2-naphthylbenzimidazol*. Die neuen Prodd. färben die Baumwolle in stumpfen, blau- bis grünschwarzen Nuancen an u. lassen sich durch Diazotierung auf der Faser u. Nachbehandlung mit geeigneten Entwicklern, wie Phenylmethylpyrazolon, Acetessiganilid u. a. zu licht- u. waschechten Grüns entwickeln, wie sie von ähnlicher Klarheit und Leuchtbarkeit bisher nicht erreichbar waren.

Kl. 22b. Nr. 269194 vom 26/1. 1911. [13/1. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensationsprodd. aus Aminoanthrachinonen oder ihren Derivaten u. Halogenderivaten des Phenanthrenchinons oder Fluorenons mit wassererziehenden Mitteln behandelt. Das Kondensationsprod. aus *Dibromphenanthrenchinon* und *1-Aminoanthrachinon* liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 einen rötlichbraunen, das Prod. aus *Dibromfluorenon* u. *1-Aminoanthrachinon* einen gelbstichig braunen Küpenfarbstoff.

Kl. 22b. Nr. 269214 vom 31/8. 1912. [15/1. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von sauren Triphenylmethanfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß man gelbgrüne Farbstoffe von einer in der Triphenylmethanreihe bisher nicht bekannten Nuance dadurch erhalten kann, daß man die Sulfosäuren alkylierter oder aralkylierter *m*-Toluidine, bezw. Gemische derselben mit solchen aromatischen Aldehyden kondensiert, welche in *p*-Stellung zum Carbonyl keine Alkylaminogruppe enthalten, und die so erhältlichen Leukoverbb. oxydiert, oder daß man die genannten Amine selbst oder Gemische derselben mit den erwähnten Aldehyden kon-

densiert und in beliebiger Reihenfolge sulfiert und oxydiert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der Farbstoffe durch Kondensation von Benzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Tolylaldehyd, 2,4-Dimethylbenzaldehyd, *o*-Sulfobenzaldehyd oder 2-Chlor-5-sulfobenzaldehyd mit Äthylbenzyl-*m*-toluidinsulfosäure von Benzaldehyd mit einem Gemisch von Äthylbenzylanilinsulfosäure und Äthylbenzyl-*m*-toluidinsulfosäure, von *o*-Sulfobenzaldehyd mit einem Gemisch von Äthylbenzyl-*m*-toluidin und Äthylbenzylanilinsulfosäure und durch Sulfieren der Kondensationsprod. von Benzaldehyd mit Äthylbenzyl-*m*-toluidin und von *m*-Oxybenzaldehyd mit Diäthyl-*m*-toluidin.

Kl. 22b. Nr. 269215 vom 19/12. 1912. [15/1. 1914].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Darstellung echter Küpenfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß der durch Erhitzen von Dibrom-2-oxyanthrachinon mit Soda erhältliche gelbe Küpenfarbstoff (s. Pat. 265647; C. 1913. II. 1531) bei der Kondensation mit primären aromatischen Aminen neue Küpenfarbstoffe von hervorragender Echtheit liefert. Der Küpenfarbstoff aus *1*-Aminoanthrachininon färbt Baumwolle orangebraun, der aus 2-Aminoanthrachinon gelbbraun, der aus 1,5-Diaminoanthrachinon kupferrot, der aus *p*-Toluidin hellgelboliv.

Kl. 22a. Nr. 268891 vom 14/1. 1912. [3/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264044; C. 1913. II. 1186.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung in Schwefelnatrium löslicher Farbstoffe*, darin bestehend, daß man anstatt die im Hauptpat. genannten Ausgangsfarbstoffe mit Schwefelsäure umzuwandeln, diese mit Schwefelalkalien, insbesondere Alkalisulfhydraten, behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des Indophenols aus einem Alkylcarbazol, z. B. Äthylcarbazol und Nitrosophenol.

Kl. 22e. Nr. 268794 vom 17/11. 1912. [3/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263655; C. 1913. II. 1186.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner Wollfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß zur Umsetzung mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol an Stelle der *p*-Aminodiphenylaminsulfosäuren auch Aminophenyl-naphthylaminsulfosäure oder deren Derivate verwendet werden können, wodurch nicht nur die Waschbarkeit der Färbungen, sondern auch das Ziehvermögen der Farbstoffe verbessert wird. Diese Verbb. sind darstellbar durch Umsetzung von Naphthylaminen, bezw. deren Derivaten mit Chlornitrobenzolsulfosäure oder deren Derivaten, in denen ein Halogenatom in *o*- oder *p*-Stellung zur Nitrogruppe steht, und Reduktion der so erhältlichen Nitrophenyl-naphthylaminsulfosäuren. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *p*-Aminophenyl-naphthylamin-*o*-sulfosäure aus 2-Naphthylamin und *p*-Nitrochlorbenzol-*o*-sulfosäure.

Kl. 28a. Nr. 268873 vom 23/12. 1910. [2/1. 1914].

Otto Röhm, Darmstadt, *Verfahren zum Enthaaren und Reinmachen von Häuten oder Fellen*, gekennzeichnet durch ihre Behandlung mit einer gegebenenfalls alkalischen Lsg. von Tryptasen, insbesondere von Pankreastryptase.

Kl. 30h. Nr. 268841 vom 4/4. 1912. [2/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung des in den Hypophysen enthaltenen therapeutisch wirksamen Bestandteils in kristallisierter Form*. Das Verfahren besteht darin, daß man die von Eiweiß

vollständig befreiten Extrakte aus dem wirksamen Teil der *Hypophyse* mit den gebräuchlichen Alkaloidfällungsmitteln, wie z. B. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Tannin, Pikrinsäure oder Jod-Jodkaliumlösung mit Ausnahme der Schwermetallsalze, füllt, die Ndd. nach dem Auswaschen in geeigneter Weise vom Fällungsmittel befreit und die so erhaltene Lsg. der wirksamen Hypophysensubstanz zur Krystallation eindampft. Das schwefelsaure Salz des wirksamen Bestandteiles bildet gut ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Krystalle, in W. ll., in A., Essigäther und Aceton wl.; sie zeigen die Diazoreaktion nach PAULY (Ztschr. f. physiol. Chem. 42. 516). Wird das schwefelsaure Salz in W. gelöst, die Schwefelsäure aus der Lsg. mit Barythydrat, Bariumcarbonat usw. entfernt, so erhält man nach dem Eindampfen der Lsg. im Vakuum bis zur Krystallisation eine stickstoffhaltige Substanz, mit alkal. Rk. in W. ll., und in A., Ä., Essigäther und Aceton wl.

Kl. 30i. Nr. 268819 vom 30/12. 1910. [3/1. 1914].

Karl August Lingner, Dresden, *Verfahren zur Entwicklung von Formaldehyd und Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxydationsmittel, welche mit Formaldehyd ohne äußere Wärmezufuhr reagieren, bei Ggw. von W. u. Formaldehyd oder Formaldehyd erzeugenden Substanzen auf feingepulverte Metalle oder Metallmischungen einwirken läßt. Unter diesen Bedingungen greift das Oxydationsmittel Formaldehyd und Paraform erst in zweiter Linie an, weil es vor allem auf die Metalle wirkt, welche so gewissermaßen eine Schutzwirkung für den Formaldehyd ausüben.

Kl. 42e. Nr. 268670 vom 27/10. 1912. [27/12. 1913].

Hermann Rabe, Charlottenburg, *Meßvorrichtung für Gase und Flüssigkeiten*, gekennzeichnet durch zwei von der Mantelfläche eines Hahnkükens ausgehende Abzweigungen nach der Stirnseite des Hahnkükens, von denen die eine Abzweigung mit einer Anzeigevorrichtung für die hindurchströmende Gas- oder Flüssigkeitsmenge versehen ist, während die andere mit einem die Anzeigevorrichtung nach außen hin abschließenden durchsichtigen Aufsatz verbunden ist.

Kl. 42i. Nr. 268728 vom 26/4. 1912. [27/12. 1913].

August Eppens, Berlin, *Gärungssaccharometer, bei dem der Druck der durch Gärung entwickelten Kohlensäure manometrisch bestimmt wird*. Oberhalb der Meßflüssigkeit ist ein zweiter Gärraum angebracht, zu dem Zwecke, durch Beschickung dieses Raumes mit Gärsubstanz und einer neutralen Fl. den vom Glykogenegehalt der Gärsubstanz im eigentlichen Gärraum hervorgerufenen Ausschlag des App. auszugleichen.

Kl. 42i. Nr. 268844 vom 16/4. 1913. [3/1. 1914].

Akkumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Berlin, *Vorrichtung zur Messung des Gehaltes der Luft an Methan oder anderen brennbaren Gasen* mittels glühender, katalytisch wirkender, von einer fremden Wärmequelle erhitzter Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere erhitzte Leiter in dem zu prüfenden Gasgemisch angeordnet sind, so daß aus der Zahl der aufleuchtenden Leiter auf den Gehalt der Luft an brennbaren Gasen geschlossen werden kann.

Kl. 42i. Nr. 268898 vom 14/1. 1913. [2/1. 1914].

Wilhelm Kraushaar, Berlin-Oberschöneeweide, *Vorrichtung zum Erkennen und Messen des Gehaltes der Luft an brennbaren Gasen* aus dem Auftreten, bezw. der Höhe einer sich über einem elektrisch erhitzten, zweckmäßig spiralförmigen Draht

bildenden Aureole, dadurch gekennzeichnet, daß der erhitzte Draht in einer Hülle aus unverbrennlichem u. undurchsichtigem Material eingeschlossen ist, welche unten oder seitlich eine Öffnung zum Eintritt der zu prüfenden Luft, oben eine Öffnung besitzt, an welcher sich die Flamme mit der Aureole bildet.

Kl. 74b. Nr. 268737 vom 2/2. 1912. [2/1. 1914].

Akkumulatoren-Fabrik, Aktiengesellschaft, Berlin, Vorrichtung zur Feststellung von brennbaren oder explosiblen Gasen, insbesondere von Schlagwettern, gekennzeichnet durch die Anordnung einer Funkenstrecke zum Zweck der Aureolenbildung.

§Kl. 74b. Nr. 268738 vom 5/2. 1913. [2/1. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268737; vgl. vorstehendes Referat.)

Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges., Berlin, Vorrichtung zur Feststellung von brennbaren oder explosiblen Gasen, insbesondere von Schlagwettern. Es wird unterhalb der elektrischen Funkenstrecke ein besonderer Heizkörper, z. B. ein elektrisch geheizter Draht, angeordnet, zum Zwecke, die Empfindlichkeit der Vorrichtung infolge gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit und Vorwärmung des zu prüfenden Schlagwettergemisches zu erhöhen.

Bibliographie.

- Cannizzaro, S.**, Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung von B. L. VANZETTI und M. SPETER. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 166 SS. Mark 6.
- Constitution de la Matière.** — Les idées modernes sur la Constitution de la Matière. Conférences faites en 1912 par E. Bauer, P. Curie, H. Poincaré et d'autres. (Collection de mémoires relatifs à la Physique, publiée par la Société Française de Physique. Série 2.) Paris 1913. gr. in-8. 371 pg. av. figures. Mark 10.
- Enciclopedia, Nuova, di Chimica Scientifica, Tecnologica e Industriale,** colle applicazioni a tutte le industrie chimiche e manifatturiere, alla medicina, farmacologia, igiene, mineralogia, agricoltura, biologia. ecc. Diretta da F. Guareschi. (12—14 volumi.) Vol. V. Torino 1913. in-4. picc. XII e 1116 pg. c. 4 tavole. Mark 24.
- Volumi I—IV. 1900—1906. c. tavole e fig. Mark 129.
- Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere.** Unter Mitwirkung von E. ABDERHALDEN, H. LOEB, R. TIGERSTEDT u. a. herausgegeben von C. Oppenheimer. Supplementband. Jena 1993. gr. 8. XII u. 746 SS. mit 33 Figuren. Mark 26.
- Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände und Ergänzungsband, 1909—1913. 916, 1127, 1151, 1494 u. 758 SS. mit 126 Fig. Mark 180,50.
- Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden.** Herausgegeben von E. Abderhalden. Band VII. Wien 1913. gr. 8. XXVIII u. 912 SS. mit 198 Figuren. Mark 38.
- Das jetzt vollständige Werk, 7 Bände, 1909—1913. 5298 SS. mit 1 farb. Tafel und 1853 Figuren. Mark 290.