Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 7. 18. Februar.

Apparate.

U. von Reden, *Destillationskolben und Kochkolben.* Die konische Form mit halbkugelförmigem Boden der Kolben ermöglicht eine leichte Reinigung. Die Kolben werden vom Chem. Lab. Dr. U. von Reden, Zürich, hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 20. 3/1.) Jung.

C. Milchsack und **W. A. Roth**, *Über einen Verbrennungsofen nach Dennstedt mit elektrischer Innenheizung.* Der Kontaktkörper des Verbrennungsofens besteht aus einem kalottenförmig geschlossenen Glaskörper, der mit einem elektrisch heizbaren Platindraht, der vor dem Glaskörper noch 3 Windungen und eine U-förmige Verlängerung mit einer Schleife trägt, umwickelt ist. Als Zuleitungen sind durch das Schwanzrohr zwei Kupferdrähte geführt, von denen der eine durch eine Glascapillare isoliert ist. Das Vergasungsrohr des Dennstedtofens wird durch eine Platinwicklung geheizt. Die Stelle des Rohres, an der sich die Bleisuperoxydschiffchen befinden, wird durch einen in Sinuswindungen untergelegten Nickelindraht erhitzt. Der App. wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin, geliefert. Die Vff. weisen in einer Anmerkung auf einen ähnlichen App. von P. Breteau und H. Leroux (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 524; C. **1907**. II. 1653) hin. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 5—7. 2/1. 1914. [7/8. 1913.] Chem. Inst. Greifswald.) Jung.

Johannes Wolf und **Erich Müller**, *Ein elektrischer Vakuumofen für hohe Temperaturen.* Der Ofen besteht im wesentlichen aus einem horizontalen Kohlerohr von 30 cm Länge, 2 cm innerem und 5 cm äußerem Durchmesser, welches eingesägte Einschnitte erhält, damit sein Widerstand größer wird. Dieses Kohlerohr ist durch kühlbare Asbestscheiben u. Gummiringe in einem konzentrischen Wassermantel so eingebaut, daß der Mantel leicht über das Rohr geschoben werden kann. Einzelheiten der Konstruktion sind im Original an der Hand der Abbildungen nachzulesen. In dem Rohr kann an einem horizontalen, ebenfalls beweglichen Stabe ein Schiffchen angebracht werden, welches die zu erhitzende Substanz aufnimmt. Die eine Stirnfläche des Ofens trägt ein Fenster, durch welches beobachtet wird. Der Ofen braucht zur Erzielung einer Temp. von 2850° eine Energie von 15 Kilowatt, also weniger als der von Ruff angegebene Vakuumofen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1564; C. **1910** II. 181), der auch teurer ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 1—4. 1/1. 1914. [17/10. 1913.] Dresden. Inst. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Techn. Hochschule.) Sackur.

G. P. Pamfil, *Automatische Quecksilberpumpe.* Es wird eine Quecksilberpumpe beschrieben, die aus einer Hempelschen oder Töplerschen Quecksilberpumpe, einem darangeschmolzenen Quecksilberreservoir, einem ebenfalls darangeschmolzenen System von Behältern u. Röhren besteht, durch eine Wasserstrahlpumpe betrieben wird u. beliebig lange arbeiten kann. Die ausgepumpten Gase können aufgefangen

werden. Die Wirksamkeit dieser Pumpe soll sehr groß sein. (Journ. de Chim. physique **11**. 801—4. 30/12. [Mai-Juni] 1913. Lab. f. physik. Chemie a. d. Univ. Genf.) MEYER.

F. W. Aston, *Eine einfache Form einer Mikrowage zur Bestimmung der Dichten geringer Gasmengen.* In einem Gefäß, das aus zwei parallelen Glaswänden gebildet wird u. gut verkittet ist, befindet sich eine Mikrowage aus Quarz. Der eine Arm läuft in eine Hohlkugel, der andere in ein Quarzgewicht aus, das mit einem Zeiger über einem festen Nullpunkte spielt. Der Inhalt des Gefäßes beträgt nur einige ccm. Zur Best. d. D. eines Gases pumpt man das Gefäß aus und leitet das zu untersuchende Gas ein. Darauf wird der Druck im Innern des Gefäßes so weit erniedrigt, daß die Wage auf Null einsteht, worauf der Druck abgelesen wird. Dann wird das Gas ausgepumpt u. dafür ein anderes Gas von bekannter D. eingelassen, dessen Druck dann ebenfalls so weit erniedrigt wird, bis die Wage wiederum auf Null einspielt. Dann verhalten sich die DD. der beiden Gase umgekehrt wie die abgelesenen Drucke, so daß sich die D. des Gases unter Normalbedingungen berechnen läßt. Zur Anwendung gelangen ungefähr nur 0,45 ccm Gas. Eine Best. mit einer Genauigkeit von 0,1% dauert nur 10 Minuten, so daß die Temp. keine erhebliche Rolle spielt. *Die Dichte* einer sorgfältig gereinigten *Neonprobe* wurde so zu 10,096 bestimmt, woraus sich das Molekulargewicht **20,19** ergibt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A **89**. 439—46. 1/1. 1914. [13/11.—11/12. 1913*].) MEYER.

Der „Hydro"-Gasdichteschreiber. Der *Gasdichteschreiber* beruht darauf, daß bei einer Doppeldüse die Druckdifferenz zwischen Einlauf u. engster Einschnürung proportional der D. ist. Der Druck beim Einlauf wird durch einen Druckregler konstant gehalten und der Druck an der engsten Einschnürung durch einen Druckschreiber aufgezeichnet. Der App. dient zum Registrieren der D. von *Gasen* und *Flüssigkeiten*; Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. Der Hydro-Gasdichtemesser wird von der Hydro-Apparate-Bauanstalt (J. VON GELDERN u. Co.), Düsseldorf, hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 20—21. 3/1.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. R. Blockey, *Über die graphische Darstellung experimenteller Ergebnisse.* Die Vorteile dieses Verf. werden kurz allgemein besprochen und dann im besonderen seine Anwendung auf die Gerbereitechnik an verschiedenen Beispielen, wie Darst. des Verlustes an Hautsubstanz im Verlaufe des Äschervorganges, Darst. der Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut u. a., erörtert. (TANNERS Year Book **1913**; Collegium **1913**. 627—33. 6/12.) RÜHLE.

E. Kindscher, *Atomgewichtsforschung.* Bericht über Veröffentlichungen vom 10. November 1912 bis zum 10. November 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 1—14. 1/1.) BLOCH.

Nathaniel T. Bacon, *Über die mechanischen Vorgänge bei der Verbindung.* Man schreibt den *Molekülen* vollkommene Elastizität zu, so daß sie bei einer Kollision nur einen Moment in Berührung sind. Betrachtet man aber die Moleküle als zum Teil unvollkommen elastisch, so kann ein Teil dieser Moleküle seine Geschwindigkeit bei einer Kollision verlieren, während das andere Molekül dafür an Wärmeenergie gewinnt. Kollidiert ein Gas mit einem festen Stoffe, so kann sich schließlich um einen festen Kern ein Häutchen solcher Moleküle bilden, die ihre Bewegungsenergie verloren, dafür aber an Temp. gewonnen haben. Diese Mole-

küle leiten die chemischen Vorgänge ein, wie an einigen Beispielen zu zeigen versucht wird. (Journ. of Physical Chem. 17. 762—68. Dez. [8/7.] 1913. Peace Dale. R. J.) MEYER.

P. de Heen, *Die Elektronentheorie und der Begriff der Valenz.* Die Elektronentheorie ist nicht imstande, alle Eigenschaften der Atome zu erklären. So ist das Auftreten eines Elementes in verschiedenen Verbindungsstufen, z. B. Kupfer als Cupro- und Cupriform, auf Grund der bisherigen elektronentheoretischen Anschauungen über den Bau der Atome nicht zu deuten. Ferner steht mit diesen Anschauungen die Tatsache in Widerspruch, daß sich 2 Atome desselben Elementes, die also dieselbe elektrische Ladung besitzen, anziehen u. zu einem Molekül vereinigen. Das führt zu dem Schluß, daß sich zwei elektrische Ladungen gleichen Vorzeichens je nach den Umständen abstoßen oder anziehen können.

Vf. hat an anderer Stelle (DE HEEN, Introduction à l'étude de la physique, p. 190, HAYEZ, Bruxelles 1912) eine Theorie entwickelt, welche diese Widersprüche vermeidet. Er nimmt ebenso wie die Elektronentheorie an, daß die reagierenden Atome elektrische Ladungen besitzen oder besitzen können, daß aber diese Ladungen entweder potentiell oder aktuell vorliegen, u. daß sie nach Bedarf positiv oder negativ auftreten. Jede Theorie, welche diesen letzteren Bedingungen nicht genügt, ist unmöglich. Die elektrischen Ladungen sind hier keine unveränderlichen Größen, sondern stellen Bewegungsgrößen in gyrostatischer Form dar. Das *gyrostatische Atom* wird von zirkulierenden Ionenketten gebildet, in denen jedes Ion anziehend (aspirant) und abstoßend (propulsif) wirkt. Die abstoßende Seite eines Atoms entspricht der positiven Polarität, die anziehende Seite der negativen. Mit Hilfe dieser Theorie wird zu erklären versucht, warum sich auch 2 Atome desselben Elementes anziehen u. zu einem Molekül vereinigen können, u. warum sich polymere und allotrope Zustände herausbilden können. Ein bestimmtes Molekül, das chemisch genau definiert ist, kann auf unendlich verschiedene Weise reagieren. Diese Erscheinungen sollen unter dem Namen „*Metachemie*" zusammengefaßt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 667—79. 18/10. 1913.) MEYER.

P. de Heen, *Experimenteller Beweis der Veränderlichkeit des Moleküls und des Atoms.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Nach der Theorie des Vfs. können identische *gyrostatische Atome* infolge der verschiedenen Zirkulationsweise der rotierenden Ionenketten noch *metachemische Verschiedenheiten* aufweisen, die sich z. B. in der Verschiedenheit der Stabilität solcher Moleküle zu erkennen geben müssen. So wirken z. B. zwei Digitaline häufig verschieden auf den Organismus; W. derselben Quelle hat sofort nach dem Abfüllen häufig andere Eigenschaften als nach längerem Lagern; die Atemluft besitzt nicht immer dieselben hygienischen Eigenschaften, trotzdem die Analyse keinen Unterschied entdecken kann. Um nun derartige metachemische Differenzen, die auf die verschieden festen Bindungen der Ionenketten im Atom zurückzuführen sind, genauer kennen zu lernen, wurde das *Verhalten des Chlorsilbers* untersucht. Frisches AgCl ist viel lichtempfindlicher als altes, weil hier die Bindungen inzwischen fester geworden sind. Nach einer vorhergehenden Behandlung mit verdünntem KOH in der Kälte ist das AgCl bedeutend lichtempfindlicher, weil das KOH eine latente chemische Dissoziationswrkg. ausübt. SS. üben eine sehr geringe Wrkg. in entgegengesetzter Richtung aus. Auch durch den elektrischen Strom werden die Bindungen im Molekül beeinflußt. Durch eine kathodische Behandlung werden die Bindungen im Molekül gelockert, so daß das kathodisierte AgCl lichtempfindlicher wird; das anodisierte AgCl verhält sich umgekehrt. Wenn man schließlich eine photographische Platte kurz belichtet, so

bleibt die Silberverb. chemisch unverändert, aber das Molekül ist reaktionsfähiger geworden, es zeigt metachemische Unterschiede.

Da die Ag-Atome sich je nach ihrer Vorgeschichte verschieden verhalten können, so kann man ein Element durch besondere Behandlung in „*Metaelemente*" zerlegen, die zwar chemisch identisch sind, aber dennoch bei chemischen Reaktionen Verschiedenheiten aufweisen. Es wurde z. B. gewöhnliches Chlorsilber, ferner anodisiertes und kathodisiertes, sowie mit verd. KOH behandeltes AgCl reduziert, wodurch metallisches Silber erhalten wurde, das aber verschiedene Eigenschaften besaß. Denn wenn dieses Ag auf gleiche Weise wieder in AgCl verwandelt wurde, so entstanden Prodd. von ganz verschiedener Lichtempfindlichkeit. Es hatten demnach chemisch identische, aber metachemisch verschiedene Silberproben vorgelegen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 680—94. 18/10. [Sept.] 1913. Physik. Inst. der Univ. Lüttich.) MEYER.

J. Stark und **P. Lipp**, *Einfluß der innermolekularen Relativbewegung auf die Intensität der Absorption und Fluorescenz von Valenzelektronen.* Nach der bisher gut bestätigten Theorie von STARK rühren die Bandenspektra von Schwingungen der Valenzelektronen her. Diese Elektronen werden durch auffallendes Licht in Schwingungen versetzt; hierbei sind zwei Fälle möglich: Erstens kann ihre Bewegung durch Zusammenstoß mit Molekeln oder Atomgruppen in thermische Energie umgesetzt werden, zweitens können die Elektronen vorübergehend losgelöst und dann wieder gebunden werden. In diesem Falle tritt Fluorescenz ein. Aus dieser Hypothese folgt, daß die Einführung von Atomen oder Atomgruppen, welche dem schwingenden Valenzelektron benachbart sind, die Absorption verstärken muß. Dieser Satz wird an einer Reihe von Beispielen organischer Verbb. durchweg bestätigt. Ebenso folgt, daß die Fluorescenz eines Gases durch den Zusatz eines anderen Gases geschwächt werden muß, und ferner ebenso durch die Einführung negativer Gruppen in das fluorescierende Molekül. Auch hierfür lassen sich zahlreiche Beispiele aus der Literatur anführen. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 36—50. 16/12. [8/10.] 1913. Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Stark, *Folgerungen aus einer Valenzhypothese.* IV. *Innermolekulare Schwingungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der PLANCKschen Strahlungsgleichung folgt, daß die Valenzelektronen, deren Schwingungszahl im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet liegen, bei gewöhnlicher Temp. keinen merklichen Beitrag zur Wärmeenergie der Molekeln liefern. Sie erhalten daher nur durch auffallende Lichtenergie die Fähigkeit, stärkere Schwingungen auszuführen, und Absorption, bezw. Fluorescenz hervorzurufen. Die intramolekularen Atomschwingungen sind dagegen schon bei gewöhnlicher Temp. merklich. Chemische Umsetzungen werden dann leicht eintreten können, wenn Atome mit Valenzelektronen zusammenstoßen. Es werden einige Folgerungen dieser Hypothesen, betreffend die Struktur organischer Verbb., besonders des Benzolkernes, erläutert. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 51—60. 16/12. [28/6.] 1913. Aachen.) SACKUR.

W. Stortenbeker, *Die Regel von Retgers als Kriterium des Isomorphismus.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 210—25. [4/6. 1913.]. — C. **1913**. I. 2077.) SCHÖNFELD.

G. v. Georgievics, *Studien über Adsorption in Lösungen. VI. Abhandlung: Der Verteilungssatz.* (Monatshefte f. Chemie **34**. 1851—65. 1/12. [10/7.*] 1913. — C. **1913**. II. 1355.) HÖHN.

Jean Timmermans, *Versuch einer piezometrischen Analyse.* Zur Unters. heterogener Gleichgewichte wendet man hauptsächlich die thermoanalytische Methode

an, indem man bei konstantem Drucke die Änderung der Temp. des vorher erhitzten Systemes mit der Zeit bestimmt. Bei der *piezometrischen Methode* wird bei konstanter Temp. die Änderung des Druckes mit der Zeit bestimmt. Als Apparat dient ein Stahlzylinder, in den die zu untersuchende Substanz eingeführt wird. An den Zylinder ist ein Kompressor, ein Manometer und ein Ausflußröhrchen angeschlossen. Dieses Ausflußröhrchen wird geschlossen u. die Substanz komprimiert, worauf das Ausflußröhrchen geöffnet wird, so daß die Kompressionsflüssigkeit langsam ausfließen kann. Man beobachtet nun die Änderung des Druckes mit der Zeit. Bei Einstoffsystemen erhält man für den festen und den fl. Zustand je eine kontinuierliche Kurve; koexistieren die feste und die fl. Phase, so bleibt die *p-t*-Kurve horizontal. Es werden die verschiedenen Formen dieser Kurven graphisch wiedergegeben und besprochen für die Fälle, in denen das Schmelzen mit einer Volumvermehrung oder -verminderung verknüpft ist, wie beim *Benzol* oder beim *Wasser*. Die Komplikationen beim Auftreten von *polymorphen Formen* werden ebenfalls erörtert.

Bei den *Systemen aus zwei Stoffen* werden die Fälle untersucht, in denen die Bestandteile im reinen Zustande unter Volumvermehrung oder -verminderung auskrystallisieren, oder in denen sie eine ununterbrochene Reihe von *festen Mischkrystallen* bilden.

Zum Schlusse werden die thermodynamischen Verzögerungen, die Überschreitungen der Gleichgewichtskurven, besprochen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 810—30. 18/10. [Oktober.] 1913. Univ. Brüssel.) MEYER.

G. **Timofejew**, *Piezochemische Studien. IX. Der Einfluß des Druckes auf die Affinität. III.* (VIII., III. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **78**. 299; C. **1912**. I. 188.) Es wurde der *Einfluß des Druckes im Intervall 1—1500 Atmosphären auf die EMK. nachstehender Ketten untersucht:* 1. *Ag-AgCl-KCl* $^1/_{10}$*-n. -HgCl-Hg*, 2. *Zinkamalgam (7 Gew.-%)-$ZnCl_2$-Lsg. (35,03, bezw. 65,59 Gew.-%) -AgCl-Ag* (WARREN DE LA RUE). 3. *Zinkamalgam (7 Gew.-%) -$ZnCl_2$-Lsg. (65,59 Gew.-%) -HgCl-Hg* (V. HELMHOLTZ). Dabei ergibt sich, daß sich der Einfluß des Druckes durch die Gleichung: $E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$ beschreiben läßt. Es wurde ein Verf. angegeben, das erlaubt, in gewissen Fällen, die sich für eine experimentelle Messung weniger zu eignen scheinen, den berechneten Druckeinfluß dennoch durch den Vers. zu ermitteln. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 113—28. 16/12. [8/8.] 1913. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Albert Ritzel, *Bemerkung zu der Arbeit H. Kuessner: „Über Löslichkeitsunterschiede an Krystalloberflächen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 313; C. **1913**. II. 1190.) Das Experiment lehrt, daß 2 Krystallflächen auch ganz abgesehen von dem Einfluß der Oberflächenspannung verschieden löslich sein können. Die CURIEsche Theorie, auf welche sich KUESSNER stützt, geht an dieser Tatsache vorbei und ist deswegen ungenau. Vf. weist die Einwände KUESSNERS gegen des Vfs. Arbeiten als unberechtigt zurück. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 106—8. 16/12. [20/10.] 1913. Jena. Mineralog. Inst.) LEIMBACH.

A. Ssachanow und **J. Prscheborowski**, *Einige Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten.* Vorliegende Unters. bezweckt eine Ergänzung der Kenntnisse über das Verhalten von Lösungsmitteln mit kleiner DE. zu erbringen u. zur Prüfung der von dem einen der Vff. gefundenen Beziehungen zu dienen (SSACHANOW, Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 13; C. **1912**. II. 571). Es wurden sechs Lösungsmittel verwendet: *Chloroform* (DE. 4,7); *Bromal* (DE. 7,5); *Benzylamin* (DE. 5,2); *Orthotoluidin* (DE. 6,0); *α-Brombuttersäure* (DE. 7,2) und *Isobuttersäure* (DE. 2,6). Für

folgende Elektrolyte wurden die *Molarleitfähigkeiten* gemessen: 1. In *Orthotoluidin* als Lösungsmittel: *Tetraäthylammoniumjodid*, *Orthotoluidinhydrochlorid*, *Orthotoluidinhydrojodid*, $AgNO_3$. In *Benzylamin* als Lösungsmittel: *$AgNO_3$*, *LiBr*, *NH_4J*, *Benzylaminhydrochlorid*, $ZnBr_2$. In Chloroform als Lösungsmittel: *Pyridinhydrobromid*, *Pyridinhydrochlorid*, *Chinolinhydrobromid*, *Diäthylaminhydrochlorid*, *Methylaminhydrochlorid*. In *Bromal* als Lösungsmittel: *Pyridinhydrobromid* u. *Chinolinhydrobromid*. In *α-Brombuttersäure* als Lösungsmittel: *LiBr*, *Anilin*, *Orthotoluidin*. In Isobuttersäure als Lösungsmittel: *LiBr*. Die Lsgg. von Pyridin, Anilin usw. in Isobuttersäure leiten den Strom nicht. In allen diesen Lösungsmitteln nimmt die *Molarleitfähigkeit* der Elektrolyte mit der Verdünnung ab. Für verdünntere Lsgg. der unters. Elektrolyte ist die Gleichung $\lambda \cdot v^n =$ konst. gültig, wo λ die Molarleitfähigkeit, v die Verdünnung und n eine Konstante bedeuten. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 39—41. 15/1. 1914. [29/11. 1913.] Moskau. Univ. Landwirtsch. Inst.) FISCHER.

Malcolm Percival Applebey, *Die Bestimmung der Viscosität.* In der Antwort auf die Kritik BINGHAMS (Journ. Chem. Soc. London **103**. 959; C. **1913**. II. 924) wird darauf hingewiesen, daß die Ermittlung der absoluten Viscositäten an sich verhältnismäßig wenig Wert hat; hierzu kommt noch, daß die relativen Viscositäten viel leichter und genauer zu bestimmen sind als die absoluten, da die Einrichtung des absoluten Viscosimeters in der plötzlichen Änderung des Querschnitts und der dadurch hervorgerufenen Wirbelbildung innerhalb der Fl. eine unvermeidliche Fehlerquelle hat. Wollte man für das relative Viscosimeter eine Korrektur wegen der kinetischen Energie einführen, so würde man gerade dadurch eine Abweichung vom Gesetz von POISEUILLE hervorrufen. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2167—71. Dezember 1913. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Lab.) FRANZ.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie.* Bericht über den Stand vom 1. Januar bis 30. Juni 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 49—60. 1/1.) BLOCH.

Franz Rother, *Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle.* In Fortsetzung einer früheren Unters. (Physikal. Ztschr. **12**. 671) wurde der Elektrizitätsübergang zwischen einer Metallspitze und einer sphärischen Oberfläche bei sehr kleinem Abstande untersucht. Die Größe dieses Abstandes wurde mit einem Interferometer auf optischem Wege bestimmt. Als Metalle kamen *Gold* und *Iridium* zur Verwendung. Wenn die Metalle sorgfältig poliert und gereinigt sind, so erhält man im Vakuum streng reproduzierbare Werte für die Stromstärke als Funktion von Spannung und Kontaktabstand. Diese Stromstärken nehmen mit abnehmendem Abstande sehr rasch zu, und zwar sind die Absolutwerte für Gold und Iridium verschieden (für Au größer als für Ir). Hieraus geht hervor, daß der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktstrecken durch Elektronen bedingt wird, die aus dem Metall stammen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **65**. 214—23. [21/7.* 1913.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

P. Walden, *Über das elektrische Leitvermögen in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, sowie in Estern und Basen als Solventien. II. Teil.* (Vgl. S. 450.) In dem vorliegenden zweiten Teil der Unterss. diskutiert Vf. eine Reihe von Fragen, welche aus den Ergebnissen des ersten Teils resultierten. Die Hauptresultate sind die folgenden. Sämtliche unters. Lösungsmittel, sowohl KW-stoffe als auch deren Halogenderivate, können als *Ionisatoren für binäre Salze* angesehen werden, obgleich sie die kleinsten, an fl. Medien beobachteten DEE. ($\varepsilon \leqq 2$) auf-

weisen und zu den Solventien mit der geringsten dissoziierenden Kraft gehören. Die beobachteten Werte der molaren Leitfähigkeit sind in verschiedenen Solventien bei gleicher Verdünnung augenscheinlich abhängig von der DE. und von der inneren Reibung der Solventien: bei annäherd gleicher Viscosität haben die Lösungsmittel mit größeren DEE. auch die größeren Werte der molaren Leitfähigkeit, und bei annähernd gleichen DEE. hat dasjenige Solvens die größeren Leitfähigkeitswerte, welches eine geringere Viscosität besitzt. Diese *schwächsten Ionisierungsmittel* schließen sich prinzipiell an die gewöhnlich benutzten, guten und besten Ionisatoren an, da für die letzteren nachgewiesen ist, daß die Werte der elektrischen Leitfähigkeit für binäre Salze ebenfalls von der DE. und Viscosität des Ionisierungsmittels abhängen. Die *schwachen Solventien* zeigen ein auffallendes Verhalten, indem für ein gegebenes Salz die Werte der molaren Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung der Lsg. bald langsam, bald schnell abnehmen. Diese Abnahme der λ_v-Werte steht in sichtbarer Abhängigkeit von der DE. des betreffenden Mediums: je geringer die letztere, um so rapider erfolgt mit der Verdünnung die Abnahme. Wird nun die Verdünnung weit genug fortgesetzt, so tritt ein Stillstand in der Abnahme von λ_v ein, um bei weiterer Verdünnung in ein allmähliches Ansteigen überzugehen, — in der Leitfähigkeitskurve tritt ein Minimum (Umkehrpunkt) auf. Der Umkehrpunkt liegt für ein gegebenes Salz in verschiedenen Solventien bei verschiedenen Verdünnungen V, und zwar ist V um so größer, je kleiner die DE. ε des Solvens ist. Die *Abhängigkeit des Umkehrpunktes oder Minimums der molaren Leitfähigkeit von der DE.* läßt sich in befriedigender Weise durch die empirische Formel $\varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst} / \varepsilon = \text{DE.}$, $V =$ Verdünnung, für ein gegebenes Salz in verschiedenen Lösungsmitteln wiedergeben, u. zwar betrug die Abhängigkeit von der Natur des Salzes die Konstante: für KJ = 30,5; $AgNO_3$ = 31,0; $N(C_5H_{11})_4J$ = 38,5; $N(C_3H_7)_3HCl$ = 41,2. Da die verschiedenen Salze ebenfalls verschiedene DEE. und damit eine verschiedene *Dissoziationstendenz* haben, so ist ersichtlich, daß der Umkehrpunkt sowohl von dem Solvens, als auch von dem Elektrolyten (sowie von den beiderseitigen DEE.) abhängt. Je größer die DE. für beide Lösungskomponenten, um so größer die Konzentration, bei welcher das Minimum auftritt, um so eher aber auch die Möglichkeit, daß das letztere (infolge der erheblichen Ionenspaltung, der wechselnden inneren Reibung, der vermehrten DE. durch Salzauflösung usw.) verwischt wird.

Wie die Unterss. des Vf. zeigen, sind binäre Salze: *$AgNO_3$ in Anilin*, *$N(C_3H_7)_4J$ in Anilin*; *$N(C_2H_5)_4Br$* und *$N(C_3H_7)_4J$ in Äthylchlorid*, sowie auch nach früheren Messungen diese Salze in SO_2, Ammoniak und Pyridin polymer; sie existieren auch in der Lösung, insbesondere bei großen Konzentrationen und in schwachen Ionisierungsmitteln, als polymere Moleküle. Mit zunehmender Verdünnung tritt eine Depolymerisation ein, und bei den Umkehrpunkten scheint das nach den osmotischen Methoden ermittelte Mol.-Gew. nahe dem normalen Wert (dem einfachen Mol.-Gew.) zu liegen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 1075 bis 1102. 15/12. [26/10.] 1913. Riga. Polyt. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

K. Kilchling, *Beitrag zur Theorie und Berechnung der optischen Elektronen und Ionen.* Für eine Reihe von Substanzen, *Flußspat*, *Steinsalz*, *Sylvin*, *Quarz*, wird eine Neuberechnung von $p \cdot \frac{e}{m}$ (p Zahl der optisch schwingenden Elektronen, $\frac{e}{m}$ spezifische Ladung) auf Grund verbesserter ultravioletter Dispersionsdaten vorgenommen. Die THOMSONsche Dispersionstheorie (Philos. Magazine [6] **11**. 769. [1906]) wird durch Zusatz von Dämpfungskräften auf das Gebiet anomaler Dis-

persion ausgedehnt und die Erweiterung auf die Berechnung von $p \cdot \frac{e}{m}$ im Ultraroten angewandt. Dabei dienen für die oben genannten Substanzen die Dispersionsdaten zur Berechnung, während bei W. die Absorptionskurve benutzt wird. Es wurde versucht, festzustellen, was für Massen gegeneinander schwingend die Absorption verursachen. Die Werte von $p \frac{e}{m}$ stimmen bei den mineralogisch dem gleichen System angehörigen Substanzen überein. (Physikal. Ztschr. **15.** 88—96. 15/1. 1914. [Dez. 1913.] Freiburg i. Br.) BYK.

K. Gebhard, *Photochemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. Januar 1912 bis 1. September 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9.** 27—48. 1/1.) BLOCH.

M. Padoa und **Teresa Minganti**, *Reaktionsgeschwindigkeit bei phototropischen Veränderungen.* Für ein quantitatives Studium der Rk.-Geschwindigkeiten bei phototropischen Prozessen muß man das einer bestimmten Färbung entsprechende Mengenverhältnis der beiden Formen kennen. Da SENIER, SHEPHEARD u. CLARKE (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1950; C. **1913.** I. 402) die beiden Modifikationen des *Salicyliden-β-naphthylamins* auf nassem Wege in reinem Zustand dargestellt haben, so war bei diesem Körper diese Bedingung erfüllt. Es wurden Mischungen hergestellt aus $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ der roten, im Lichte entstehenden Form mit der gelben, im Dunklen beständigen. Dann wurde die Zeit beobachtet, die bei gleicher Belichtung jedes der drei Gemische gebrauchte, um eine bestimmte Färbung zu erreichen, deren Zus. man kannte. Für jede Versuchsreihe ergab sich genügende Konstanz unter Annahme einer monomolekularen Rk. Die Konstante der Rk.-Geschwindigkeit ist der Intensität der Belichtung proportional. Die Geschwindigkeit steigt zwischen 0 und 10° im Verhältnis 1 : 1,47, ein für phototropische u. überhaupt für photochemische Prozesse bemerkenswert hoher Temperaturkoeffizient. Die Dunkelreaktion ist eine Rk. zweiter Ordnung mit einem Temperaturkoeffizienten von 2 für 10° Temperaturerhöhung, was einer n. Dunkelreaktion entspricht. Vff. fassen das so auf, daß die Rk. nach dem Schema $A_2 \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftharpoons}} 2\,A$ verläuft, daß also die gelbe Dunkelform das Dimere der roten Lichtform ist. Entsprechende Verss. mit *Benzaldehyd-Phenylhydrazon* führen ebenfalls zu einer monomolekularen Lichtreaktion mit dem viel kleineren Temperaturkoeffizienten für 10° Temperaturerhöhung von 1,065 bis 1,068. Die Dunkelreaktion ist zweiter Ordnung, ihr Temperaturkoeffizient 1,7 in Übereinstimmung mit den Verss. von PADOA und TABELLINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21.** II. 188; C. **1912.** II. 1257). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** II. 500—5. 23/10. 1913. Bologna. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

M. Padoa und **B. Foresti**, *Die Temperaturkoeffizienten der photographischen Veränderungen. II.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. leitet aus dem Massenwirkungsgesetz ab, wie die Lichtintensitäten, die erforderlich sind, um bei zwei um 10° voneinander verschiedenen Tempp. bei einer phototropischen Substanz den gleichen Farbton aufrecht zu erhalten, sich aus den Temperaturkoeffizienten der Licht- und der Dunkelrk. bei diesen beiden Tempp. berechnen. Die Substanz befand sich in einem Luftbade unter einer dünnen Glasplatte in ebener Schicht. Die Intensität der Beleuchtung wurde in der Weise variiert, daß Sonnenlicht, an einem Spiegel reflektiert, unter variablem Winkel auf die Schicht fiel. Für *Salicyliden-β-naphthylamin* wurde das Intensitätsverhältnis 1,405 erhalten (berechnet 1,42), für *Benzaldehyd-*

phenylhydrazon 1,7 (berechnet 1,60). Die gefundene Übereinstimmung zeigt die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei phototropischen Prozessen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 576—79. 7/12. 1913. Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) Byk.

W. Lawrence Bragg, *Eine Bemerkung über die Interferenzfiguren hemiedrischer Krystalle.* (Cf. W. N. Bragg u. W. L. Bragg, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 277; C. **1913**. II. 1844.) Die Flächen an den beiden Enden einer polaren Achse liefern dieselbe Reflexion der Röntgenstrahlen. Daher werden Krystalle, deren Hemiedrie, wie die von *Zinkblende* und *Cuprit* auf der Differenzierung derartiger polarer Ebenen beruht, in den Interferenzphotogrammen holoedrisch erscheinen. (Physikal. Ztschr. **15**. 77—79. 15/1. 1914. [6/12. 1913]. Univ. Leeds.) Byk.

K. Fredenhagen, *Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Metalloberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase.* Im Gegensatz zu der herrschenden Anschauung, die in einem absol. Vakuum den maximalen lichtelektrischen Effekt erwartet u. die Wrkg. von Gasen nur als eine störende ansieht, vermutet Vf., daß der Effekt vielmehr notwendig an einen chemischen Umsatz mit dem Gase gebunden sei, u. daß die Ermüdung auf eine Verarmung der Metalloberfläche an Gas zurückzuführen ist. Daß bisher auch bei relativ hohem Vakuum beträchtliche lichtelektrische Ströme erhalten wurden, liegt daran, daß die für die Elektronenemission erforderlichen Gasmengen außerordentlich gering sind. So berechnet Vf., daß ein Strom von 10^{-10} Amp. pro qcm der Metalloberfläche erst in 4000 Jahren 1 mg O_2 umsetzen würde. (Physikal. Ztschr. **15**. 65—68. 15/1. 1914. [12/12. 1913]. Leipzig. Theoretisch-Physikalisches Inst. d. Univ.) Byk.

Hans Küstner, *Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Zinkoberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. prüft die im vorigen Referat wiedergegebene Theorie von Fredenhagen experimentell. Er entwickelt die Kurventypen, die sich von diesem Standpunkt aus zwischen lichtelektrischer Stromstärke und Belichtungszeit je nach den Anfangsbedingungen ergeben müssen, d. h. je nachdem größere oder geringere Mengen von Gasen aus dem Entladungsrohr, bezw. seinen Wänden in die Metalloberfläche hineindiffundieren können. Zur Befreiung des Zn von okkludierten Gasen diente eine elektromagnetisch im fertigen Entladungsrohr betätigte Schabvorrichtung; die reaktionsfähigen Gase wurden in den Fällen, wo es auf das äußerste Vakuum ankam, durch erhitztes K unter dem Einfluß von Glimmentladungen absorbiert; die Drucke wurden mit einem Mc Leodschen Manometer gemessen. Dabei ergab sich, daß reine Zn-Oberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase in der Tat keinen meßbaren lichtelektrischen Effekt zeigen, u. zwar ist der etwa verbleibende Effekt kleiner als ein Tausendstel desjenigen, der unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen erhalten wird. Bei Ggw. reagierender Gase läßt sich die Ermüdung durch Rk. mit adsorbierten Gasen erklären, die Erholung durch Diffusion reaktionsfähiger Gase nach dem Zn hin, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit und mit ihr die Stärke des lichtelektrischen Stroms durch die Konzentration reaktionsfähiger Gase am Zn bedingt wird. Durch geeignetes Zusammenwirken beider Vorgänge kann der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Stromes auf das verschiedenartigste beeinflußt werden, wodurch die oben erwähnten Kurven entstehen. Diese konnten beliebig durch Variation der Versuchsbedingungen ineinander übergeführt werden. Der Druck neutraler Gase hat, soweit keine Stoßionisation in Frage kommt, keinen Einfluß auf die Größe des lichtelektrischen Effekts. (Physikal. Ztschr. **15**. 68—75. 15/1. 1914. [Dez. 1913.] Leipzig. Theoret.-physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

H. Ley, *Absorptionsspektra anorganischer und organischer Verbindungen.* Bericht über Veröffentlichungen vom Dezember 1911 bis Januar 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 15—26. 1/1. Münster i. W.) BLOCH.

E. Schrödinger, *Über die Schärfe der mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbilder.* Als Resultat seiner mathematischen Ableitungen gibt Vf. an, daß die mit Krystallgittern von Röntgenstrahlen erhaltenen Beugungsbilder mit wachsender Temp. immer breiter und verschwommener werden müssen, um allmählich in eine gleichmäßige Erhellung des Gesichtsfeldes überzugehen. (Physikal. Ztschr. **15**. 79—86. 15/1. 1914. [27/11. 1913.] Wien. II. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Daniel Tyrer, *Einige neue Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1675; C. **1913**. II. 1841.) Die *latente Wärme einer Flüssigkeit* läßt sich nach folgenden drei empirischen Formeln mit anderen Eigenschaften derselben Fl. in Beziehung setzen: MILLS Gleichung lautet: $l\,m = \mu\,(d_L^{1/3} - d_v^{1/3})$, die Gleichung von BATSCHINSKI-KLEEMAN: $l\,m = C\,(d_L^2 - d_v^2)$, und DIETERICIS Gleichung: $l\,m = C_1\,T \cdot \log \frac{d_L}{d_v}$. Hier bedeuten C, C_1 und μ Konstanten, l ist die innere Wärme, d. h. die latente Wärme, weniger der bei der Verdampfung geleisteten äußeren Arbeit, m ist das Molekulargewicht, u. d_L u d_v sind die D.D. der Fl. und des gesättigten Dampfes. Diese drei Formeln lassen sich mit verschiedenen Oberflächenspannungsbeziehungen und mit folgender empirisch gefundener Gleichung kombinieren:

$$l\,m = \frac{C_1\,(T_c - T)^{1/3}}{d_L + d_v}.$$

Diese letztere Gleichung wird am *Äthyläther*, *Benzol*, *n-Heptan* und am *Zinntetrachlorid* mit gutem Erfolg geprüft. Die beobachteten u. nach dieser Gleichung berechneten inneren Wärmen stimmen genügend überein. Durch Kombination dieser verschiedenen Gleichungen miteinander erhält man nun folgende Beziehungen, in denen T die absol. Temp., T_c die kritische und T_s die Siedetemp. bedeutet, d_s ist die D. der Fl. bei der Temp. T_s, γ ist die Oberflächenspannung, C_1, C_2 .... sind Konstanten, die nicht von der Temp., wohl aber von der Natur der Fl. abhängen, während K_1, K_2 .... Konstante sind, die von der Temp. und Natur der Fl. unabhängig sind.

1. $$l\,m = \frac{C_1\,(T_c - T)^{1/3}}{d_L^{1/3} + d_v^{1/3}}; \qquad C_1 = K_1 \cdot T_s^{2/3} \cdot d_s^{1/3}.$$

2. $$(T_c - T)^{2/3} = \frac{K_2 \cdot T_s^{1/3}}{d_s^{2/3}\,(d_L^{2/3} - d_v^{2/3})}.$$

3. $$\frac{\gamma^{1/2}}{l} = C_4 \cdot d_L^{1/3}\,(d_L^{1/3} - d_v^{1/3}).$$

4. $$\gamma^{1/3} = C_5 \cdot d_L^{2/9}\,(d_L^{2/3} - d_v^{2/3}); \qquad C_5 = \frac{K_5 \cdot T_s^{1/3}}{m^{1/3} \cdot d_s^{2/9}}.$$

5. $$\gamma^{1/3} = C_6 \cdot d_L^{1/3}\,(d_L^{2/3} - d_v^{2/3}); \qquad C_6 = K_6\,\frac{T_s^{1/3}}{m^{1/3} \cdot d_s^{2/3}}.$$

6. $$\gamma\,\frac{d_s^{5/3}}{l\,(d_L - d_v)^{4/3}} = K_7.$$

$$7.\quad l\,m = K_8\, T_s \left(d_L - \frac{d_v}{d_s}\right)^{4/3}.$$

$$8.\quad (T_c - T)\,\frac{d_L}{l\,(d_L - d_v)^{4/3}} = C_9 = K_9\,\frac{m}{d_s^{4/3}}.$$

$$9.\quad \gamma = C_{10}\,(T_c - T)^{1/3}\,\frac{(d_L - d_v)^{8/3}}{(d_L + d_v)^{1/3}}.$$

$$10.\quad \gamma = C_{11}\,(d_L^{1/3} - d_v^{1/3})\,(d_L - d_v)^{8/3}.$$

$$11.\quad \gamma = C_{13}\,(d_L - d_v)^{8/3}\cdot T\cdot \lg\frac{d_L}{d_v}.$$

$$12.\quad l\,m = K_{14}\sqrt{T_c\,(T_c - T)}.$$

Die hier angegebenen Gleichungen werden an einer größeren Anzahl von Fll. geprüft, nämlich am *Äthyläther*, *Benzol*, *n-Heptan*, *Diisopropyl*, *Diisobutyl*, *Kohlenstofftetrachlorid*, *Isopentan*, *n-Pentan*, *n-Hexan*, *Brom-*, *Chlor-* und *Jodbenzol*, am *Hexamethylen* und am *Fluorbenzol*. Die berechneten Konstanten zeigen indessen häufig einen deutlichen Gang auf. (Journ. of Physical Chem. **17**. 717—36. Dez. [August] 1913. Chem. Abt. d. Univ. Manchester.) MEYER.

K. Schreber, *Wirkungsgrade.* Vf. diskutiert ausführlich die bei den Ingenieuren übliche Definition der Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen und ihre thermodynamische Bedeutung (vgl. die Vorträge auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft; Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 699; C. **1913**. II. 1452ff.). Die bei den Physiologen übliche Berechnungsweise des Wirkungsgrades des Muskels ist von der in der Technik üblichen total verschieden. Berechnet man den Wirkungsgrad des Muskels ebenso wie den einer Maschine, so kommt man zu dem Resultat, daß der Mensch einen außerordentlich geringen Wirkungsgrad besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 4—10. 1/1. 1914. [23/10. 1913.] Greifswald.) SACKUR.

A. Weißenberger, *Über die Thermokräfte von Leitern mit kleiner Elektronenzahl.* Vf. bestimmte die thermoelektrische Kraft der Kombination Pt-Nernststift, deren Vorzeichen das gleiche ist wie bei Fe-Cu. Ferner wurden einige thermoelektrische Erscheinungen an Quarzglas und Glas untersucht. (Physikal. Ztschr. **15**. 105—7. 15/1. 1914. [Nov. 1913.] Freiburg i. B. Mathem.-physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Hedwig Kohn, *Über die Temperatur inhomogener Flammen.* Die Beobachtungen und Rechnungen zeigen, daß man die Resultate der Messungen von KURLBAUM und SCHULZE (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **8**. 239; C. **1906**. II. 486), die eine Abhängigkeit der Umkehrtemp. der Flamme von der Art des eingeführten Salzes u. Änderung der Umkehrtemp. einer bestimmten Spektrallinie bei Hinzufügen eines zweiten Salzes gefunden haben, auch bei Annahme reiner Temperaturstrahlung befriedigend erklären kann. Denn die berechnete mittlere Umkehrtemp. einer inhomogenen Flamme, das ist die Temp., die man aus der Emission u. Absorption in den verschieden temperierten Flammenzonen mit Hilfe des KIRCHHOFFschen Satzes und der Dispersionstheorie erhält, ist eine Funktion der D. der leuchtenden Zentren und hängt daher in der Tat nach der plausiblen Annahme BAUERS (Le Radium **6**. 110; C. **1909**. I. 1960) über die verschiedene Reduzierbarkeit der verschiedenen Salze von der Art des in die Flamme eingeführten Salzes ab. (Physikal. Ztschr. **15**. 98 bis 105. 15/1. 1914. [Nov. 1913.] Breslau. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

R. Nasini und **U. Bresciani**, *Die Materie im überschmolzenen Zustand und die Diskontinuität einiger ihrer physikalischen Eigenschaften in der Nähe des Schmelz-*

punktes. (Journ. de Chim. physique **11.** 782—800. 30/12. [Juli] 1913. Lab. f. Chem. an der Univ. Pisa. — C. **1913.** II. 1845.) MEYER.

Harry Medforth Dawson und **Frank Powis**, *Die katalytische Aktivität der Säuren. Auswertung der Aktivitäten des Wasserstoffions und der undissoziierten Säure.* Die fehlende Proportionalität zwischen der relativen katalytischen Aktivität einer S. und der entsprechenden Leitfähigkeit hat in neuerer Zeit wiederholt zu der Annahme geführt, daß die katalytische Wrkg. nicht allein dem $H^{\cdot}$, sondern zum Teil auch der nichtdissoziierten S. zuzuschreiben ist (vgl. z. B. TAYLOR, Meddel. K. Vetensk. Nobelinstitut **2.** Nr. 34; C. **1913.** II. 1547). Die bisher vorhandenen Resultate sind aber wenig befriedigend und lassen vor allem die Frage offen, ob das Verhältnis von k_M, der katalytischen Aktivität der Säuremolekel, zu k_H, der Aktivität des $H^{\cdot}$, von der Natur der katalysierten Rk. abhängt. Es hat sich nun herausgestellt, daß bei der *Isomerisation des Acetons*, gemessen durch die Rk. der Enolform mit Jod bei 25° (Journ. Chem. Soc. London **95.** 1860; C. **1910.** I. 335), die *katalytische Aktivität nichtionisierter SS.* ziemlich genau bestimmt werden kann, wenn man die Autokatalyse der Rk. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1503; C. **1912.** II. 1725) durch graphische Extrapolation eliminiert. Die Unters. von fünf nach absteigender Stärke geordneten SS., nämlich *Chlorwasserstoff-* (I.), *Dichloressig-* (II.), *α,β-Dibrompropion-* (III.), *Monochloressig-* (IV.) und *Essigsäure* (V.) ergab, daß das Verhältnis der Geschwindigkeit zur Konzentration des $H^{\cdot}$ mit wachsender Konzentration in allen Fällen zunimmt; andererseits wächst auch das Verhältnis der Geschwindigkeit zur Säurekonzentration beim HCl mit der letzteren, während es in den anderen Fällen abnimmt.

Nimmt man an, daß die beobachtete Geschwindigkeit v die Summe zweier Einzelgeschwindigkeiten ist, so erhält man, wenn c die Konzentration der katalisierenden S. ist: $v = v_H + v_M = k_H \alpha c + k_M (1 - \alpha) c$; aus zwei Gleichungen mit verschiedenen c lassen sich dann k_H u. k_M berechnen. Mittels der gefundenen Mittelwerte: I. $k_H = 437$, $k_M = 811$; II. $k_H = 445$, $k_M = 203$; III. $k_H = 440$, $k_M = 74$; IV. $k_H = 448$, $k_M = 23{,}7$; V. $k_H = 425$, $k_M = 1{,}55$, lassen sich Werte von v berechnen, die mit den beobachteten gut übereinstimmen. Ferner liefern die Resultate fünf voneinander unabhängige Werte von k_H; betrachtet man den hieraus abzuleitenden Mittelwert 440 als die wahre *Aktivität des Wasserstoffions*, so kann man diesen benutzen, um aus allen vorhandenen Unterss. über Säurekatalyse die Aktivität der nichtdissoziierten SS. zu berechnen. Für die untersuchten SS. ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Unter Berücksichtigung des größeren Einflusses der Autokatalyse bei größeren Verdünnungen werden folgende Werte von k_M als die wahrscheinlich richtigen angenommen: I. 780; II. 220; III. 67; IV. 24,5; V. 1,50. Wenn auch diese Werte mit der Dissoziationskonstante der SS. stark abnehmen, so scheint doch kein quantitativer Zusammenhang zwischen beiden Größen zu bestehen. Die von SNETHLAGE (Ztschr. f. Elektrochem. **18.** 539; C. **1912.** II. 480) aus der Hydrolyse des Rohrzuckers berechneten Werte von k_M/k_H für HCl und Essigsäure sind von derselben Größenordnung wie die jetzt gefundenen; hieraus läßt sich aber noch nicht folgern, daß der Wert dieses Verhältnisses von der Natur der Rk. unabhängig ist. (Journ. Chem. Soc. London **103.** 2135—46. Dezember 1913. Leeds. Univ. Physik.-Chem. Lab.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

E. Bodareu, *Die Dielektrizitätskonstante des Stickstoffs bei hohem Druck.* (Vgl. Occhialini u. Bodareu (Atti R. Accad. dei Lincei [5] **22.** I. 597; C. **1913.** II. 336.) Die Verss. ergeben die Gültigkeit der Lorenz-Lorentzschen Formel, und zwar ist: $\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}\cdot 10^7 = 1954$ für Drucke zwischen 87 und 226 Atmosphären. Nach Tangl, der bis zum Drucke von 100 Atmosphären hinaufgegangen ist (Ann. der Physik [4] **26.** 59; C. **1908.** II. 140), ist die Konstante 1935. Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die DE. wird für n. Druck 1,000587, nach Tangl 1,000581. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** II. 480—82. 23/11. 1913. Pisa. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

A. Occhialini, *Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffes bei hohen Drucken.* (Vgl. vorst. Ref.) $\frac{k-1}{d}$ schwankt zwischen 94 und 196 Atmosphären um 7,3‰, zeigt aber systematischen Gang. Die Lorenz-Lorentzsche Konstante ist von einem solchen frei; die Abweichungen erreichen nur 0,66‰. Es ist:

$$\frac{k-1}{k-2}\frac{1}{d} = 90154\cdot 10^{-9}.$$

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** II. 482—84. 23/11. 1913. Pisa. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

H. W. W. Augustin, *Über den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs.* Die Brechung des fl. H_2 wurde nach der Methode von Liveing und Dewar (Philos. Magazine [5] **36.** 328; C. **93.** II. 907) bestimmt, und zwar in einem Dewargefäß mit planparallelen Fenstern. Für den Brechungsexponenten ergab sich mit einer Genauigkeit von 2 Einheiten der letzten Stelle die folgende Tabelle:

$\lambda =$	656,3	579,0	546,1	435,9	404,7
$n - 1 =$	0,109 24	0,109 74	0,100 03	0,111 79	0,112 62

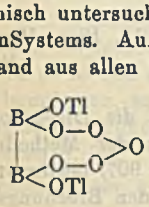
Die D. des fl. H_2 wurde zu 0,070 86 gefunden. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **65.** 229—36. [21/7.* 1913.] Leipzig. Physik. Inst. der Univ.) Sackur.

M. Le Blanc und G. von Elissafow, *Über die Löslichkeit der Würfel- und Oktaederfläche des Steinsalzes.* Die Löslichkeitsunterschiede zweier verschiedener Krystallflächen eines und desselben Krystalles kann man aus der Auflösungsgeschwindigkeit berechnen, wenn man annimmt, daß diese ceteris paribus dem Abstande der jeweiligen Konzentration c der Lsg. von der Sättigungskonzentration c_0 proportional ist (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **77.** 614; C. **1911.** II. 1195). Nach dieser Methode hat Ritzel gefunden (Ztschr. f. Krystallogr. **49.** 152; C. **1911.** I. 1541), daß der Löslichkeitsunterschied zwischen einer Würfel- und einer Oktaederfläche des Steinsalzes in einer harnstoffhaltigen Lsg. ca. 0,4% beträgt. Die Vff. haben die Verss. Ritzels neu aufgenommen u. verbessert. Zu den Verss. dienten relativ große Krystallstücke, die mit Ausnahme der zu untersuchenden Flächen mit Picein abgedeckt u. in eine nahezu gesättigte, stark gerührte NaCl-Lsg. gehängt wurden. Nach einigen Stdn. wurden die Stücke herausgenommen u. ihre Gewichtsänderung bestimmt. Aus den Verss. folgt, daß im allgemeinen die Oktaederflächen in den

nichtgesättigten Lsgg. die größere Lösungsgeschwindigkeit haben als die Würfelflächen, doch kann der Unterschied in der Löslichkeit keinesfalls so groß sein, wie RITZEL angibt. In der Wachstumsgeschwindigkeit aus übersättigten Lsgg. wurde kein Unterschied beobachtet.

Es ist aber noch keineswegs erwiesen, daß die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit tatsächlich auf eine verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Krystallflächen zurückgeführt werden müssen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **65**. 199—209. [21/7.* 1913.] Leipzig.) SACKUR.

Hans Buchtala, *Über die Verbindungen des Thalliums mit Borsäure.* Vf. hat die bisher noch unbekannten Verbb. des Thalliums mit Borsäure hergestellt, doch konnten nur Thalloborate erhalten werden, weil das Thalliumoxyd und -hydroxyd infolge ihrer Unlöslichkeit in W. und A. nicht mit Borsäure in Rk. zu bringen waren. Die *Thalloborate* krystallisieren gut. Es wurden durch gemeinsames Auflösen oder Zusammenschmelzen von Thalliumcarbonat oder -hydroxyd mit Borsäure in verschiedenen Verhältnissen und durch fraktionierte Krystallisation folgende Borate erhalten: $Tl_2B_2O_4 + H_2O$; $Tl_2B_4O_7 + 2H_2O$; $Tl_2B_6O_{10} + 3H_2O$; $Tl_2B_8O_{13} + 4H_2O$; $Tl_2B_{10}O_{16} + 8H_2O$; $Tl_2B_{12}O_{19} + 5H_2O$; $Tl_2B_{12}O_{19} + 7H_2O$. Auffallend ist das fast regelmäßige Ansteigen des Krystallwassergehaltes mit steigendem Borsäuregehalt. Der Krystallwassergehalt stimmt trotz der sonstigen Ähnlichkeit mit den Alkaliboraten nicht überein. Das Salz $Tl_2B_{12}O_{19} + 5H_2O$ wurde krystallographisch untersucht. Es krystallisiert hauptsächlich in Zwillingsformen des monoklinenSystems. Außerdem wurde ein *Thalliumperborat*, $Tl_2B_2O_7$, dargestellt, u. zwar entstand aus allen Thalliumboraten mit Wasserstoffsuperoxyd immer dasselbe Perborat. Es zers. sich beim Erhitzen in der Flamme explosionsartig, entwickelt beim Erhitzen mit W. 3 Atome Sauerstoff und hat offenbar nebenstehende Konstitution. Bei längerem Erhitzen färbt sich das nach der Sauerstoffabgabe hinterbleibende Borat ziegelrot, löst sich dann aber wieder farblos in W. und liefert bei der Krystallisation das Metaborat $Tl_2B_2O_4 + 1H_2O$. Bei längerem Stehen an der Luft wird das rote Metaborat schwarzbraun. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 771—85. 29/11. [August] 1913. Graz. Inst. f. medizin. Chemie d. Univ.) POSNER.



E. Korreng, *Krystallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle.* An dieser Stelle kann nur ein Überblick über die erzielten Resultate gegeben werden. 1. Ein Ofen mit Schutzglocke wurde konstruiert, um Salze in einer indifferenten Atmosphäre zu schmelzen und ohne Einschränken des automatischen Rührens krystallisieren zu lassen. — 2. Folgende Schmelztempp. wurden ermittelt: *Kupferchlorür* 425°, *Calciumchlorid* 782°, *Lithiumchlorid* 609°, *Strontiumchlorid* 872°, *Natriumchlorid* 800°, *Zinkchlorid* 275°, *Kaliumchlorid* 775°, *Cadmiumchlorid* 578°, *Thalliumchlorür* 435°, *Zinnchlorür* 241°, *Magnesiumchlorid* 718°, *Bleichlorid* 500°, *Bariumchlorid* hat die Schmelztemp. 962° und die Umwandlungstemp. 925°.

3. Untersucht wurden die binären Systeme aus *Cuprochlorid* u. den Chloriden von Li, Na und K, sowie die aus *Thallochlorid* u. den Chloriden von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn und Pb. Mischkrystallbildung wurde nur in den Systemen CuCl-LiCl (kontinuierliche Mischkrystalle u. Grenzmischkrystallart) u. TlCl-$ZnCl_2$ (Grenzmischkrystallart) beobachtet. Mit Ausnahme der Systeme CuCl-NaCl u. TlCl-$BaCl_2$ ist in allen übrigen Verbindungsfähigkeit vorhanden. Folgende Doppelsalze wurden krystallographisch und thermisch erwiesen, dabei steht unter 1 die Schmelztemp.,

unter 2 die Spaltungstemp., unter 3 das Krystallsystem, unter 4 der Doppelbrechungscharakter:

	1	2	3	4
Lithiumtrichlorodicuproat, $2CuCl \cdot LiCl$	415	—	regulär	·
Kaliumtrichlorocuproat, $CuCl \cdot 2KCl$	—	244	rhombisch	+
Thalliumpentachlorodimagnesiat, $TlCl \cdot 2MgCl_2$ . . .	—	499	hexagonal	—
Thalliumtrichlorocalciat, $TlCl \cdot CaCl_2$	683	—	?	?
Thalliumtrichlorostrontiat, $TlCl \cdot SrCl_2$	—	569	monoklin	+
Thalliumtetrachlorozinkiat, $2TlCl \cdot ZnCl_2$	352	—	hexagonal	+
Thalliumpentachlorodizinkiat, $TlCl \cdot 2ZnCl_2$	226	—	regulär	·
Thalliumtrichlorocadmiat, $TlCl \cdot CdCl_2$	436	—	rhombisch	+
Thalliumpentachlorostannoat, $3TlCl \cdot SnCl_2$	310	—	rhombisch?	+
Thalliumtrichlorostannoat, $TlCl \cdot SnCl_2$	244	—	rhombisch?	+
Thalliumpentachloroplumboat, $3TlCl \cdot PbCl_2$	407	—	hexagonal	+
Thalliumpentachlorodiplumboat, $TlCl \cdot 2PbCl_2$	435	—	?	+

Nur in einem der 8 Systeme mit Thalliumchlorür, nämlich in $TlCl$-$BaCl_2$, fehlt ein Doppelsalz. Thalliumchlorür ist also ein hervorragender Doppelsalzbildner. Wie die Alkalichloride läßt es sich von den Schwermetallchloriden und auch von den Chloriden der Erdalkalimetalle zum Aufbau von Doppelsalzen addieren. — 4. So weit bis jetzt Vergleiche angestellt werden können, bestätigt sich die Regel (MENGE, Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 162; C. **1911**. II. 1579), daß die Chloride untereinander in ihren binären Systemen Doppelsalze bilden, wenn in den Systemen der entsprechenden Metalle Verbb. nicht vorkommen. — 5. Aus der Zusammenstellung der hier gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten früherer Unterss. folgt, daß Thalliumchlorür in binären Systemen mit den Chloriden der einwertigen Metalle, Li, Na, K, Rb, Cu, und den Chloriden der zweiwertigen Metalle Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb, durch Kalium- oder Rubidiumchlorid ersetzt werden kann, ohne daß eine Änderung des Krystallisationstypus eintritt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß KCl und NaCl aus dem Schmelzfluß in einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen erstarren und erst nach deren Entmischung unterhalb 320—405° mit dem Verhalten von $TlCl$-$NaCl$ u. $RbCl$-$NaCl$ übereinstimmen. Bemerkenswert ist, daß auch die Chloride des einwertigen Cu und Ag den Schwermetallcharakter dieser Elemente bewahren, der sich in der Doppelsalzbildung durch Bindung von KCl, RbCl und TlCl äußert. Nur in seinem Verhalten zu AgCl unterscheidet sich TlCl von KCl und RbCl, von KCl unterscheidet es sich in seinem Verhalten zu $BaCl_2$ (vgl. die Tabellen und Literaturangaben im Original). Unter 14 Kombinationen ist nur eine Abweichung festzustellen, nämlich das System $TlCl$-$BaCl_2$. — 6. Stellt man das periodische System der Elemente durch eine Kurve graphisch dar, deren Abszissen die Atomgewichte u. deren Ordinaten die Atomvolumina der Elemente sind, so lassen sich zwischen der Verbindungs- und Mischfähigkeit des Thalliumchlorürs mit Chloriden von Metallen und der Lage dieser Metalle auf der Kurve gesetzmäßige Zusammenhänge erkennen. Mit KCl und RbCl, deren Metalle Maxima der Kurve sind, ist TlCl im krystallisierten Zustande in jedem Verhältnis mischbar. Auch Na und Cs stellen Maxima dar. Mit NaCl ist TlCl in krystallisiertem Zustande jedoch nicht mischbar. Ob CsCl mit TlCl eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bildet, wurde noch nicht untersucht. Auf den von den Maxima Na, K, Rb und Cs absteigenden Ästen der Kurve liegen die Punkte der elektropositiven Metalle Mg, Ca, Sr u. Ba. Ihre Chloride bilden übereinstimmend mit TlCl je ein Doppelsalz, mit Ausnahme von $BaCl_2$. Diese Doppelsalze haben vorwiegend Spaltungstempp. (Ausnahme $TlCl \cdot CaCl_2$). Ebenso wie $MgCl_2$, $CaCl_2$ u. $SrCl_2$ verhalten sich die Chloride der gleichfalls elektropositiven Metalle Cu, Ag u.

Cd, die den Minima der Kurve benachbart sind. Die Chloride von Metallen der aufsteigenden Kurvenäste bilden mehr als eine Verb. mit TlCl. Das elektropositive $CdCl_2$ bildet mit TlCl zwar nur ein Doppelsalz mit echtem F., $ZnCl_2$, $SnCl_2$ und $PbCl_2$, deren Metalle noch höhere Atomgewichte u. größere Atomvolumina besitzen und Übergänge von elektropositiven zu elektronegativen Gliedern des Systems darstellen, bilden dagegen je 2 Verbb. mit echten FF. Aus der Nichtmischbarkeit des TlCl mit NaCl im krystallisierten Zustande, aus dem Fehlen einer Verb. im System $TlCl \cdot BaCl_2$ und aus der Auszeichnung der Verb. $TlCl \cdot CaCl_2$ durch echten F. gegenüber den Doppelsalzen $TlCl \cdot 2MgCl_2$ u. $TlCl \cdot SrCl_2$, die sich beim Schmelzen spalten, kann geschlossen werden, daß die Mischbarkeit und Verbindungsfähigkeit des TlCl mit den Chloriden der Metalle aus dem mittleren Gebiet der Atomgewichte am besten ausgeprägt ist. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **37**. 51 bis 123. 24/1. Berlin.) ETZOLD.

F. W. Dafert und **R. Miklauz**, *Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **33**. 63; C. **1912**. I. 1178.) Die Reinigung des käuflichen *Calciummetalles*, das geringe Mengen Oxyd und Carbid enthält, erfolgt am einfachsten durch 2—3-malige Dest. im Vakuum nach GUNTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 813; C. **1911**. I. 8). Zweckmäßig ersetzt man die von GUNTZ angewandten Kautschukstopfen durch Glaskappen, die auf das mit Nickelblech ausgefütterte Porzellanrohr gasdicht aufgeschliffen sind; zur Dichtung der während des Erhitzens zu kühlenden Schliffe bewährt sich auch im höchsten Vakuum das sogen. „Ramsay-Fett". — Die Dest. von Ca im Vakuum beginnt bei ca. 800°. Bei raschem Anheizen auf 950—1000° erhält man das Metall kompakt, bei sehr langsamem Anheizen auf ca. 850° in leicht zu verfilzten Nädelchen zerreiblichen, strahligen MM. Durch Vakuumdest. eines innigen Gemenges von CaO und Aluminiumgrieß erhält man reines Ca in geringer Ausbeute. — Beim Erhitzen von fein verteiltem Ca im Stickstoffstrom beginnt bei ca. 410° Rk., die nach 3—4-stdg. Erhitzen auf ca. 500° beendet ist; das entstandene *Calciumnitrid*, Ca_3N_2, hat die Form der verwandten Metallsplitter, ist etwas gesintert, dunkelbraun, gepulvert kastanienbraun. — Das Nitrid absorbiert Wasserstoff schon bei 230—240°, bei ca. 550° lebhaft unter Erglühen; Reaktionsprod. ist *Tricalciumamid*, $Ca_3N_2H_4$, ein schmutzig hellgelbes, sprödes, leicht pulverisierbares Prod., das beim Erhitzen orangegelb bis braun, beim Abkühlen wieder hellgelb wird. Die Verb. oxydiert sich beim Erhitzen in trockener Luft nur langsam; beim Überleiten von H in der Hitze wird der N nach und nach durch H ersetzt, wobei aber nur in sehr geringem Grade B. von NH_3 erfolgt. — Die Aufnahme von H durch Ca_3N_2 erfolgt stufenweise; durch 6-stdg. Erhitzen auf 320—330° im Wasserstoffstrom entsteht z. B. eine hellgelbe Substanz mit 1,4% N, vielleicht ein labiles Zwischenprod. $Ca_3N_2H_2$. — Alle diese Körper sind lichtempfindlich, wenn auch nicht in so hohem Grade wie das Imid. Zerstreutes Tageslicht verwandelt sie nach und nach, Sonnenlicht viel rascher ohne Gewichtsveränderung in dunkelgrünlichgraue Substanzen, die beim Erwärmen wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen. Die reine Verb. $Ca_3N_2H_4$ ist vermutlich nicht lichtempfindlich; bei ihrer Darst. wird stets etwas N abgespalten, der sich sofort wieder unter B. des lichtempfindlichen Imids anlagert.

Wasserstoff reagiert mit Ca von ca. 300° ab in schließlich stürmisch werdender Rk.; man erhitzt nach der Rk. noch ca. 1 Stde. auf 500°. Das entstandene *Calciumhydrid*, CaH_2, ist eine grauweiße, gesinterte M. — Überführung des Hydrids in Nitrid durch Erhitzen im Stickstoffstrom gelingt erst über 1000° u. selbst da nicht vollständig; arbeitet man bei tieferen Tempp. und jeweils bis zum Aufhören der wahrnehmbaren Rk., so erhält man Substanzen verschiedenster Zus. Entgegen

MOISSAN reagiert CaH_2 mit N schon unterhalb der dunklen Rotglut; die Rk. führt bei 700—800° hauptsächlich zur B. von Imid, wie aus der starken Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Präparate folgt, die sich im Sonnenlicht nach wenigen Min. dunkelbraun bis schwarz färben. Offenbar erfolgt dabei nach:

$$4\,CaNH = Ca(NH_2)_2 + Ca_3N_2$$

Zerfall in ungefärbtes Amid u. dunkelbraunes Nitrid. Beim Erwärmen im Vakuum nimmt die verfärbte Substanz wieder die ursprüngliche Farbe an, indem das Amid unter Abspaltung von NH_3 in das Imid übergeht:

$$Ca(NH_2)_2 = CaNH + NH_3,$$

und das NH_3 vom Nitrid unter Rückbildung des Imids sofort wieder absorbiert wird. — Relativ reines, grauweißes, sehr lichtempfindliches *Calciumimid* entsteht durch Leiten eines Gemisches gleicher Volumina N u. H über Calciumhydrid oder besser -nitrid bei 730—750°. Das Nitrid entnimmt dem Gemisch schon von unter 300 H unter B. von Tricalciumamid, aus dem dann von 500° an vorwiegend das Imid entsteht.

Metallisches *Strontium* wird rasch und glatt durch ca. 4-stdg. Erhitzen eines molekularen Gemenges von SrO und Al auf 1000—1050° im Vakuum und Abscheidung des verdampfenden Metalles auf einem mit W. gekühlten, polierten Stahlrohr in sehr guter Ausbeute erhalten. Es läßt sich in 2—3 mm dicken Schichten leicht zu kleinen, aus verfilzten Krystallen bestehenden, silberweißen Splittern zerdrücken, ist gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher als Ca, wird an der Luft rasch matt, läuft dann gelblichbraun an und bedeckt sich schließlich mit einer weißen Oxydschicht; in feiner Verteilung ist es selbstentzündlich. — Eine vollständige Umwandlung des Sr in Nitrid ist nur zu erreichen, wenn das Metall in kleinen Splittern vorliegt, und die Temp. im Anfang langsam erhöht wird. Die Absorption von N beginnt bei 380°. Man erhitzt im Porzellanrohr langsam auf 460°, nach Abflauen der Rk. noch bis ca. 750°. Das entstandene, matt schwarze *Nitrid*, Sr_3N_2, zeigt Gestalt und Struktur der Metallsplitter u. ist sehr hygroskopisch. — Die Absorption von H durch Sr_3N_2 beginnt bei 270—280° und wird bei ca. 450° lebhaft; man erhitzt noch langsam auf 600—700° bis zum Aufhören der Absorption. Das Reaktionsprod. ist *Tristrontiumamid*, $Sr_3N_2H_2$, eine hellgraue, fast weiße, manchmal schwach gelbstichige M., die sich am Licht, vermutlich infolge eines geringen Imidgehaltes, taubengrau färbt. Beim Erhitzen wird es gelb bis gelbbraun und nimmt beim Abkühlen langsam wieder den ursprünglichen Ton an. — Strontium absorbiert H von ca. 215° an, bei 260° äußerst lebhaft unter B. von *Strontiumhydrid*, SrH_2; weiß, schm. nicht unter 650°, sehr hygroskopisch, zers. sich mit W. unter starker Wärmeentw. und B. von H und $Sr(OH)_2$. Die Angabe von GAUTIER, daß das Hydrid einen Überschuß von H aufzunehmen vermag, der keiner Formel entspricht u. im Vakuum entweicht, konnte nicht bestätigt werden. — SrH_2 beginnt bei ca. 500° mit N zu reagieren; die Abspaltung von H wird bei 540° deutlich wahrnehmbar, bei 850° lebhaft, indem nach: $2SrH_2 + N_2 = 2SrNH + H_2$ *Imid* entsteht, das indes auch durch sehr langes Erhitzen nicht rein zu erhalten ist; etwas gesinterte, orangegelbe M., die sich bei kurzer Einw. des Sonnenlichtes grünlichschwarz bis schwarz färbt. Steigert man bei der Darst. die Temp., so verläuft der Prozeß unter langsamer und teilweiser Umwandlung in Nitrid, wobei Abspaltung von H erfolgt und Zwischenprodd. von verschieden abgestufter Färbung entstehen. In keinem Stadium ließ sich B. von NH_3 konstatieren.

Zur Darst. von *Barium* destilliert man BaO mit Al nach GUNTZ und reinigt durch 2—3-malige Dest. unter raschem Anheizen auf 1100°; das Metall ist krystallinisch, im Vergleich zu Ca u. Sr mehr bleigrau, außerordentlich empfindlich gegen

feuchte Luft, in feiner Verteilung selbstentzündlich. — Es beginnt bei ca. 260° N zu absorbieren; man erhitzt schließlich bis 600°. Das matt tiefschwarze *Bariumnitrid*, Ba_3N_2, zeigt die Form der Metallstücke. — Bariumnitrid reagiert mit H von 300° ab, aber im Gegensatz zu den Nitriden des Ca, Sr und Li so, daß mit der Aufnahme des H eine Abscheidung von N Hand in Hand geht, auch wenn die Temp. nicht wesentlich über 300° gesteigert wird; dabei erfolgt auch B. von NH_3, die allmählich abnimmt, während das Nitrid in eine hellgelbe, kaum nennenswert lichtempfindliche Substanz übergeht. Das Reaktionsprod. nimmt beim Überleiten von N bei 700—750° dieses Gas unter Abspaltung von H (nicht von NH_3) auf und gibt ihn bei neuerlichem Überleiten von H bei 300—400° wieder teilweise in Form von NH_3 ab; der Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen u. stellt eine weitere theoretische Möglichkeit der *Überführung des Luftstickstoffs in Ammoniak* dar. — Wasserstoff wirkt auf feinverteiltes Ba von 120° an, bei 170—180° stürmisch ein; das entstehende *Bariumhydrid*, BaH_2, ist eine blaßgraue bis weiße M. von krystallinischem Bruch, reagiert äußerst heftig mit W. unter B. von H und $Ba(OH)_2$. — Bariumhydrid bedeckt sich beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf ca. 500—550° mit einer dünnen, dunklen, wahrscheinlich aus Nitrid bestehenden Schicht; bei ca. 650° entsteht ein dunkelbraunes Prod., das zwar noch N enthält, doch ist offenbar ein großer Teil desselben unter B. von Nitrid einfach durch N ersetzt worden. Darst. eines Imids gelang nicht. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1685—1712. 1/12. [10/7.*] 1913.) HÖHN.

E. H. Bunce u. L. S. Finch, *Chromoxydgallerten.* Während man durch Zusatz von Laugen zu gewissen Metallsalzlsgg. die entsprechenden Metallhydroxyde in Form von gelatinösen Niederschlägen erhält, kann man unter Umständen auch die ganze Lsg. zu einer Gallerte erstarren lassen. Eine *Chromoxydgallerte* z. B. erhält man, wenn man einen Teil Chromalaun oder -chlorid in 20 Tln. W. auflöst, allmählich auf 20 ccm Lsg. 1 g Natriumacetat hinzufügt, 1 Minute lang aufkocht u. nun abkühlen läßt. Diese Lsg. besitzt violette Farbe. Fügt man nun eine konzentrierte Kalium- oder Natriumhydroxydlsg. (1 : 3) hinzu, bis die Lsg. alkalisch reagiert, so wird die Farbe grün und die Flüssigkeit erstarrt in 10 bis 20 Min. zu einer steifen Gallerte. Nimmt man anstatt der Natron- oder Kalilauge Ammoniumhydroxyd, so wird die Lsg. rot und erstarrt im Verlaufe von 12 Stdn. Die Chromsalz- u. Na-Acetatkonzentrationen können in weiten Grenzen variieren, ohne daß die B. der Gallerte beeinträchtigt wird. Die Chromoxydgallerte löst sich in Salzsäure auf und bildet sich beim Neutralisieren wieder, wenn genügend Na-Acetat vorhanden ist. Das Acetat kann nicht durch Oxalat, Weinstein oder Citronensäure ersetzt werden. Gefrieren verhindert das Gelatinieren. Läßt man eine frische Gallerte gefrieren u. dann wieder auftauen, so zerfällt sie in einen gallertartigen Niederschlag und in eine wss. Schicht. Durch Rühren wird die Gelatinierung verhindert. Die mit Na-Acetat hergestellten Gallerten trocknen ein, ohne eine Flüssigkeitsschicht abzusondern. Beim Erhitzen mit W. zerfallen sie in einen gelatinösen Niederschlag und in eine wss. Schicht. In W. quellen diese Gallerten nicht merklich auf. Die oben beschriebene Methode läßt sich auf die Salze des Mangans, Aluminiums, Kupfers und Cadmiums nicht anwenden.

Man erhält auch Gallerten, wenn man Kalilauge zu einer Chromacetatlsg. gibt, oder durch Hinzufügen von Kali- oder Natronlauge, nicht aber von Ammoniak zu Chromalaunlsgg. Hinzufügen von Na-Acetat zu einer Chromalaunlsg. ist ohne Wrkg., ebenso das Hinzufügen von KOH zu Lsgg. von Chromchlorid, -nitrat und -sulfat. (Journ. of Physical Chem. **17**. 769—79. Dezember. 1913. CORNELL Univ.) MEYER.

Guy B. Taylor und George A. Hulett, *Mercurioxyd.* Da sich das Mercuri-

oxyd nach den Unterss. von HULETT u. TAYLOR ohne erhebliche Schwierigkeiten in großer Reinheit darstellen läßt (Journ. of Physical. Chem. **17**. 565; C. **1913**. II. 1124), so sollte es zu einer *Atomgewichtsbestimmung des Hg* verwendet werden. Das Mercurioxyd wurde durch Erhitzen von 4mal destilliertem Hg mit elektrolytisch entwickeltem und noch gereinigtem Sauerstoff unter 2—3 Atm. Druck bei 420 ± 10° dargestellt. Das so gewonnene Quecksilberoxyd wurde dann durch metallisches Eisen reduziert und als metallisches Quecksilber gewogen. Aus 9 Verss., bei denen der Hg-Gehalt des HgO zwischen 92,601 u. 92,612 lag, ergab sich das *Atomgewicht des Hg* im Mittel zu **200,37** ± 0,025 für O = 16,000. Dieser Wert ist merklich tiefer als die Zahlen, welche EASLEY und EASLEY u. BRANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 137; C. **1912**. I. 1096) mit Hg = 200,62 gefunden haben. (Journ. of Physical Chem. **17**. 755—61. Dez. 1913. [Okt. 1913.] Lab. für physikal. Chem. Princeton.) MEYER.

C. Sandonnini und **G. Scarpa**, *Über die Verbindungsfähigkeit der Alkalihalogenide mit den Silberhalogeniden.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 163; C. **1913**. II. 1554.) *LiBr*, *LiJ*, *NaBr* geben mit den Ag-Salzen von gleichem Anion Mischkrystalle verschiedener Typen; *NaJ* gibt mit AgJ ein einfaches Eutektikum. Daß im Gegensatz zur K-Gruppe hier die B. von Verbb. mit Ag-Salzen ausbleibt, wird auf die geringere Elektropositivität des Li und Na zurückgeführt. Um Verbb. zu erhalten, muß man im Sinne der Theorie von ABEGG u. BODLÄNDER bei Na von den Jodiden zu den Cyaniden übergehen, wo TRUTHE (Ztschr. f. anorg. Ch. **76**. 129; C. **1912**. II. 495) die Verb. AgCN—NaCN gefunden hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 517—24. 23/11. 1913. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Elton L. Quinn und **George A. Hulett**, *Das Atomgewicht des Cadmiums auf Grund der Untersuchung des Cadmiumchlorids und des Cadmiumbromids.* Das verwendete Cadmium wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Sulfats gereinigt, elektrolytisch abgeschieden, mehrere Male überdestilliert und dann in einem besonderen Apparate in Cadmiumchlorid verwandelt, das getrocknet und gewogen wurde. Eine gewogene Menge $CdCl_2$ wurde dann in Sulfat verwandelt und elektrolysiert. Als Kathode diente eine amalgamierte Platinschale, auf der sich das Cd nach den Unterss. von PERDUE und HULETT (Journ. of Physical. Chem. **15**. 147; C. **1911**. I. 1527) niederschlägt, ohne Mutterlauge einzuschließen. Die Ergebnisse von 7 Verss. liegen zwischen 112,20 und 112,36. Als Mittel für das *Atomgewicht des Cd* ergibt sich Cd = **112,32** ± 0,01.

In ganz ähnlicher Weise wurde reinstes Cd auch in $CdBr_2$ verwandelt, das dann ebenfalls in das Sulfat verwandelt und elektrolysiert wurde. Hier liegen die Ergebnisse von 8 Verss. zwischen 112,23 und 112,29. Als Mittel ergibt sich hier Cd = 112,26 ± 0,005. Aus den sämtlichen Verss. folgt also Cd = **112,29**, in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen PERDUE-HULETTs u. LAIRD-HULETTs. (Journ. of. Physical. Chem. **17**. 780—98. Dez. 1913. [April 1913.] Lab. f. physik. Chem. an der Princeton Univ.) MEYER.

Käthe Sudhaus, *Über die Gleichgewichte der Doppelsalze von Cadmiumchlorid-Natriumchlorid und Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid mit ihren wässerigen Lösungen.* Die Arbeitsmethode ist im Original nachzulesen. An Resultaten ergab sich Folgendes: 1. Krystallisationsversuche u. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, daß in den ternären Systemen Cadmiumchlorid-Natriumchlorid-W. u. Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid-W. zwischen 19 u. 55° nur folgende krystallisierte Phasen auftreten: NaCl, KCl, $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, $CdCl_2 \cdot H_2O$, $CdCl_2 \cdot 4KCl(D_{14})$, $CdCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O(D_{111})$ u. $CdCl_2 \cdot$

$2NaCl \cdot 3H_2O(D_{123})$. Das von WELLS und WALDEN angegebene Doppelsalz $CdCl_2 \cdot 2KCl$ und sein Hydrat $CdCl_2 \cdot 2KCl \cdot H_2O$ scheinen nicht zu existieren, auch gelang die Darst. eines $CdCl_2 \cdot LiCl \cdot 3^1/_2 H_2O$ analog zusammengesetzten Natriumdoppelsalzes nicht. — 2. Von diesen Salzen erleidet zwischen 19 u. 55° nur das wasserreiche Hydrat des Cadmiumchlorids eine Spaltung $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O \rightleftharpoons CdCl_2 \cdot H_2O + 1^1/_2 H_2O$. Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei ca. 33° (nach der Interpolation der Löslichkeitsbestimmungen von DIETZ). — Die Löslichkeitsisothermen der beiden ternären Systeme wurden für die Tempp. 19,3, 29,7, 40,1, 54,5° bestimmt. Die Isothermen des Systems $CdCl_2$-NaCl-H_2O bestehen, da neben den beiden Einzelsalzen nur das Doppelsalz D_{123} auftritt (vgl. die beigegebenen Diagramme), aus je 3 Zweigen, von denen die beiden äußeren eine Zunahme der Löslichkeit jedes Einzelsalzes in den gemischten Lsgg. erkennen lassen (Grund dafür ist die B. von D_{123} in der Lsg.). D_{123} ist in W. unzersetzt l. In den Isothermen des Systems $CdCl_2$-KCl-H_2O treten 4 Zweige auf, da hier die Einzelsalze, sowie D_{111} und D_{14} als Bodenkörper vorkommen. Bei K-reichen Lsgg. überwiegt infolge von Doppelsalzbildung die Löslichkeitserhöhung, bei Cd-reichen Lsgg. tritt Löslichkeitserniedrigung ein. D_{111} ist in W. unzersetzt l., D_{14} zersetzt sich in W. Seine konz. Lsg. enthält bei 19,3° 6,37 Mol. Kaliumchlorid auf 1 Mol. $CdCl_2$, bei 54,5° ist das Verhältnis dieser Salze 4,12 : 1. Die Zersetzlichkeit nimmt also mit steigender Temp. ab, doch erhielt RIMBACH bis 109° keine kongruent gesättigte Lsg. Beim Einengen einer verd. Lsg. von D_{14} erscheinen zunächst Krystalle von D_{111}, und erst später Rhomboeder von D_{14}. — 4. An räumlichen Modellen der beiden ternären Systeme läßt sich die Löslichkeitsvermehrung der beiden Alkalichloride in gemischten Lsgg. demonstrieren. Insbesondere zeigt sich da der Punkt für die Lsg., die mit der maximalen Anzahl von Bodenkörpern, nämlich mit drei krystallisierten Phasen, im Gleichgewicht ist. Diese Phasen bestehen aus $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, $CdCl_2 \cdot H_2O$, D_{123}, bezw. $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, $CdCl_2 \cdot H_2O$, D_{111}, der Punkt liegt im 1. System bei ca. 32,5°, im 2. bei ca. 33,5°. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband. **37**. 1—50. 24/1. Berlin.) ETZOLD.

U. Raydt und **G. Tammann**, *Über Mo-Co-Legierungen.* Zur thermischen Unters. stellten Vff. Mo aluminothermisch aus MoO_3 her und schmolzen dieses in Porzellan-, bezw. Magnesiaröhren unter H_2 mit *Kobalt* (durch wiederholtes Umschmelzen in Magnesiaröhren unter Zugabe von Porzellanscherben gereinigt; F. 1480°) zusammen. Legierungen mit mehr als 65% Mo konnten durch Erhitzen auf 1800° nicht vollständig verflüssigt werden. Als Fixpunkte dienten die FF. des Sb 630,6°, Au 1064°, Ni 1451°. Co und Mo bilden eine nichtmagnetisierbare *Verb. CoMo*, welche sich bei 1488° unter B. einer Schmelze mit ca. 57% Mo zersetzt, u. Mischkrystalle von 0—28% Mo. Eutektikum [MoCo + Mischkrystall] bei 37% Mo und 1338°. Die Legierungen 0—60% Mo, welche Mischkrystalle enthalten, sind magnetisch; die Temp. der magnetischen Umwandlung sinkt mit dem Mo-Gehalt von 1134° auf ca. 770°. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 246—52. 4/11. [27/6.] 1913. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

U. Raydt und **G. Tammann**, *Struktur und Eigenschaften von unter Druck zusammengeschmolzenen Zink-Eisen-Legierungen.* Als *Druckgefäß für hohe Temperaturen* (Beschreibung s. im Original) diente eine eiserne Bombe, in welcher die Legierungen unter H_2 durch einen *elektrischen Kohlenwiderstandsofen* (Beschreibung desselben vgl. Original), der aus Kohlenstäben (3 mm Durchmesser, mit Eisenplatten verbunden) hergestellt war, erhitzt wurden. Als Schmelzgefäße dienten Rohre aus HALDENWANGERscher *E*/2-Masse. Das von v. VEGESACK (Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 36; C. **1907**. I. 620; vgl. auch GUERTLER, Int. Z. f. Metallographie **1**. 355) aufgestellte *Fe-Zn-Diagramm* wird von Vff. auf Grund ihrer Verss. schematisch er-

gänzt. Außer den *Verbindungen $FeZn_7$ und $FeZn_3$* treten keine weiteren auf. Die bereits früher beobachtete helle, eisenreiche Krystallart unbekannter Zus. wird als gesättigter Mischkrystall mit etwa 80% Fe angesprochen. Die magnetische Umwandlung des Eisens wird durch Zn auf etwa 640° erniedrigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 257—66. 4/11. [24/7.] 1913. Göttingen. Inst. für physik. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Karl Hiege, *Die Legierungen des Mangans mit Kobalt.* Vf. schmolz aluminothermisches Mn u. nickelfreies Co in HALDENWANGERschen Porzellanröhren unter H_2 (resp. N_2) zur thermischen Unters. zusammen. Mn und Co bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 1160° u. 30% Co. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 253—56. 4/11. [14/7.] 1913. Göttingen. Inst. für physik. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Max Werner, *Über die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels. Thallium.* Die Umwandlungskurve, welche bis 3000 kg/qcm verfolgt wurde, ist sehr angenähert eine Gerade u. sinkt von 226° bei 1 kg/qcm auf 220° bei 3000 kg/qcm. Die mit der Umwandlung verbundene Volumabnahme beträgt 0,000044 ccm/g. Daraus berechnet sich nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung die Umwandlungswärme zu 0,26 ± 0,07 cal./g (nach der Methode von TAMMANN ca. 0,24 cal.). — Der elektrische Widerstand nimmt bei der Umwandlung diskontinuierlich ab; die Temperaturkoeffizienten sind für die beiden Modifikationen nicht gleich. Die Umwandlung ruft eine Veränderung des Krystallgefüges hervor, indem die durch das Spritzen des Drahtes orientierten Krystallite plötzlich umorientiert werden; infolgedessen ist der Widerstand des frisch gespritzten „harten" Drahtes um etwa 7,5—8% größer als der des einmal umgewandelten „weichen" Drahtes. Die thermoelektrische Kurve des *Cu-Tl-Thermoelements* weist bei 226° ebenfalls einen Knick auf.

Zinn. Während TAMMANN (Ann. der Physik. [4] **10**. 647 [1903]) einen Umwandlungspunkt auf Grund einer diskontinuierlichen Abnahme der Ausflußgeschwindigkeit bei 203° für 500 kg/qcm fand, erhielt DEGENS auf dilatometrischem Wege bei 161° für 1 kg/qcm eine Umwandlung. Die Umwandlung bleibt leider häufig aus, so daß die Umwandlungskurve nicht bestimmt werden konnte. Jedoch erhielt Vf. einmal eine Umwandlung bei 168° und 100 kg/qcm. Durch diesen Punkt u. den von TAMMANN u. DEGENS läßt sich eine Gerade ziehen, wodurch erwiesen scheint, daß der Temperaturunterschied auf die Verschiedenheit des Druckes zurückzuführen ist. Die Gerade trifft die Schmelzkurve (vgl. JOHNSTON u. ADAMS, Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 26; C. **1911**. II. 836; TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 54; C. **1904**. II. 411) bei 920 kg/qcm. Vf. zeigt durch Rechnung, daß die in diesem Schnittpunkt zu erwartende Richtungsänderung der Schmelzkurve unwesentlich ist. Die Umwandlungswärme des *tetragonalen Zinns* in das *rhombische Zinn* beträgt etwa 0,02 cal./g, die damit verbundene Volumzunahme 0,00017 ccm/g. — Die elektrische Widerstandskurve des Sn und die thermoelektrische Kurve des *Sn-Ni-Thermoelements* haben bei 160° einen Knick.

Zink. Aus Abkühlungskurven ergibt sich nur ein Umwandlungspunkt bei 304° (nach früheren Beststs. 320—340°). Auch die elektrische Widerstandskurve u. die thermoelektrische Kurve des *Zn-Pt-* u. *Zn-Fe-Thermoelements* zeigen bei dieser Temp. einen Knick. Bei 170° (LE CHATELIER, BENEDICKS) konnte nach keiner dieser Methode eine diskontinuierliche Änderung wahrgenommen werden, auch nicht durch Best. der Temperaturabhängigkeit der oberen Elastizitätsgrenze.

Nickel. Abkühlungskurven des Ni zeigen bei 352° einen Knick. Die Umwandlungswärme beträgt etwa 0,013 cal./g. Durch Best. der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes u. der thermoelektrischen Kraft des *Ni-Cu-Thermo-*

elements wurde die Umwandlungstemp. des Ni bei etwa 365°, bezw. 355° gefunden. Der Verlust der magnetischen Permeabilität tritt bei der gleichen Temp., wie der Knick in der elektrischen Widerstandskurve auf. Ein Unterschied in der Umwandlungstemp. „harter" u. „weicher" Drähte konnte nicht gefunden werden. Da mit der Umwandlung keine Volumänderung verbunden ist, und auch die Schliffe keine Strukturänderung zeigen, ist anzunehmen, daß mit der Umwandlung des Ni eine Veränderung des Raumgitters, in dem die Moll. des Ni angeordnet sind, nicht verbunden ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 275—321. 4/11. [11/8.] 1913. Göttingen. Inst. f. physik. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Fritz Heinrich, *Über die Legierungen des Palladiums mit Nickel.* Zur thermischen Unters. schmolz Vf. in HALDENWANGERschen Porzellanröhren reines *Palladium* (F. 1541°) u. reines Ni (F. 1451°) zusammen. Die beiden Metalle bilden miteinander eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 1267° zwischen 40 u. 60% Pd. Die magnetische Umwandlungstemp. des Ni wird durch Zusatz von Pd (anfangs bis ca. 40% nur wenig) bis 68° bei 83% Pd herabgesetzt. Die Legierungen lassen sich schmieden, ihre Härte nimmt mit dem Pd-Gehalt etwas zu. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 322—27. 4/11. [30/8.] 1913. Göttingen. Inst. f. physik. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

A. F. Holleman, *Über die Bindung der Atome, speziell der Kohlenstoffatome.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 175—83. [Mai 1913.] — C. **1913**. II. 1557.) SCHÖNFELD.

Jean Timmermans, *Gefrierpunkte organischer Substanzen.* (II. Mitteilung.) Nach der früher (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 300; C. **1911**. II. 1015) beschriebenen Methode wurden die Gefrierpunkte einer Anzahl organischer Substanzen bestimmt. Aus dem Verhältnis der absol. Temp. des E. zur absol. kritischen Temp. ergibt sich der „reduzierte Schmelzpunkt". Die „reduzierten Schmelzpunkte" einer Reihe von organischen und anorganischen Substanzen sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Die Beziehungen zwischen den „reduzierten Schmelzpunkten" und der chemischen Struktur sind eingehend geschildert; im allgemeinen ist bei Verbb. mit der gleichen chemischen Funktion der „reduzierte Erstarrungspunkt" um so höher, je größer die Symmetrie des Moleküls.

n-Pentan, Kp. 36,15°, E. —130,8°; *Trimethyläthylen*, Kp. 37,2°, E —134,3°; *Methyläthyläthylen*, Kp. 36,4°, E. —147,0°; *Carven*, Kp. 178,0°, E. —96,60°; *Äthylchlorid*, Kp. 13,1°, E. —138,7°; *a. Trichloräthan*, $CHCl_2 \cdot CH_2Cl$, Kp. 113,5°, E. —35,5°; *s. Tetrachloräthan*, Kp. 146,25°, E. —43,8°; *Pentachloräthan*, Kp. 161,95°, E. —29,0°; *s. Tetrabromäthan*, $Kp._{19}$ 123,7°, E. —0,0°; *Dichlordibromäthan*, $(CHClBr)_2$, Kp. 195°, E. —27,0°; *Trichlordibromäthan*, $CHClBr—CCl_2Br$, $Kp._{26}$ 99,4°, E. —8,9°; *n-Propylchlorid*, Kp. 46,6°, E. —122,8°; *n-Propylbromid*, Kp. 71°, E. —109,85°; *Isopropyljodid*, Kp. 89,1°, E. —93,05°; *Isopropylchlorid*, Kp. 36,25°, E. —117,0°; *Isobutylchlorid*, Kp. 68,85°, E. —131,2°; *Vinylbromid*, Kp. 15,8°, E. —137,8°; *Dichloräthylen*, $(CHCl)_2$, *trans*: Kp. 60,25°, E. —80,5°, *cis*: Kp. 48,35°, E. —50,0°; *Trichloräthylen*, Kp. 86,95°, E. —86,4°; *Dichlormonobromäthylen*, $CHCl{=}CClBr$, Kp. 112,8°, E. —83,5°; *Tetrachloräthylen*, Kp. 120,8°, E. —22,35°; *β-Chlorpropylen*, $CH_2 : CCl \cdot CH_3$, Kp. 22,65°, E. —137,4°; *Monobrompentan*, Kp. 60,5—61,1°, E. —69,3°; *Jodbenzol*, Kp. 188,55°, E. —31,35°; *o-Bromtoluol*, Kp. 181,75°, E. —29,3°; *Benzylchlorid*, Kp. 179,35°, E. —39,0°; *Benzalchlorid*, Kp. 205,2°, E. —17,4°; *Benzotrichlorid*, $Kp._{25}$ 105°, E. —8,1°; *Monochlordimethyläther*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$, E. —103,5°; *Diäthylcarbinol*, Kp. 115,35°,

E. — (glasartig); *Dimethyläthylcarbinol*, Kp. 102,0°, E. —8,4°; *Acetaldehyd*, Kp. 20,2°, E. —123,45°; *Crotonaldehyd*, Kp. 102,15°, E. —74,0°; *Methylpropylketon*, Kp. 102°, E. —83,5°; *Methylisobutylketon*, Kp. 116,85°, E. —83,5°; *n-Valeriansäure*, Kp. 187,0°, E. —34,5°; *Isovaleriansäure*, E. —37,6°; *Isobutylacetat*, Kp. 118°, E. —98,85°; *Isovaleriansäureäthylester*, Kp. 134,7°. E. —99,3°; *Äpfelsäuredimethylester*, $Kp._{10}$ 122°, E. — (glasartig); *Äpfelsäurediäthylester*, $Kp._{10}$ 128°, E. — (glasartig); *Äpfelsäuredipropylester*, $Kp._{10}$ 151°, E. +10,45°; *Fumarsäurediäthylester*, E. +0,55°; *Benzoesäuremethylester*, Kp. 199,55°, E. —12,5°; *Benzoesäurepropylester*, Kp. 231,2°, E. —51,6°; *Benzoesäureisobutylester*, Kp. 242,15°, E. — (glasartig); *Benzoesäureisoamylester*, Kp. 262,3°, E. — (glasartig); *Salicylsäuremethylester*, Kp. 223,3°, E. —8,6°; *Anilin*, Kp. 184,4°, E. —6,15°; *Methylanilin*, Kp. 196,1°, E. — (glasartig); *Äthylanilin*, Kp. 206,05°, E. —63,5°; *o-Toluidin*, Kp. 200,7°, E. —24,4°; *Dimethyl-o-toluidin*, Kp. 185,35°, E. — (glasartig); *Äthylamin*, Kp. 10,6°, E. —80,55°; *Triäthylamin*, Kp. 89,4°, E. —114,75°; *n-Butyronitril*, E. —112,6°; *Diäthylsulfid*, E. —102,05°; *Dipropylsulfid*, E. —101,9°; *Phosphorchlorür*, Kp. 76,2°, E. —90,0°. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 334—43. Dezember 1913. Brüssel. Univ.) SCHÖNFELD.

E. H. **Archibald**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Alkohol- und organischen Säurelösungen in flüssiger Chlor- und Bromwasserstoffsäure.* Es werden die Ergebnisse früherer Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 665; C. **1907**. II. 787; Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1416; C. **1907**. II. 1832; Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 584; C. **1912**. II. 822) noch einmal wiedergegeben u. durch Versuche an Lsgg. von *Alkoholen in fl. Bromwasserstoff* erweitert. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß sich die meisten Alkohole in fl. Chlor- und Bromwasserstoff auflösen u. leitende Lsgg. bilden. Die *einbasischen Säuren der Benzolreihe* und die unteren Glieder der *Paraffinreihe* verhalten sich ebenso; nur die *Ameisensäure* bildet eine Ausnahme, da sie in fl. Bromwasserstoff keine leitende Lsg. ergibt. Die *zweibasischen Säuren* bilden mit den beiden Lösungsmitteln keine leitenden Lsgg., mit Ausnahme der *zweibasischen Säuren der Äthylengruppe*, der *Fumarsäure* und der *Traubensäure*, welche in fl. Chlorwasserstoff Leitfähigkeit zeigen. Die Tatsache, daß die polybasischen Säuren in den Halogenwasserstoffsäuren Nichtleiter sind, kann man durch die Annahme erklären, daß die freien Bindungen eines Sauerstoffatoms durch drei Bindungen eines andern Atoms gesättigt sind.

Die molekulare Leitfähigkeit der gelösten organischen Säuren in Bromwasserstoff vermindert sich außerordentlich stark mit der Verdünnung; *nur Salicylsäure* bildet eine Ausnahme, da ihre molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt. Die molekularen Leitfähigkeiten der meisten Lsgg. in Chlorwasserstoff nehmen mit der Verdünnung bis zu den verdünntesten Lsgg. zu. Die Zunahme ist um so größer, je besser die Lsg. leitet. Die *Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit* der Säurelsgg. in fl. HCl und HBr sind in allen Fällen positiv. Ihre absoluten Werte können aber sehr schwanken. Je konzentrierter eine Lsg. ist, um so größer ist auch ihr Temperaturkoeffizient.

Die *Leitfähigkeit der Lsgg. der Alkohole der Benzolreihe* in fl. HBr ist größer, wenn die Hydroxylgruppe in Meta-, als wenn sie in Ortho- oder Parastellung steht. Dasselbe gilt auch für die Hydroxylverbb. Während sich *Resorcin* leicht löst und konzentrierte Lsgg. gibt, scheinen sich *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* nicht zu lösen und auch keine leitenden Lsgg. zu geben.

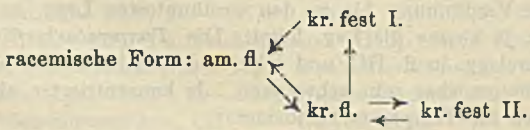
Was die Lsgg. der *Alkohole der Paraffinreihe* in beiden Lösungsmitteln anbetrifft, so ist die Leitfähigkeit dieser Lsgg. um so größer, je einfacher der Alkohol ist. Die *Alkohole der Benzolreihe* hingegen leiten um so besser, je größer die Anzahl der Atome ist. Bei den verd. Lsgg. des *Methyl-, Äthyl- und Butylalkohols* in fl. HCl nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu,

ebenso bei den konzentrierten Lsgg. Dazwischen liegt aber ein Gebiet, in dem die Leitfähigkeit mit der Konzentration zunimmt. Die Erscheinung, daß die Leitfähigkeit bei den konzentrierten Lsgg. mit der Verdünnung wächst, kann man durch die Annahme erklären, daß die innere Reibung der Lsg. mit der Konz. erheblich ansteigt und von einer Verminderung der Beweglichkeit der Ionen begleitet wird. Die Verminderung der Leitfähigkeit in einem gewissen Gebiete mit der Verdünnung ist vielleicht durch die Annahme der B. eines komplexen Moleküls zu erklären, das n.-Moleküle des gelösten Stoffes enthält. Der Ausdruck für die molekulare Leitfähigkeit ist dann nicht mehr $\varkappa v$, sondern $\varkappa v^n$.

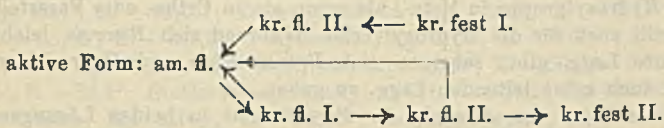
Die *Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit* der *Lsgg.* des *Äthyl- und Butylalkohols* sind sehr groß u. nehmen mit der Konzentration zu. Das läßt sich durch eine starke Abnahme der innern Reibung mit steigender Temp. erklären. Beim Resorcin geht so der negative Temp.-Koeffizient der verd. Lsgg. in einen positiven bei den konz. über. (Journ. de Chim. physique **11**. 741—81. 30/12. 1913. [23/12. 1912.] Lab. f. Chem. d. Univ. Syracus, N.Y.) MEYER.

D. Vorländer und **Franz Janecke**, *Vergleich flüssiger Krystalle von racemischen und optisch-aktiven Amylestern. Racemischer Amylalkohol.* B. durch Reduktion von Methyläthylketon, Umwandlung des sekundären Butylalkohols zu sekundärem Butylbromid und Kondensation dieses mit Magnesium und Trioxymethylen. Ausbeute 15 g Amylalkohol aus 120 g Butylalkohol. Kp. 127—130°. *Racemischer p-Amio-α-methylzimtsäureamylester.* B. durch Erhitzen von 2 g feingepulverter p-Amino-α-methylzimtsäure mit 5 g racemischem Amylalkohol und 2 g reiner konz. Schwefelsäure während 6 Stdn. auf dem Wasserbad. Das braune Reaktionsprod. wird mit wss. Lsg. von Soda u. von Natriumacetat gewaschen, mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. aber mit Salmiaklsg. gewaschen. Auf Ton gepreßt und aus PAe. umkrystallisiert. Nadeln, F. 60°. Ausbeute 0,7 g; l. in verd. Salzsäure, unl. in Sodalsg., nicht krystallinisch flüssig. Durch Kondensation dieses p-Amino-α-methylzimtsäureamylesters mit Anisaldehyd, Äthoxybenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd in 2-stdg. Erhitzen molekularer Mengen auf dem Wasserbad werden die Arylidenester hergestellt:

p-Anisalamino-α-methylzimtsäure-r-amylester. Aus PAe. in der Eiskälte in hellgelben Nadeln mit 2 Übergangs-, bezw. Schmelzpunkten: 66—67 und 69°, gegenüber den FF. 60—61 und 63° der aktiven rechtsdrehenden Modifikationen. Die racemische Form hat nur eine fl. Phase gegenüber 2 fl. Phasen der rechtsdrehenden Form. Nachstehend sind die jeweiligen Übergänge dargestellt:



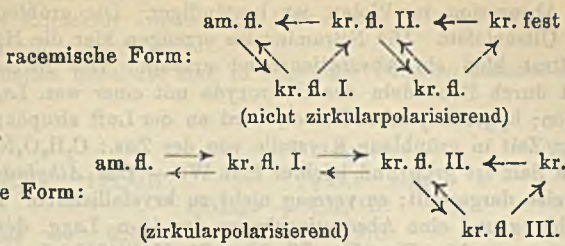
(nicht zirkularpolarisierend)



(zirkularpolarisierend)

p-Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäure-r-amylester. Hellgelbe Nadeln aus wenig Aceton und einigen Tropfen W. Die Übergangspunkte liegen bei 88 und 101°

gegen 86 u. 100° beim aktiven Amylester. Die Übergänge sind für beide Formen nachstehend dargestellt:



p-Nitrobenzalamino-α-methylzimtsäure-r-amylester. Wie der aktive Ester ist er nicht flüssigkrystallin, bildet wie dieser aus wenig Aceton-Wasser goldgelbe Krystallflitter, nur F. 120° statt 121—122° bei der aktiven Form. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 691—96. 6/12. [1/10.] 1913. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

D. Vorländer und **Franz Janecke**, *Entstehung zirkularpolarisierender, flüssiger Krystalle aus optisch-inaktiven, liquokrystallinen Substanzen durch Beimischungen.* Vff. haben gefunden, daß gereinigte, krystallisierte *Abietinsäure* in hervorragendem Maße die Fähigkeit hat, opt.-inakt. fl. Krystalle in zirkularpolarisierende umzuwandeln. Schon minimale Mengen S. haben eine starke Zirkularpolarisation zur Folge. Dabei treten auch die sonstigen Eigenschaften der einheitlichen, opt.-akt. einachsigen Krystalle auf, wie Aufleuchten bei Druck, der negative Charakter der Doppelbrechung und Trübung. Die inaktiven *Arylidenaminozimtsäureester* mit ihrem ausgeprägten optisch positiven Charakter nehmen die Form der aktiven Amylester mit negativem Charakter der Doppelbrechung an. Durch Beimischung von anderen opt.-akt. Substanzen konnte eine der Abietinsäure nahekommende Wrkg. nicht erzielt werden. Immerhin sind *Terpentinöl* oder *Pinen* wirksam, und auch mit *Borneol, Menthol, Pulegon* u. *Campher* wurden gelegentlich einige winzige Stellen der Arylidenester zirkularpolarisierend. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 697—700. 9/12. [1/10.] 1913. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

D. Vorländer, *Über kolloide Lösungen von Farbstoffen und von Kolophonium in flüssigen Krystallen.* In dem bei 76, 94 und 124° schm. *p-Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester* werden *Krystallviolett* und *Spritblau* gelöst. Es konnte untersucht werden eine dünnfl., trübe Phase und eine zähe, ganz klare, krystallinisch-fl. Phase, wenn man bis zur amorphen Fl. aufschmilzt und wieder erkalten läßt. Die Einzelheiten der dabei beobachteten Erscheinungen müssen im Original nachgelesen werden. Der Charakter der Doppelbrechung beider liquokrystallinen Phasen wird durch den kolloid gel. Farbstoff nicht berührt und bleibt positiv. Auch *Kolophonium* bildet mit fl. Krystallen kolloide Lsgg. Untersucht wird die Lsg. in *p-Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester* und zeigt ebenfalls 2 liquokrystalline Phasen. Der Charakter der Doppelbrechung ist hier negativ. Die Unters. lehrt, daß fl. Krystalle ähnlich wie feste Krystalle bei kolloiden Lsgg. als Dispersionsmittel dienen können. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 701—5. 9/12. [1/10.] 1913. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

A. P. N. Franchimont und **H. J. Backer**, *Absorptionsspektren der Nickelderivate der primären aliphatischen Nitramine.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **101**. 2256; Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 158; C. **1913**. I. 781; II. 1203). Die Absorptionsspektren der Ni-Salze der Nitramine und des Ni-Nitrats zeigen keine

so wesentlichen Unterschiede, wie die Cu- und Co-Salze. Die Absorption ist in der roten Partie des Spektrums für die Nitraminsalze des Ni etwas breiter, als für Ni-Nitrat; die Absorption im Violett ist beständiger. Die größten Unterschiede zeigen sich im Ultraviolett. Die Nitraminsalze erzeugen hier die Hauptabsorption, während Ni-Nitrat bloß ein Absorptionsband erzeugt. Das *Ni-Salz des Methylnitramins* wird durch Behandeln des Hydroxyds mit einer wss. Lsg. von Methylnitramin erhalten; hygroskopisches Pulver, wird an der Luft sirupös; im Exsiccator geht es mit der Zeit in grünblaue Krystalle von der Zus.: $C_2H_6O_4N_2Ni,6aq.$ über. Das wasserfreie Salz ist grün und leichter l. in W. — Das *Äthylnitraminsalz* wird auf analoge Weise dargestellt; es vermag nicht zu krystallisieren. Die Arbeit enthält eine Abbildung und eine Absorptionskurve der $^1/_2$-n. Lsgg. der besprochenen Ni-Verbb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 321—24. [Juli 1913.] Leiden. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

A. P. N. Franchimont und **H. J. Backer**, *Spektrographische Untersuchung der Färbung der Pikrylalkylnitramine mit Alkalien.* Die Vff. untersuchten auf spektrographischem Wege das *Pikrylmethylamid*, $C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3$, das *Pikrylmethylnitramin*, $C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3$ und die durch Alkalien hervorgerufenen Färbungen. — Die Färbungen des Pikrylmethylnitramins mit Alkalien sind auf ähnliche Ursachen zurückzuführen, wie die Färbungen der Nitraniline (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1669; C. **1910**. II. 200). Die Erscheinung ist von der Alkalimenge abhängig. In konz. Lsgg. der beiden Verbb. erzeugt die äquimolekulare Alkalimenge eine Rotfärbung. Mit W. verd., geht die Farbe in Gelb über; durch Zusatz von Alkali tritt die rote Farbe wieder auf. Pikrylmethylamid zeigt 2 Absorptionsbänder im Ultraviolett, erinnernd an Pikrylamid (MORGAN, JOBLING, BARNETT, Journ. Chem. Soc. London **101**. 1213 und 1216; C. **1912**. II. 1203). Durch Addition von Alkali beginnt die Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums, und zwar unter den größeren Wellenlängen; die Absorptionsbänder werden beständiger. — Pikrylmethylnitramin erzeugt allgemeine Absorption. Durch Alkalizusatz dehnt sich die Absorption auf das sichtbare Spektrum aus und es erscheinen die beiden Bänder im Ultraviolett. Wird die alkal. Lsg. am nächsten Tage untersucht, so ist deren Spektrum identisch mit demjenigen von K-Pikrat, indem sich das Nitramin in Pikrinsäure und Methylnitramin spaltet:

$$C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3 + H_2O = C_6H_2(NO_2)_3OH + CH_3NHNO_2.$$

Daß diese Hydrolyse auch bei gewöhnlicher Temp. vor sich geht, war nicht bekannt. Werden die gleichfarbigen konz. Lsgg. von Pikrylmethylnitramin u. Pikrylmethylamid mit der gleichen Menge W. verd., so verändert sich die gelbe Farbe des Pikrylmethylamids sehr wenig, während sie beim Nitramin fast gänzlich verschwindet. Die Unterss. sind durch 2 Figuren erläutert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 325—33. [17/8. 1913.].) SCHÖNFELD.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen.* I. *Oxoniumverbindungen bei den Alkoholen der Fettreihe.* Während sich zum Studium für die Addition an Äther, Sulfide u. tertiäre Amine, beim Übergang in höhere Valenzstufen, magnesiumorganische Verbb. gut eigneten, erweisen sich für analoge Untersuchungen an Alkoholen, Phenolen, Ketonen, Estern usw. die vom Vf. schon früher hergestellten magnesiumorganischen Alkoholate vom Typus RO·MgJ. Die Addition an Alkohole verläuft in Bzl. quantitativ. Als Grenztypus entstehen Verbb. von der Zus.: ROMgJ·3ROH. Diese Verbb. sprechen nach Ansicht des Vfs. gegen die WERNERsche Theorie für komplexe Verbb. Zur Unters. kamen sorgfältig gereinigte u. getrocknete Alkohole, deren Refraktion und Dichte ebenfalls bestimmt wurde. In allen Fällen wurde die

Bildungswärme für die drei gefundenen Komplexe bestimmt: 1. ROMgJ·ROH; 2. ROMgJ·2ROH; 3. ROMgJ·3ROH. Da die Rkk. in Bzl. vorgenommen wurden, so wurde eine Korrektur angebracht, indem die Lösungswärme des Komplexes in Bzl. in Betracht gezogen wurde.

Die gefundenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Mg	C_3H_7J	CH_3OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + CH_3OH.				
0,595	6,2	0,81	743,9	0,378	—	280,5	11,51
0,637	6,6	0,85	743,8	0,408	+1,7	303,5	11,68
						im Mittel	11,60
			ROMgJ·CH_3OH + CH_3OH.				
0,595	6,2	0,81	745,1	0,395	—	294,3	12,08
0,637	6,6	0,85	745,0	0,438	+2,3	324,3	12,22
						im Mittel	12,15
			ROMgJ·2CH_3OH + CH_3OH.				
0,606	7,9	0,81	746,3	0,331	—	247,0	9,91
0,637	6,6	0,85	746,2	0,349	+2,6	258,0	9,72
						im Mittel	9,82

Alle 3 Verbb. sind weiße, pulverförmige Massen.

Mg	C_3H_7J	C_2H_5OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + C_2H_5OH.				
0,602	6,5	1,18	743,9	0,429	+1,7	319,1	12,72
0,629	7,0	1,22	743,8	0,441	+2,0	328,1	12,84
						im Mittel	12,78
			ROMgJ·C_2H_5OH + C_2H_5OH.				
0,602	6,5	1,18	745,1	0,312	+1,8	332,5	9,29
0,631	6,9	1,20	745,2	0,311	—	231,7	9,01
						im Mittel	9,15
			ROMgJ·2C_2H_5OH + C_2H_5OH.				
0,602	6,5	1,18	746,3	0,262	+2,0	195,9	7,85
0,631	6,9	1,20	746,2	0,259	—	193,3	7,54
						im Mittel	7,70

Die Monoverbindung ist ein weißes Pulver, die Diverbindung gallertartig, die Triverbindung kolloidal.

Mg	C_3H_7J	C_3H_7OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + C_3H_7OH.				
0,572	6,1	1,43	743,1	0,348	+0,6	264,6	11,33
0,598	6,8	1,49	743,3	0,360	—4,2	268,6	11,10
						im Mittel	11,22

Mg	C_3H_6J	C_3H_7OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ \cdot C_3H_7OH + C_3H_7OH$.				
0,572	6,1	1,43	744,3	0,179	+0,5	133,3	5,71
0,578	5,9	1,44	744,2	0,184	—	137,2	5,78
						im Mittel	5,75
			$ROMgJ \cdot 2C_3H_7OH + C_3H_7OH$.				
0,624	5,0	1,57	747,6	0,156	—2,8	116,4	4,64
0,578	5,9	1,44	745,1	0,150	—	113,7	4,72
						im Mittel	4,68

Die Monoverb. ist ölig, die Diverb. ist dickflüssig, die Triverb. kolloidal.

Mg	C_3H_7J	iso-C_3H_7OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_3H_7OH$.				
0,603	5,7	1,50	743,1	0,292	—4,2	216,9	8,91
0,601	6,8	1,50	745,2	0,290	—3,7	216,1	8,86
						im Mittel	8,88
			$ROMgJ \cdot C_3H_7OH + C_3H_7OH$.				
0,603	5,7	1,50	744,3	0,319	—4,5	237,7	9,75
0,621	5,8	1,55	746,3	0,339	—	250,7	9,99
						im Mittel	9,87
			$ROMgJ \cdot 2C_3H_7OH + C_3H_7OH$.				
0,603	5,7	1,50	745,5	0,120	—4,6	89,5	3,79
0,621	5,8	1,55	748,5	0,128	—	95,9	3,71
						im Mittel	3,75

Alle drei Komplexe sind dickflüssig-kolloidal.

Mg	C_3H_7J	C_4H_9O	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_4H_9OH$.				
0,532	6,4	1,64	744,4	0,240	—7,3	178,6	8,46
0,580	6,2	1,79	744,0	0,268	—4,0	203,9	8,42
						im Mittel	8,44
			$ROMgJ \cdot C_4H_9OH + C_4H_9OH$.				
0,532	6,4	1,64	745,6	0,202	—7,3	151,4	7,22
0,580	6,2	1,79	745,2	0,227	—4,0	173,0	7,16
						im Mittel	7,19
			$ROMgJ \cdot 2C_4H_9OH + C_4H_9OH$.				
0,532	6,4	1,64	746,8	0,138	—7,3	103,0	5,02
0,580	6,2	1,79	746,4	0,159	—4,0	122,7	5,08
						im Mittel	5,05

Die Monoverb. ist ein krystallinisches Pulver; die Diverb. ist eine durchsichtige M., die Triverb. ist eine feste, weiße M.

Mg	C_3H_7J	iso-C_4H_9OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + C_4H_9OH.				
0,633	5,7	1,95	744,4	0,376	—7,8	279,9	10,53
0,604	6,2	1,87	745,2	0,340	—5,4	253,3	10,41
						im Mittel	10,47
			ROMgJ·C_4H_9OH + C_4H_9OH.				
0,633	5,7	1,95	745,6	0,253	—7,8	196,5	7,45
0,649	6,2	2,00	746,7	0,262	—3,9	199,5	7,37
						im Mittel	7,41
			ROMgJ·2C_4H_9OH + C_4H_9OH.				
0,614	6,1	1,89	745,4	0,198	—4,1	151,6	6,03
0,604	6,2	1,87	747,5	0,197	—5,9	153,1	6,14
						im Mittel	6,09

Die Monoverb. ist eine undurchsichtige, feste M.; die Diverb. ist klebrig; die Triverb. kolloidal.

Mg	C_3H_7J	sek. C_4H_9OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	p	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + C_4H_9OH.				
0,501	5,7	1,56	744,4	0,188	—6,0	145,9	6,98
0,550	6,1	1,69	745,2	0,206	—4,2	157,7	6,88
						im Mittel	6,93
			ROMgJ·C_4H_9OH + C_4H_9OH.				
0,501	5,7	1,56	745,6	0,178	—6,0	138,7	6,64
0,550	6,1	1,69	746,4	0,192	—4,2	147,5	6,48
						im Mittel	6,56
			ROMgJ·2C_4H_2OH + C_4H_9OH.				
0,501	5,7	1,56	746,8	0,140	—6,0	112,9	5,40
0,550	6,1	1,69	747,6	0,158	—4,2	122,2	5,38
						im Mittel	5,39

Die Mono- und Diverbb. sind in Bzl. löslich; die Triverb. ist eine voluminöse, klebrige M.

Mg	C_3H_7J	tert. C_4H_9OH	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			ROMgJ + C_4H_9OH.				
0,608	5,7	1,86	744,4	0,160	—11,6	131,7	5,20
0,649	6,2	2,04	744,8	1,171	—11,1	138,7	5,14
						im Mittel	5,17
			ROMgJ·C_4H_9OH + C_4H_9OH.				
0,608	5,7	1,86	745,6	0,131	—11,6	109,1	4,33
0,649	6,2	2,09	746,0	0,141	—11,1	116,2	4,50
						im Mittel	4,31
			ROMgJ·2C_4H_9OH + C_4H_9OH.				
0,608	5,7	1,86	746,8	0,125	—11,6	102,6	4,08
0,649	6,2	2,04	747,2	0,134	—11,1	111,4	4,12
						im Mittel	4,10

Die Mono- u. Diverbb. sind in Bzl. löslich; die Triverb. ist eine feste, flockige M.

Mg	C_3H_7J	iso-$C_5H_{11}OH$	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_5H_{11}OH$.				
0,606	6,5	2,22	744,4	0,264	—10,8	207,3	8,21
0,611	6,2	2,24	745,2	0,273	—8,2	211,5	8,31
						im Mittel	8,26
			$ROMgJ \cdot C_5H_{11}OH + C_5H_{11}OH$.				
0,606	6,5	2,22	745,6	0,192	—10,8	153,4	6,11
0,611	6,2	2,24	746,4	0,195	—8,2	154,0	6,05
						im Mittel	6,08
			$ROMgJ \cdot 2C_5H_{11}OH + C_5H_{11}OH$.				
0,606	6,5	2,22	746,8	0,127	—10,8	105,6	4,31
0,611	6,2	2,24	747,6	0,142	—8,2	114,6	4,50
						im Mittel	4,40

Die Monoverb. ist l. in Bzl.; die Diverb. ist ölig; die Triverb. dickflüssig.

Mg	C_3H_7J	Amylen-hydrat	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_5H_{11}OH$.				
0,557	5,9	2,04	744,4	0,163	—7,8	129,1	5,61
0,645	6,1	2,46	745,2	0,188	—6,9	147,0	5,47
						im Mittel	5,54
			$ROMgJ \cdot C_5H_{11}OH + C_5H_{11}OH$.				
0,557	5,9	2,04	745,6	0	—	0	0
0,645	6,1	2,46	746,4	0	—	0	0
						im Mittel	0
			$ROMgJ \cdot 2C_5H_{11}OH + C_5H_{11}OH$.				
0,557	5,9	2,04	746,8	0	—	0	0
0,645	6,1	2,46	747,6	0	—	0	0
						im Mittel	0

Hier ist die B. nur der in Bzl. löslichen *Monoverb.* zu beobachten.

Mg	C_3H_7J	nor-$C_7H_{15}OH$	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_7H_{15}OH$.				
0,557	6,0	2,71	745,2	0,283	—8,2	218,3	9,41
0,592	5,8	2,88	744,4	0,304	—7,5	233,8	9,47
						im Mittel	9,44
			$ROMgJ \cdot C_7H_{15}OH + C_7H_{15}OH$.				
0,557	6,0	2,71	746,4	0,203	—8,2	159,7	6,88
0,592	5,8	2,88	745,6	2,223	—7,5	173,7	7,04
						im Mittel	6,96

Mg	C_3H_7J	nor-$C_7H_{15}OH$	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ \cdot 2C_7H_{15}OH + C_7H_{15}OH$.				
0,557	6,0	2,71	747,6	0,126	—8,2	102,4	4,41
0,592	5,8	2,88	746,8	0,139	—7,5	111,6	4,53
						im Mittel	4,47

Alle drei Komplexe sind in Bzl. löslich.

Mg	C_3H_7J	nor-$C_8H_{17}OH$	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_8H_{17}OH$.				
0,601	5,7	3,25	744,4	0,281	—6,6	215,8	8,67
0,579	5,5	3,14	744,3	0,277	—6,0	212,3	8,80
						im Mittel	8,74
			$ROMgJ \cdot C_8H_{17}OH + C_8H_{17}OH$.				
0,601	5,7	3,25	745,6	0,202	—6,6	157,2	6,32
0,579	5,5	3,14	745,5	0,202	—6,0	156,8	6,50
						im Mittel	6,41
			$ROMgJ \cdot 2C_8H_{17}OH + C_8H_{17}OH$.				
0,601	5,7	3,25	746,8	0,143	—6,6	113,4	4,56
0,579	5,5	3,14	746,7	0,138	—6,0	109,0	4,55
						im Mittel	4,56

Alle drei Komplexe sind in Bzl. löslich.

An der Hand von Diagrammen aus den Bildungswärmen stellt Vf. vergleichende Betrachtungen an. Die Bildungswärme fällt mit Verlängerung des Radikals im A., sowie Veränderung der Struktur; bei sek. Alkoholen ist die Bildungswärme bald kleiner, bald größer als bei primären; bei tertiären Alkoholen ist die Bildungswärme immer kleiner, und mitunter kommt es nur zur B. der Monoverbindung. — Es liegen nach Ansicht des Vfs. hier ähnliche Beziehungen vor, wie bei der Leitfähigkeit homologer SS. und der Esterifizierungsgeschwindigkeit. Vf. schließt sich den theoretischen Ansichten MICHAELS an. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 844—64. 20/7. 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen.* II. *Oxoniumverbindungen der Phenole.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Aus magnesiumorganischen Alkoholaten ließen sich auch mit Phenolen komplexe Verbb. herstellen; bis zur Triverbindung geht die Addition nicht immer, jedenfalls ist keine Bildungswärme zu beobachten. Zum Zweck von vergleichenden Beobachtungen wurden verschiedenartige Phenole und Naphthole angewandt. Im übrigen war die Versuchsordnung die frühere. Die Resultate sind in folgenden Tabellen wiedergegeben:

Mg	C_3H_7J	Phenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_6H_5OH$.				
0,6395	6,2	2,56	750,1	0,182	+2,0	134,0	5,03
0,6308	6,2	2,38	749,0	0,181	+1,8	133,8	5,09
						im Mittel	5,06

Mg	C_3H_7J	Phenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ \cdot C_6H_5OH + C_6H_5OH$.				
0,6395	6,2	2,56	752,9	0,228	+1,7	169,7	6,38
0,6308	6,2	2,38	751,8	0,223	+1,3	166,4	6,37
						im Mittel	6,38
			$ROMgJ \cdot 2C_6H_5OH + C_6H_5OH$.				
0,6395	6,2	2,56	755,8	0,101	+1,4	75,1	2,82
0,6308	6,2	2,38	754,5	0,094	+1,3	69,9	2,66
						im Mittel	2,74

Das Magnesiumjodphenolat ist eine dichte weiße M., alle drei Komplexe sind halbfeste Massen.

Mg	C_3H_7J	o-Kresol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + CH_3 \cdot C_6H_4OH$.				
0,5740	6,3	2,58	749,2	0,152	+3,6	110,5	4,62
0,5530	6,8	2,50	748,1	0,1484	+2,7	108,3	4,70
						im Mittel	4,66
			$ROMgJ \cdot CH_3C_6H_4OH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.				
0,5740	6,3	2,58	752,0	—	—	0	0
0,5530	6,8	2,50	750,8	—	—	0	0
						im Mittel	0
			$ROMgJ \cdot 2CH_3C_6H_4OH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.				
0,5740	6,3	2,58	754,8	—	—	0	0
0,5530	6,8	2,50	753,6	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodphenolat ist eine weiße M., ebenso wie die Monoverb.

Mg	C_3H_7J	m-Kresol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + CH_3 \cdot C_6H_4OH$.				
0,6573	6,2	2,92	749,3	0,190	+5,5	136,8	4,99
0,5752	6,2	2,60	748,6	0,159	+4,4	115,0	4,80
						im Mittel	4,90
			$ROMgJ \cdot CH_3C_6H_4OH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.				
0,6573	6,2	2,92	752,8	0,127	+5,5	89,8	3,24
0,5752	6;2	2,60	751,5	0,103	+3,0	74,8	3,12
						im Mittel	3,18
			$ROMgJ \cdot 2CH_3C_6H_4 \cdot OH + CH_3 \cdot C_6H_4OH$.				
0,6573	6,2	2,92	756,2	0,088	+5,6	60,7	2,22
0,5752	6,2	2,60	757,5	0,084	+3,1	60,1	2,50
						im Mittel	2,36

Das Magnesiumjodphenolat ist eine klebrige M., die Monoverb. ist in Bzl. l., die Di- und Triverbindungen sind krystallinisch.

Mg	C_3H_7J	p-Kresol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + CH_3C_6H_4OH$.				
0,5810	6,2	2,63	750,1	0,204	+5,6	147,6	6,09
0,5871	6,2	2,66	750,1	0,203	+3,2	149,2	6,10
						im Mittel	6,09
			$ROMgJ \cdot CH_3C_6H_4OH + CH_3C_6H_4OH$.				
0,5810	6,2	2,63	752,9	0,114	+3,7	81,9	3,38
0,5871	6,2	2,66	755,5	0,117	+3,2	85,6	3,50
						im Mittel	3,44
			$ROMgJ \cdot 2CH_3C_6H_4OH + CH_3 \cdot C_6H_4OH$.				
0,5810	6,2	2,63	755,7	0,103	+3,7	74,4	3,07
0,5871	6,2	2,66	755,6	0,104	+3,2	75,1	3,07
						im Mittel	3,07

Das Magnesiumjodphenolat ist eine weiße, klebrige M., alle drei Komplexverbb. sind in Bzl. löslich.

Mg	C_3H_7J	Thymol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_{10}H_{13}OH$.				
0,6056	6,2	3,99	750,7	0,136	+1,5	100,9	4,00
0,5645	6,0	3,53	750,5	0,133	+2,6	97,0	4,10
						im Mittel	4,05
			$ROMgJ \cdot C_{10}H_{13}OH + C_{10}H_{13}OH$.				
0,6056	6,2	3,99	753,9	0,056	+1,5	40,4	1,60
0,5645	6,0	3,53	753,7	0,052	+0,3	38,6	1,64
						im Mittel	1,67
			$ROMgJ \cdot 2C_{10}H_{13}OH + C_{10}H_{13}OH$.				
0,6056	6,2	3,99	757,1	0,033	+1,5	23,4	0,93
0,5645	6,0	3,53	756,8	0,033	—	23,3	0,99
						im Mittel	0,96

Das Magnesiumjodphenolat ist kleinkrystallinisch; alle drei Komplexe sind l. in Bzl.

Mg	C_3H_7J	Carvacrol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_{10}H_{13}OH$.				
0,5890	6,2	3,70	748,6	0,150	+0,5	111,8	4,56
0,5673	6,2	3,56	749,8	0,141	—	105,4	4,46
						im Mittel	4,51
			$ROMgJ \cdot C_{10}H_{13}OH + C_{10}H_{13}OH$.				
0,5890	6,2	3,70	751,4	0,062	—	46,6	1,89
0,5673	6,2	3,56	753,2	0,059	—	44,2	1,87
						im Mittel	1,88

Mg	C_3H_7J	Carvacrol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ \cdot 2C_{10}H_{13}OH + C_{10}H_{13}OH$.				
0,5890	6,2	3,70	754,2	0,028	—	21,1	0,86
0,5673	6,2	3,56	755,8	0,028	—	20,8	0,88
						im Mittel	0,87

Das Magnesiumjodphenolat ist fest; alle drei Komplexe sind l. in Bzl.

Mg	C_3H_7J	o-Chlorphenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + ClC_6H_4OH$.				
0,5912	6,2	3,17	750,4	0,052	+3,4	35,3	1,43
0,5895	6,0	3,14	749,0	0,046	+0,6	34,1	1,39
						im Mittel	1,41
			$ROMgJ \cdot ClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5912	6,2	3,17	753,3	0,103	+1,8	76,1	3,08
0,5895	6,0	3,14	751,9	0,100	—	75,2	3,06
						im Mittel	3,07
			$ROMgJ \cdot 2ClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5912	6,2	3,17	756,0	—	—	0	0
0,5895	6,0	3,14	754,7	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodphenolat ist fest, die Komplexe sind auch fest.

Mg	C_3H_7J	m-Chlorphenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + ClC_6H_4OH$.				
0,5976	6,2	5,20	748,9	0,219	+2,8	161,2	6,47
0,5914	6,2	3,17	750,9	0,213	+2,6	157,7	6,39
						im Mittel	6,43
			$ROMgJ \cdot 2ClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5976	6,2	3,20	752,0	0,234	+1,2	174,7	7,02
0,5914	6,2	3,17	754,6	0,236	+3,6	173,7	7,03
						im Mittel	7,02
			$ROMgJ \cdot RClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5976	6,2	3,20	755,1	0,077	+1,6	56,7	2,27
0,5976	6,2	3,17	758,1	0,076	—	57,4	2,33
						im Mittel	2,30

Das Magnesiumjodphenolat und die Komplexe sind feste, weiße Massen.

Mg	C_3H_7J	p-Chlor-phenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + ClC_6H_4OH$.				
0,5932	6,2	3,18	748,9	0,212	+2,4	156,3	6,32
0,5914	6,2	3,17	751,1	0,214	+2,0	158,7	6,44
						im Mittel	6,38
			$ROMgJ \cdot ClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5932	6,2	3,18	752,0	0,246	+1,2	183,5	7,42
0,5914	6,2	3,17	754,7	0,243	+2,0	181,8	7,38
						im Mittel	7,40
			$ROMgJ \cdot 2ClC_6H_4OH + ClC_6H_4OH$.				
0,5932	6,2	3,18	755,1	0,112	+1,8	82,6	3,34
0,5914	6,2	3,17	758,3	0,110	+3,0	80,4	3,26
						im Mittel	3,30

Das Magnesiumjodphenolat ist eine klebrige M., alle drei Komplexe sind krystallinisch.

Mg	C_3H_7J	p-Brom-phenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + BrC_6H_4OH$.				
0,6094	6,2	4,39	749,5	0,204	+3,8	148,9	5,86
0,6151	6,0	4,38	749,9	0,201	+3,0	147,4	5,75
						im Mittel	5,81
			$ROMgJ \cdot BrC_6H_4OH + BrC_6H_4OH$.				
0,6094	6,2	4,39	753,7	0,218	+3,8	160,6	6,32
0,6151	6,0	4,38	754,0	0,218	+3,4	160,7	6,27
						im Mittel	6,29
			$ROMgJ \cdot 2BrC_6H_4OH + BrC_6H_4OH$.				
0,6094	6,2	4,39	757,9	0,111	+5,6	78,7	3,10
0,6151	6,0	4,38	758,0	0,110	+3,4	80,4	3,14
						im Mittel	3,12

Das Magnesiumjodphenolat ist eine zähe M.; die Komplexe sind krystallinisch.

Mg	C_3H_7J	sym.-Tri-chlorphenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	p	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + Cl_3C_6H_2OH$.				
0,6094	6,2	4,92	751,6	0,039	+1,0	28,4	1,12
0,5952	6,2	4,89	750,8	0,038	—	28,3	1,14
						im Mittel	1,13
			$ROMgJ \cdot Cl_3C_6H_2OH + Cl_3C_6H_2OH$.				
0,6094	6,2	4,92	754,4	0,027	—	19,8	0,78
0,5952	6,2	4,89	753,6	0,024	—	18,1	0,73
						im Mittel	0,76
			$ROMgJ \cdot 2ClC_6H_2OH + Cl_3C_6H_2OH$.				
0,6094	6,2	4,92	757,2	—	—	0	0
0,5952	6,2	4,89	756,4	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodphenolat ist eine weiße, voluminöse M., die Komplexe sind ähnlich.

Mg	C_3H_7J	sym.-Tribromphenol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + Br_3C_6H_2OH$.				
0,5905	6,2	8,15	750,0	0,019	—	14,2	0,58
0,6100	6,2	8,17	749,8	0,020	—	15,2	0,60
						im Mittel	0,59
			$ROMgJ \cdot Br_3C_6H_2OH + Br_3C_6H_2OH$.				
0,5905	6,2	8,15	753,1	—	—	0	0
0,6100	6,2	8,17	752,9	—	—	0	0
						im Mittel	0
			$ROMgJ \cdot 2Br_3C_6H_2OH + Br_3C_6H_2OH$.				
0,5905	6,2	8,15	756,2	—	—	0	0
0,6100	6,2	8,17	756,0	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodphenolat und das Komplex sind weiße, voluminöse Massen.

Mg	C_3H_7J	α-Naphthol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_{10}H_7OH$.				
0,5007	6,0	3,00	751,3	0,002	—	1,25	0,06
0,5173	6,2	3,10	750,8	0,002	—	1,71	0,08
						im Mittel	0,07
			$ROMgJ \cdot C_{10}H_7OH + C_{10}H_7OH$.				
0,5007	6,0	3,00	754,4	—	—	0	0
0,5173	6,2	3,10	753,8	—	—	0	0
			$ROMgJ \cdot 2C_{10}H_7OH + C_{10}H_7OH$.				
0,5007	6,0	3,00	757,5	—	—	0	0
0,5173	6,2	3,10	756,8	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodnaphtholat und das Komplex sind gelbe, zähe Massen.

Mg	C_3H_7J	β-Naphthol	W	$t_n - t_o$ $(+\Delta_1 t - \Delta_2 t)$	q	Q Versuch cal.	Q g-Mol. Cal.
			$ROMgJ + C_{10}H_7OH$.				
0,4985	6,0	3,03	751,3	0,099	+0,5	73,8	3,55
0,4982	6,0	3,03	751,3	0,096	+1,0	72,1	3,47
						im Mittel	3,51
			$ROMgJ \cdot C_{10}H_7OH + C_{10}H_7OH$.				
0,4985	6,0	3,03	756,8	0,023	—3,3	20,7	0,99
0,4982	6,0	3,03	756,8	0,022	—1,0	18,0	0,87
						im Mittel	0,93
			$ROMgJ \cdot 2C_{10}H_7OH + C_{10}H_7OH$.				
0,4985	6,0	3,03	760,2	—	—	0	0
0,4982	6,0	3,03	760,2	—	—	0	0
						im Mittel	0

Das Magnesiumjodnaphtholat und die Komplexe sind voluminöse, gelbliche Massen.

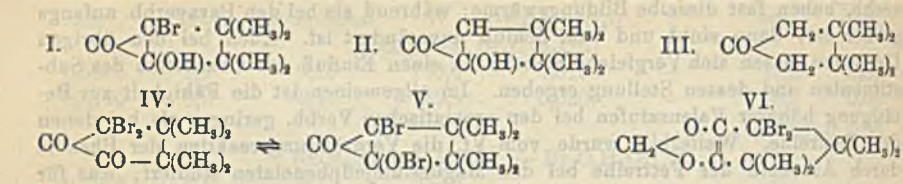
Beim Vergleich der Zahlen ergibt sich, daß die Bildungswärme beim Orthokresol geringer ist, ja, daß es gar nicht zur B. von Triverbb. kommt; die Metaverbb. haben fast dieselbe Bildungswärme; während sie bei den Paraverbb. anfangs größer ist, dann sinkt und zum Schluß unverändert ist. Auch bei den übrigen Derivaten lassen sich Vergleiche ziehen, die einen Einfluß des Charakters des Substituenten und dessen Stellung ergeben. Im allgemeinen ist die Fähigkeit zur Betätigung höherer Valenzstufen bei den aromatischen Verbb. geringer als bei denen der Fettreihe. Weiterhin wurde vom Vf. die Verdrängungsreaktion der Phenole durch Alkohole der Fettreihe bei den Magnesiumjodphenolaten studiert, was für die größere Bildungswärme von Komplexen der Fettreihe spricht. Da die Bildungswärme von Komplexen mit drei Phenolen sich durch Addition der drei Einzelwerte berechnen läßt, und die Bildungswärme des Komplexes mit 3 Mol. Äthylalkohol gleich 29,63 Cal. ist (12,78 + 9,15 + 7,70), läßt sich für alle Fälle die Reaktionswärme beim Verdrängungsprozeß finden, die sich recht gut mit den experimentell gefundenen deckt. Folgende Tabelle gibt die Resultate:

1 Mol. komplexe Verb.	Alkohol	Cal. gef.	Cal. ber.
ROMgJ·3-Phenol	3-Äthylalkohol	15,94	15,45
ROMgJ·3-o-Kresol	„	24,09	24,97
ROMgJ·3-m-Kresol	„	19,95	19,19
ROMgJ·3-p-Kresol	„	18,00	17,03
ROMgJ·3-Thymol	„	23,92	23,00
ROMgJ·3-Carvacrol	„	23,15	22,37
ROMgJ·3-o-Chlorphenol	„	24,97	25,15
ROMgJ·3-m-Chlorphenol	„	12,51	13,88
ROMgJ·3-p-Chlorphenol	„	11,78	12,55
ROMgJ·3-p-Bromphenol	„	13,07	14,41
ROMgJ·3-sym.-Trichlorphenol . . .	„	27,11	27,74
ROMgJ·3-sym.-Tribromphenol . . .	„	28,11	29,04
ROMgJ·3-α-Naphthol	„	29,10	29,56
ROMgJ·3-β-Naphthol	„	25,14	25,19

Ein Vergleich der Bildungswärme von Komplexen mit anderen Alkoholen läßt erwarten, daß nicht alle Alkohole, z. B. die tertiären, die Phenole aus den Komplexen verdrängen würden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 864—80. 20/7. 1913. Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Francis Francis und **Francis George Willson**, *Einige Derivate des Phorons.* Teil I. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1722; C. **1913**. II. 1842.) Phorontetrabromid wird durch Pyridin in ein Dibromphoron, $C(CH_3)_2:CBr\cdot CO\cdot CBr:C(CH_3)_2$, verwandelt, daß eine viel geringere Exaltation der Refraktion u. chemische Aktivität zeigt, als man nach der Formel erwarten sollte. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 geht das Dibromphoron in eine Verb. der Zus. eines Bromoxyphorons über, die man jedoch wegen ihres Verhaltens bei der Reduktion und Oxydation als 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on (I.) ansehen muß. Diese Formel erklärt den Abbau zu α-Keto-β,γ-tetramethylglutarsäure und Tetramethylbernsteinsäure, sowie die Reduktion zu 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on (II.) und 1,1,2,2-Tetramethylcyclopentan-4-on (III.). Durch Br in Eg. wird Verb. I. in eine rote Dibromverb. übergeführt, deren Farbe durch Annahme einer α-Diketogruppe und deren B. nach K. MEYER (LIEBIGS Ann. **380**. 212; C. **1911**. I. 1534) zu erklären ist. Kann daher die Dibromverb. als 5,5-Dibrom-1,1,2,2-tetramethyl-

cyclopentan-3,4-dion (IV.) aufgefaßt werden, so spricht die leichte Rückbildung von I. auch für die Existenz der tautomeren Form V. Bromfreie Derivate von IV. konnten bisher, abgesehen von einem Diacetat, nicht isoliert werden; das einzige Dibromderivat wurde mittels Diazomethan erhalten u. hat vielleicht die Formel VI.



Experimentelles. *Dibromphoron*, $C_9H_{12}OBr_2$, aus Phorontetrabromid und etwas mehr als der gleichen Menge Pyridin bei 24-stdg. Stehen, schwach gelbe Prismen aus Pyridin + W., F. 32°, kann unter stark vermindertem Druck fast unzers. destilliert werden, sll. in organischen Fll., $D.^{37,4}$ 1,552, n_D = 1,53941, n_C = 1,53460; wird an der Luft schnell grün; wird durch Reduktionsmittel kaum, durch Oxydationsmittel nicht angegriffen; reagiert nicht mit Br oder HBr. — *1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on*, $C_9H_{13}O_2Br$ (I.), aus Dibromphoron u. 3 Mol. H_2SO_4 in 24 Stdn., farblose Nadeln aus verd. A., F. 116°, l. in h. W., etwas mit Dampf flüchtig; sehr beständig gegen k., konz. H_2SO_4; ll. in Alkalien, Na_2CO_3; liefert weder Oxim noch Semicarbazon. — *Acetylderivat*, $C_{11}H_{15}O_3Br$, durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid dargestellt, farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 74°. — *Benzoylderivat*, $C_{19}H_{17}O_3Br$, mit Pyridin dargestellt, Krystalle aus verd. A., F. 92°. — *Carbomethoxyderivat*, $C_{11}H_{15}O_4Br$, Krystalle aus verd. A., F. 75—77°. — *α-Keto-β,γ-tetramethylglutarsäure*, $C_9H_{14}O_5 = CO_2H \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus 10 g 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on in wss. KOH und 15 g $KMnO_4$, Krystalle aus Toluol, F. 139°, ll. in W.; zweibasische S.; $Ag_2C_9H_{12}O_5$; liefert mit Diazomethan den *Dimethylester*, $C_{11}H_{18}O_5$, Krystalle aus Bzl. und PAe., F. 93—97°, $Kp._{50}$ 160°. — *α-Oxy-β,γ-tetramethylglutarsäurelacton*, $C_9H_{14}O_4$, aus der Ketosäure in Alkali und Na-Amalgam, Krystalle aus Bzl. und PAe., F. 68°; $AgC_9H_{13}O_4$. — *Tetramethylbernsteinsäure*, aus α-Keto-β,γ-tetramethylglutarsäure in konz. H_2SO_4 bei 80° oder aus 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on und CrO_3.

2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on, $C_9H_{14}O_2$ (II.), aus dem Acetylderivat des 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-ons bei der Reduktion mit Zn-Staub und Eg. und Hydrolyse des öligen Prod. mit verd. Alkali, Krystalle aus W., F. 86°, sauer; *Benzoylderivat*, $C_{16}H_{18}O_3$, Krystalle aus verd. A., F. 69°. — *1,1,2,2-Tetramethylcyclopentan-4-on*, $C_9H_{16}O$ (III.), aus 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on oder aus 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on in alkal. Lsg. und 2%ig. Na-Amalgam, nach Campher riechende Schuppen aus verd. A. und Ä., F. 130°, sublimiert sehr leicht, wl. in W., ll. in organischen Fll. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}ON_3$, Krystalle aus verd. A., F. 223°. — *α,β-Tetramethylglutarsäure*, $C_9H_{16}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus 1,1,2,2-Tetramethylcyclopentan-4-on u. H_2O_2 in alkal. Lsg., Krystalle aus W., F. 131°. — *5,5-Dibrom-1,1,2,2-tetramethylcyclopentan-3,4-dion*, $C_9H_{12}O_2Br_2$ (IV., V.), aus 1-Brom-2,2,3,3-tetramethylbicyclo[0,1,2]pentan-4-ol-5-on in Eg. und 1 Mol. Br, orange Krystalle aus A., F. 182°, unl. in W.; wird durch H_2SO_4, Zn-Staub u. Eg., sd. W., A., Aceton in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt; liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumacetat das *Diacetat* $C_{13}H_{18}O_6$, Krystalle aus verd. Eg., F. 100—102°, das bei Einw. von verd. Alkali einen Sirup gibt, der auch aus der Dibromverb. und Alkali entsteht u. aus dem sich eine kleine Menge krystallisierter Substanz, F. 67° abscheidet. — *Verb.* $C_{10}H_{12}O_2Br_2$ (VI.?), aus 5,5-Dibrom-1,1,2,2-tetramethylcyclopentan-3,4-dion in

Ä. u. Diazomethan, farblose Krystalle aus verd. Eg., F. 190°. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2238—47. Dez. 1913. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Alex. Naumann, *Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 321; C. **1910**. I. 993.) VI. In *Acetonitril.* Nach Verss. von **Adam Schier.** Das wasserfreie Acetonitril (Kp. 81,6°) hat schwachen rein äth. Geruch.

1. Löslichkeiten in Acetonitril. Qualitative Beststs. wurden angestellt mit LiBr, NaJ, NaSCN, KJ, $KMnO_4$, NH_4Br, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ $FeCl_3$, $FeBr_3$, $FeCl_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiJ_3, Cl, Br, J, HCl, HBr, HJ, NH_3, H_2S und SO_2. Von Ammoniumnitrat und Calciumchlorid sind die völlig getrockneten Salze nur wl.; bei Zusatz weniger Tropfen W. teilt sich die Lsg. in eine obere leicht bewegliche Schicht und in eine untere ölige, wiewohl Acetonitril und W. in jedem Verhältnis mischbar sind; eine solche Schichtenbildung tritt sofort ein beim Lösen von nicht völlig trockenem Salz. — Quantitative Beststs.: 1 g Acetonitril löst bei 18°: 0,0161 g Cuprichlorid, 0,2443 g Cupribromid, 0,1333 g Cuprochlorid, 0,0386 g Cuprobromid, 0,0352 g Cuprojodid, 0,1131 g Kaliumrhodanid, 0,0752 g Ammoniumrhodanid, 0,0408 g Kobaltochlorid, 2,9 g Silbernitrat und 0,0958 g Mercuricyanid.

2. Krystallverbb. mit Acetonitril; Solvate. Die Krystallacetonitrilverbb. verwittern meistens sehr schnell. — *Verb.* $CuCl_2 \cdot 2\,CH_3CN$; aus konz. Lsgg. von Cuprichlorid in Acetonitril; hellblaue, sehr hygroskopische Flocken. — $CuCl_2 \cdot CH_3CN$; bildet sich beim Stehen von $CuCl_2$ in einer Atmosphäre von Acetonitril; hellbraune, amorphe M. — $CuBr_2 \cdot CH_3CN$; entsteht bei 0°; dunkelgrüne, rhombische Kryställchen; verwittern unter Schwärzung. — $CuJ_2 \cdot 2\,CH_3CN$; hellgelbe Täfelchen; verwittert schnell. — $CaCl_2 \cdot CH_3CN$; fein krystallinisch; nimmt leicht W. auf. — $Ca(NO_3)_2 \cdot CH_3CN$; krystallinisch. — $ZnCl_2 \cdot 2\,CH_3CN$; weißer, voluminöser Brei; schm. zu einer rotgrün fluorescierenden Fl. — $CoCl_2 \cdot 3\,CH_3CN$; dunkelblaue Krystalle, verwittern leicht, werden rot und zerfließen.

3. Reaktionen in Acetonitril. Es wurde das Verhalten von *Cuprichlorid*, *Cupribromid* (schwarze, graphitartige Blättchen aus Acetonitril), *Cuprochlorid*, *Cuprobromid*, *Cuprojodid*, Kobaltochlorid, Wismuttrichlorid, Zinkchlorid u. Stannochlorid studiert. Die hervorstechendsten Abweichungen von gewohnten Umsetzungen werden besprochen: Die Austreibung durch H_2S von HCl aus Cuprichlorid, von HBr aus Cupribromid und aus Cuprobromid, von HJ aus Cuprojodid kann in der geringen Ionisation auch der Halogenwasserstoffe in Acetonitril ihren Grund haben. Auffälliger sind: Die Nichtausscheidung von CuS durch überschüssigen H_2S in $CuCl_2$- oder $CuBr_2$-Lsg. und die Lsg. von *Cuprisulfid* beim Einleiten von HCl, bezw. HBr; das gleiche Verhalten von *Cuprosulfid* beim Einleiten von HCl, bezw. HBr; das Nichtausfallen des für sich unl. LiCl aus $CuCl_2$ und LiBr-Lsg; die Nichtausfällung von in Acetonitril unl. Kupferrhodaniden aus $CuCl_2$- und KSCN-Lsgg.; die nur teilweise Fällung des unl. Cuprorhodanids und des unl. KCl, bezw. KBr aus Cu_2Cl_2- oder Cu_2Br_2- und KSCN-Lsgg.; das Ausbleiben eines Nd. beim Mischen von Cu_2J_2- und KSCN-Lsgg.; die bedeutende gegenseitige Erhöhung der Löslichkeit dieser Salze, die Auflösung des an sich unl. *Cuprorhodanids* durch NaJ-Zusatz zu einer öligen Fl., welche auf Wasserzusatz Cuprorhodanid ausfallen läßt. — Diese Erscheinungen sind durch mindestens eines der folgenden drei Merkmale gekennzeichnet: 1. Verhinderung der Ausfällung an sich unl. Verbb.; 2. gegenseitige Erhöhung der Löslichkeit; 3. Auskrystallisation komplexer Verbb.; Bestehen komplexer Verbb. in und mit Acetonitril von verwickelterer Zus. als diejenige der oben beschriebenen Solvate und der Ammoniakverbb. der Salze; es wurde z. B.

eine Verb. $Cu_2J_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6CH_3CN$ erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 247—56. 24/1. [9/1.] Gießen.) BLOCH.

Alfred Eckert und **Ottokar Halla**, *Über schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure.* Schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure werden leicht erhalten, da sich das Bromatom der α-Bromstearinsäure durch Erhitzen mit alkoh. NaSH-Lsg. durch die Gruppe SH ersetzen läßt. Die *Mercaptanostearinsäure*, $C_{16}H_{33} \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$, bildet perlmutterglänzende, schwach mercaptanartig riechende Blättchen (aus Eg. oder PAe.) vom F. 74°, ihr K-Salz in A. swl. Nädelchen. Durch Oxydation der Mercaptanostearinsäure mit alkoh. Jodlsg. bildet sich die *Disulfidstearinsäure*, $HO_2C \cdot C_{16}H_{33}CH \cdot S \cdot S \cdot C_{16}H_{33}CH \cdot CO_2H$; ll. geruchlose Blättchen (aus PAe.); F. 70—71°. — K-Salz; mkr. Schüppchen (aus A.); wl. in W. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1811 bis 1814. Dez. [10/7.*] 1913. Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.) BLOCH.

Alfred Eckert und **Ottokar Halla**, *Zur Kenntnis der isomeren Ölsäuren.* Durch Addition von HJ an 2,3-Ölsäure wurde *β-Jodstearinsäure*, $C_{15}H_{31} \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten, aus dieser mit alkoh. KOH neben geringen Mengen 2,3-Ölsäure die neue *3,4-Ölsäure*, welche durch die gleiche Reaktionsfolge in *4,5-Ölsäure* überführbar ist. Die Ausbeuten an diesen ungesättigten SS. sind nicht gut, da ein großer Teil des Halogens unter B. der entsprechenden Oxysäure durch OH ersetzt wird. Die Abspaltung des HJ und die Reinigung der entstandenen Prodd. gelingt besser mit alkoh. KOH als mit Dimethylanilin; die Trennung der ungesättigten SS. von den gleichzeitig entstandenen Oxysäuren läßt sich durch fraktionierte Extraktion der Gemische mit niedrig sd. PAe. erreichen, in welchem die ersteren bedeutend leichter l. sind als die letzteren. Die Konstitution der ungesättigten SS. wurde durch Oxydation derselben mit $KMnO_4$ festgestellt. — Bei Best. der Jodzahl nach HÜBL ergab sich, daß die *2,3-Ölsäure* 9,04%, die *3,4-Ölsäure* 16,27%, die *4,5-Ölsäure* 26,96% J addiert; eine Doppelbindung würde theoretisch 89,4% J addieren, entsprechend der JZ. der natürlichen Ölsäure.

Experimenteller Teil. *β-Jodstearinsäure* entsteht aus 2,3-Ölsäure in wenig Eg. mit $1^1/_2$ Mol. konz. wss. HJ auf dem Wasserbad (1 Stde.); weiße, lichtbeständige Nadeln (aus Eg. und etwas SO_2); F. 60—61°, ll. in A., Chlf., Bzl., etwas schwerer in Ä. und PAe. — Gibt bei $^1/_4$-stdg. Kochen mit CH_3OH u. etwas H_2SO_4 den *Methylester*, weiße Nadeln, F. 44°, ll. in CH_3OH. — *3,4-Ölsäure*, $C_{14}H_{29} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wird neben β-Oxystearinsäure (Krystalle aus Chlf., F. 89°) durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g β-Jodstearinsäure mit 5 g KOH in 10 g A. auf dem Wasserbad erhalten; weiße, perlmutterglänzende Schüppchen (aus Eg.), F. 56—57°, sll. in den meisten organischen Mitteln. K-Salz, weißes, krystallinisches Pulver (aus A.), zll. in A., wl. in k. W. — *3,4-Ölsäuremethylester*, aus der S. mit $CH_3OH + H_2SO_4$ auf dem Wasserbad; seideglänzende Schuppen, F. 36°, sll. in CH_3OH u. PAe. — Mit 4 At. Br liefert die 3,4-Ölsäure in PAe. die *3,4-Dibromstearinsäure*, $C_{14}H_{29} \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; weiße Blättchen (aus Lg.), F. 67°, ll. in A., etwas schwerer in PAe. — Die Oxydation der 3,4-Ölsäure erfolgt am besten in der ca. $^1/_2$%igen alkal. Lsg. des K-Salzes mit überschüss. 4%ig. Permanganatlsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die entstandene *Pentadecylsäure*, $C_{14}H_{29}CO_2H$, hat F. 51,5° (aus Eg.). Li-Salz der Pentadecylsäure, feine, weiße Nädelchen, F. 225—230°, zwl. in 50%ig. A. — *Methylester*, aus der S. über das Chlorid, F. 10°.

γ-Jodstearinsäure, $C_{14}H_{29}CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wird aus 3,4-Ölsäure in derselben Weise wie β-Jodstearinsäure erhalten; weiße, luftbeständige Nadeln (aus Eg.), F. 58,5°. Die Reinigung ist schwierig und gelingt am besten durch Darst. des in 50%ig. A. wl. Li-Salzes; zur Neutralisation der S. darf aber nur die eben notwendige Menge LiOH angewandt werden, da schon schwaches Erwärmen mit

einem geringen Alkaliüberschuß Jodabspaltung bewirkt. Zur Darst. der *4,5-Ölsäure* $C_{18}H_{37}\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus γ-Jodstearinsäure verfährt man wie bei der 3,4-Ölsäure; die Ausbeuten an reiner S. sind hier bedeutend kleiner, da außerdem noch ziemlich große Mengen 3,4-Ölsäure, ferner γ-Oxy- u. auch γ-Äthoxystearinsäure entstehen. 4,5-Ölsäure bildet weiße Schuppen, F. 52—53°, äußerst ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *4,5-Dibromstearinsäure*, $C_{18}O_{27}\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus 4,5-Ölsäure mit 4 At. Br in PAe.; weiße, am Licht gelblich werdende Blättchen, F. 62°. — Oxydation der 4,5-Ölsäure nach obiger Methode ergibt *Myristinsäure*, F. 52,5°. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1815—24. 1/12. [10/7.*] 1913. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Thomas Stewart Patterson und **William Collins Forsyth**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen.* Teil XIX. *Die Rotation einiger Milchsäurederivate.* (Teil XVIII: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1833; C. **1913**. I. 235.) l-Milchsäure wurde mittels des Morphin- oder des Zinkammoniumsalzes isoliert; die Drehung des letzteren wird durch NH_3 erheblich erhöht. — *l-Milchsäuremethylester*, Kp.$_{13}$ 40°, Kp.$_{16}$ 48°; D.$^{-75,0}$ 1,2042, D.^{16,7} 1,0971, D.^{125,0} 0,9725; $[\alpha]_D^{-75} = +5,479°$, $[\alpha]_D^{16,7} = +8,10°$, $[\alpha]_D^{125,0} = +11,13°$; $[\alpha]_D^{16,0} = +9,854°$, $[\alpha]_D^{18,9} = +9,947°$, $[\alpha]_D^{36,2} = +9,902°$, $[\alpha]_D^{141,0} = +10,95°$ (p = 9,877 in Nitrobenzol); $[\alpha]_D^{-7,8} = -7,66°$, $[\alpha]_D^{17,6} = -4,73$, $[\alpha]_D^{69,8} = -0,083°$, $[\alpha]_D^{120} = +3,74°$ (p = 9,937 in Tetrachloräthan). — *l-α-Acetoxypropionsäuremethylester*, aus l-Milchsäuremethylester beim Kochen mit Acetylchlorid, Kp. 171—172°, Kp.$_{13}$ 68 bis 70°; D.$^{-7,4}$ 1,1199, D.^{19,8} 1,0885, D.^{141,0} 0,9500; $[\alpha]_D^{-7,4} = +54,26°$, $[\alpha]_D^{19,8} = +54,28°$, $[\alpha]_D^{63,2} = +54,03°$, $[\alpha]_D^{141,0} = +54,08°$; $[\alpha]_D^{0,3} = +59,78°$, $[\alpha]_D^{141,0} = +50,88°$ (p = 10,14 in Nitrobenzol); $[\alpha]_D^{17,6} = +47,56°$, $[\alpha]_D^{76,4} = +47,17°$, $[\alpha]_D^{139,8} = +47,80°$ (p = 10,035 in Tetrachloräthan). — *l-α-Methoxypropionsäuremethylester*, Kp.$_{760}$ 130—131°, Kp.$_{18}$ 40°, D.$^{-16,6}$ 1,0361, D.^{16,4} 0,9986, D.^{130,0} 0,8685; $[\alpha]_D^{-16,6} = +103,3°$, $[\alpha]_D^{16,4} = +97,16°$, $[\alpha]_D^{130,0} = +84,16°$; $[\alpha]_D^{16,6} = +88,82°$, $[\alpha]_D^{119} = +76,40°$ (p = 9,802 in Nitrobenzol); $[\alpha]_D^{16,7} = +73,69°$, $[\alpha]_D^{119,0} = +68,21°$ (p = 10,0616 in Tetrachloräthan). — Die erhaltenen Resultate zeigen den großen Einfluß der Acetoxy- u. Methoxygruppe auf die Drehung; sie sind bei dem geringen Einfluß der Temp. nicht sehr charakteristisch, befinden sich aber doch in Übereinstimmung mit den kürzlich (Journ. Chem. Soc. London **103**. 145; C. **1913**. I. 1948) entwickelten Anschauungen. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2263—71. Dez. 1913. Glasgow. Univ. Organ.-chem. Abt.) FRANZ.

E. Fourneau und **M. Tiffeneau**, *Einwirkung des Dimethylamins auf die beiden Chloroxyisobuttersäuren und ihre Derivate.* (Forts. von S. 27.) Wie Vff. l. c. gezeigt haben, gehen die beiden sich vom Styrol ableitenden Jodhydrine unter der Einw. von Dimethylamin in denselben Aminoalkohol, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2N(CH_3)_2$, über. In der Absicht, diese Verss. auf Oxyhalogenderivate auszudehnen, deren OH-Gruppe in dem einen, bezw. Chloratom in dem anderen Falle tertiärer Natur ist, haben Vff. zur Darst. derartiger Körper zuerst versucht, das Methoäthenylbenzol der l. c. beim Styrol befolgten Rk. zu unterwerfen, jedoch isomerisieren die verd. SS. das Methovinylbenzoloxyd sehr rasch zu Hydratropaaldehyd. Auch die HENRYsche Methode, welche darin besteht, ein Chlorhydrin mit Kaliumacetat zu behandeln, das resultierende Glykolmonoacetat der Einw. von Thionylchlorid zu unterwerfen, und das entstehende Acetochlorhydrin durch vorsichtige Verseifung in das isomere Chlorhydrin überzuführen, ist der Verallgemeinerung nicht fähig. Dagegen gelang die letztere Rk. bei den Chloroxyisobuttersäureestern. Die so erhaltenen isomeren Chloroxyisobuttersäuren, $CH_2Cl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot COOH$ u. $CH_2OH\cdot CHCl\cdot(CH_3)\cdot COOH$, lieferten bei Einw. von Dimethylamin das gleiche Reaktionsprod. $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot$

$C(OH)(CH_3)\cdot COOR$. Der Ester $CH_2OH\cdot CCl(CH_3)\cdot COOR$ muß also bei der Einw. des Dimethylamins intermediär ein Äthylenoxyd gebildet haben. — Bei einem Vergleich der Oxychlorisobuttersäureester und ihrer Acidylderivate in bezug auf Reaktionsfähigkeit konnte festgestellt werden, daß bei den letzteren zuerst die esterifizierte Alkoholgruppe durch das Amin verseift wird, u. die B. eines Säureamids derjenigen der Aminosäure vorausgeht.

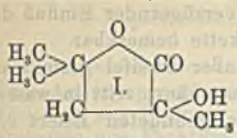
Experimenteller Teil. *Acetyldioxyisobuttersäureäthylester*, durch 6stündiges Erhitzen von α-Chloroxyisobuttersäureester u. geschmolzenem Na-Acetat auf 190 bis 200°, Fl., Kp. 226—229°, $D.^0_4$ 1,135. — *Acetyldioxyisobuttersäurepropylester*, $Kp._{770}$ 244—245°, $D.^0_4$ 1,1001. — *Valeryldioxyisobuttersäurepropylester*, Fl. von schwachem Geruch, Kp. 272°. — *Benzoyldioxyisobuttersäureäthylester*, Krystalle aus PAe., F. 38°, $Kp._{18}$ 175—176°, l. in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen k. PAe. — *Benzoyldioxyisobuttersäurepropylester*, $Kp._{20}$ 205—208°, ist bei gewöhnlicher Temp. fl., $D.^0_4$ 1,1457. — *Salicyldioxyisobuttersäureäthylester*, rechtwinklige Prismen, F. 52°, $Kp._{16}$ 197°, wl. in W., wird durch verd. k. Sodalsg. langsam zers. — *Salicyldioxyisobuttersäurepropylester*, $Kp._{17}$ 200°, ist bei gewöhnlicher Temp. fl.

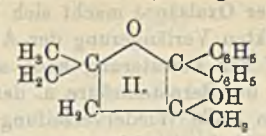
α-Acetoxy-β-chlorisobuttersäurepropylester, $CH_3\cdot COOCH_2\cdot CCl(CH_3)\cdot COOC_3H_7$, aus Acetyldioxyisobuttersäurepropylester und Thionylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 0°, $Kp._{50}$ 147—150°. — *α-Acetoxy-β-chlorisobuttersäureäthylester*, $Kp._{23}$ 147°, $Kp._{760}$ 216—217°, $D.^0_4$ 1,1686. — *α-Benzoyloxy-β-chlorisobuttersäurepropylester*, dickliche Fl., Kp. 198—200°. — *α-Oxy-β-chlorisobuttersäure*, $CH_2OH\cdot CCl(CH_3)\cdot COOH$, aus einem der vorhergehenden Ester und der 5fachen Menge sd., 10%ig. HCl, rechtwinklige, regelmäßige, hygroskopische Prismen aus Bzl. + PAe., F. 77°, l. in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe. Die isomere *α-Chlor-β-oxyisobuttersäure*, $CH_2Cl\cdot C(OH)(CH_3)\cdot COOH$, krystallisiert aus sd. Bzl. in langen, nicht hygroskopischen Nadeln, F. 110°, swl. in k. Bzl. — *α-Oxy-β-chlorisobuttersäureäthylester*, Kp. 201—202°, unterscheidet sich von seinem Isomeren durch seine große Löslichkeit in W. u. seinen weit schwächeren Geruch.

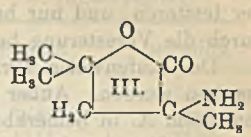
α-Oxy-β-chlorisobuttersäureäthylester liefert bei 10stündigem Erhitzen mit 3 Mol. Dimethylamin in Benzollsg. auf 100° den Dimethylaminoester, $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, farblose, schwach nach Lake riechende Fl., Kp. 192—194°, wird durch k. W. langsam, durch sd. W. rasch zur freien Dimethylaminosäure, sehr süß schmeckende Rhomboeder aus A. + Aceton, F. 173—174°, l. in W. und A., swl. in Aceton, verseift. — Chlorhydrat des *Dimethylaminobenzoyloxyisobuttersäureäthylesters*, aus dem vorhergehenden Ester und Benzoylchlorid in Benzollsg., prismatische, hygroskopische Nadeln aus Aceton, F. 140—141°, ll. in A., zl. in Aceton. Pikrat des Benzoylderivates, Blättchen, F. 127°. Diese Derivate sind identisch mit den von FOURNEAU (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 236; C. **1909**. I. 1318) beschriebenen. — Aus α-Acetoxy-β-chlorisobuttersäureäthylester u. Dimethylamin erhält man bei 100° nach Verseifung des Reaktionsprod. mit W. dieselbe Dimethylaminosäure vom F. 173° neben einer geringen Menge von *α-Acetoxy-β-dimethylaminoisobuttersäure* (?), F. 130°, fast unl. in A. — Mit dem α-Benzoyloxy-β-chlorisobuttersäurepropylester ist das Endresultat dasselbe, nur bedarf es hier einer Temp. von 125—130°, um das Dimethylamin in Rk. zu bringen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 19—26. 5/1. Inst. PASTEUR. Lab. f. therap. Chem.)
DÜSTERBEHN.

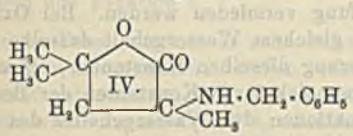
Moritz Kohn, *Umsetzungen von Lactonen.* Das *Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure* = I. (vgl. KOHN, BUM, Monatshefte f. Chemie **30**. 729; C. **1910**. I. 654) gibt mit CH_3MgJ das zu erwartende *2,4,5-Trimethylhexan-2,4,5-triol*, während mit C_6H_5MgBr nicht das entsprechende Triol, sondern in guter Ausbeute ein krystallisiertes Anhydrisierungsprod. desselben, vielleicht das Tetrahydrofuranderivat II., erhalten wird. — Das *Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2-amino-4-*

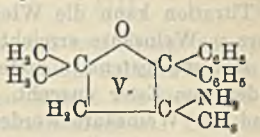
ol-1-säure (III.) liefert mit Benzylchlorid die Benzylverb. IV., mit CH_3MgJ das *4-Amino-2,4,5-trimethylhexan-2,5-diol*, mit C_6H_5MgBr einen Sirup, der mit mäßig konz. H_2SO_4 in ein Anhydrisierungsprod. des erwarteten 5,5-Diphenyl-2,4-dimethylpentan-4-amino-2,5-diols, vielleicht Verb. V., übergeht.











Mit **H. Holzinger**: *2,4,5-Trimethylhexan-2,4,5-triol*, $C_9H_{20}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus 3 Mol. CH_3MgJ in Ä. mit 1 Mol. 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säurelacton; Kp. 252° (unkorr.), $Kp._{18}$ 147°, $Kp._{11}$ 141°. Ist identisch mit dem von BOUVEAULT und LOCQUIN (Ann. Chim. et Phys. [8] **21**. 407; C. **1911**. I. 126) aus Aceton mit Magnesiumamalgam unter anderem erhaltenen Triol. — Bei 5-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Monoacetat eines Anhydrids des Triols*, $C_{11}H_{20}O_3$; leicht bewegliche, esterartig riechende Fl., dest. unzers. bei 198° (unkorr.), $Kp._{17}$ 90°. — *Anhydrid des 5,5-Diphenyl-2,4-dimethylpentan-2,4,5-triols*, $C_{19}H_{22}O_2$ (= II.?), aus dem Oxylacton und 3 Mol. C_6H_5MgBr in Ä.; weiße Krystalle (aus Lg.), F. 113°, $Kp._{12}$ 205°, wl. in Lg. Addiert kein Br.

Das Lacton der 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure (III.) gibt mit 1 Mol. Chloressigsäure in Ä. das *Chloracetat*, $C_7H_{13}O_2N\cdot C_2H_3O_2Cl$; weiße Blätter (aus sd. A.), F. 167—170°. — *Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2-benzylamino-4-ol-1-säure* = IV., aus III. beim Erhitzen mit 1 Mol. Benzylchlorid, l. in Ä. Pikrat, $C_{14}H_{19}O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3$, mkr. Nadeln, F. 184°. — *Nitrosoverb.* des Benzylaminolactons, $C_{14}H_{18}O_3N_2$, aus der salzsauren Lsg. mit KNO_2; dünne Nädelchen (aus Ä.), F. 92—94°, zll. in Ä., l. in Bzl., durch PAe. fällbar. — *4-Amino-2,4,5-trimethyl-2,5-hexandiol*, $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säurelacton mit CH_3MgJ in Ä.; warzenförmige Krystallaggregate (aus sd. Lg.), F. 64—65°, $Kp._{30}$ 157—160°. — Gibt mit Chloressigsäure das *Chloracetat*, $C_9H_{21}O_2N\cdot C_2H_3O_2Cl$, krystallinisch (aus A. mit Ä.), F. 142—144°, sll. in A. — Mit C_6H_5MgBr reagiert das Aminolacton wie das Oxylacton; der entstandene zähe Sirup gibt beim Erhitzen mit 45%ig. H_2SO_4 bis zur beginnenden Verfärbung das *Anhydrid des 5,5-Diphenyl-2,4-dimethylpentan-4-amino-2,5-diols*, $C_{19}H_{23}ON$ (= V.?), weiße Nadeln (aus 80%ig. A.), F. 108°, rein in verd. SS. klar l. — Das *Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säure* gibt mit überschüss. Chloressigsäure in wenig A. das Salz $C_{13}H_{18}ON_2\cdot 2C_2H_3O_2Cl$; wasserhelle Tafeln (aus Bzl. u. etwas CH_3OH), F. unscharf 131—133°. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1729—40. 1/12. [5/6.*] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

Anton Kailan, *Über die Veresterung zweibasischer Säuren durch alkoholische Salzsäure.* Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Glutarsäure*, *Äpfelsäure und Weinsäure* sowohl in absolutem als auch in wasserhaltigem A. bei 25° gemessen und ein wenigstens angenähert gleich starker Wassereinfluß beobachtet, der aber im allgemeinen etwas schwächer ist als bei den einbasischen SS. Das Absinken der monomolekularen Konstanten

läßt sich bei den symmetrischen der oben angeführten SS. mit Ausnahme der Oxalsäure durch den Wassereinfluß erklären. Es ist somit bei gleicher Äquivalentkonzentration die Geschwindigkeit der Veresterung der symmetrischen zweibasischen S. zur Estersäure angenähert ebenso groß wie die der B. des Neutralesters aus der letzteren, und nur bei der Oxalsäure macht sich ein verzögernder Einfluß der durch die Veresterung bewirkten Verlängerung der Atomkette bemerkbar.

Der stufenweise Verlauf der Veresterung kann als außer Zweifel gestellt angesehen werden. Außer bei der Bernsteinsäure u. der Glutarsäure tritt in wasserreicherem A. in bemerkbarem Maße Wiederverseifung des gebildeten Esters ein. Bei der Titration kann die Wiederverseifung vermieden werden. Bei Oxalsäure, Äpfelsäure u. Weinsäure erreicht man bei gleichem Wassergehalt dasselbe Gleichgewicht oder wenigstens in erster Annäherung dieselben Konstanten, ob man von der S. oder vom Ester ausgeht. Die monomolekularen Konstanten der Bernsteinsäure und der Weinsäure werden als Funktionen des Wassergehaltes des A. und der Salzsäurekonzentration dargestellt. Schließlich werden noch die gefundenen Veresterungsgeschwindigkeiten untereinander und mit früheren Werten verglichen und die Wrkgn. der hier in Betracht kommenden Substituenten auf dieselben besprochen. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 706—62. 9/12. [22/7.] 1913.) LEIMBACH.

W. Stortenbeker, *Über einige Doppeloxalate des Aluminiums.* Mischungen von $3(Na \cdot NH_4)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 7H_2O$ und von $3(Na \cdot Rb)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 5H_2O$. Die vom Vf. dargestellten Krystalle von $3(Na \cdot NH_4)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 7H_2O$ entsprachen nicht ganz den Angaben WYROUBOFFS (Bull. Soc. franç. Minéral. **23**. 65); sie sind monoklin: 0,535 : 1 : 0,186; $D.^{16}$ 1,749; n_D = 1,47 bis 1,50. — Die ersten Fraktionen eines äquimolekularen Gemisches der beiden Salze lieferten Krystalle, die sich ganz wie das Rb-Salz verhielten; die nächsten Fraktionen näherten sich mehr der NH_4-Verbindung. Ein kontinuierlicher Übergang wurde nicht beobachtet. — Die Unters. der Mischung: $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 9(?)H_2O$ und $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 6H_2O$ (experimentelle Einzelheiten im Original) ergab folgendes: Die beiden Salze bilden Mischkrystalle und zwei Doppelverbb., von denen die eine von Mischkrystallen begleitet ist. Es ist erstaunlich, daß die im allgemeinen nicht isomorphen Na- und NH_4-Salze krystallisierte Gemische bilden; daß sie sich gegenseitig verbinden, ist noch merkwürdiger. Es folgt also aus der Unters., daß die gleichzeitige Existenz von Mischkrystallen und chemischen Verbb. der gleichen Körper wohl möglich ist. Diese Verbb. können von Mischkrystallen von der gleichen Form begleitet sein. Die Deutung der letzteren als Gemische der Verb. mit dem einfachen Salz, die in der gleichen Form krystallisieren und den gleichen Hydratationsgrad besitzen, hat den größten Wahrscheinlichkeitsgrad. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 226—43. [Juni 1913.] Haag.) SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und **Arthur Weil**, *Über die Identifizierung der aus Proteinen der Nervensubstanz gewonnenen Aminosäure von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$.* II. Mitteilung. In der I. Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 39; C. **1913**. I. 1868) haben die Vff. eine isolierte Aminosäure der Formel $C_6H_{13}NO_2$ als identisch mit *d-α-Aminocapronsäure* angesprochen. Die Annahme hat sich im Laufe weiterer Unterss. als richtig erwiesen, und zwar aus folgenden Gründen: *Synthetische d-α-Amino-n-capronsäure* zeigt in W. $[\alpha]_D^{20}$ = +4,5°, in salzsaurer Lsg. = +21°. Die isolierte Säure aus Nervensubstanz ergab bei 5 verschiedenen Fraktionen in W. Werte für $[\alpha]_D^{20}$ = —3,87 bis +2,56°, in salzsaurer Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = +9,62 bis +22,51°. Sämtliche Fraktionen ergaben 10,57—10,78% N. Den exaktesten Beweis gab der Vergleich der *β-Naphthalinsulfoverbindung* mit synthetischer *β-Naphthalinsulfo-d-n-α-aminocapronsäure*, $C_{16}H_{19}NO_4S$. Beide sind ll. in absol. A.

und Ä., in 100 Tln. sd. 20%ig. A., fast unl. in W. Nachstehende Tabelle gibt einen Vergleich der FF. und der Werte für $[\alpha]_D^{20}$:

β-Naphthalinsulfo-	$[\alpha]_D^{20}$	F. (unkorrigiert)	
		erreicht	schmilzt
-d-n-α-Aminocapronsäure	—22,54°	146°	149°
-Norleucin aus Fraktion 4. . . .	—26,87°	144°	146°
-Norleucin aus Fraktion 5. . . .	—19,61°	111°	119°

Neuere Verss. machen es sehr wahrscheinlich, daß *α-Aminonormalcapronsäure* auch noch in anderen Eiweißstoffen vorkommt. — In einer Anmerkung machen die Vff. darauf aufmerksam, daß die aus einer ganzen Anzahl von Proteinen isolierte Aminosäure der Formel $C_4H_9NO_2$ offenbar *α-Aminobuttersäure* ist. Die Behauptung FOREMANNS (Biochem. Ztschr. **56**. 1; C. **1913**. II. 1882) über das Vorkommen von *α-Aminoisobuttersäure* in der Prolinfraktion der Hydrolysierungsprodd. von Casein bedarf noch des Beweises. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 272—75. 18/11. [18/10.] 1913. Halle a. S. Physiol. Inst. der Univ.) GRIMME.

Franz Fischer und **Oskar Prziza**, *Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.* (Vgl. F. FISCHER, PRIESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 698; C. **1913**. I. 1324.) Nach COEHN, JAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2836) erhält man beim Einleiten von CO_2 in eine gesättigte K_2SO_4-Lsg. an amalgamierten Cu-Kathoden Formiat mit 50% Stromausbeute, an amalgamiertem Zn mit fast 100%. Doch waren die Resultate nicht genügend reproduzierbar. Andere Metalle, auch Pb, erwiesen sich als unbrauchbar. — Eine Wiederholung dieser Versuche ergab, daß man eine *Kathode* von höchster Wirksamkeit erhält, wenn man das amalgamierte *Zink* spiegelblank poliert. Da solche Elektroden aber leicht brüchig werden, verwendet man für Dauerverss. zweckmäßig stark verzinkte und nachher amalgamierte Kupferbleche. Sorgfältig gereinigte *Blei*elektroden (TAFEL) übertreffen (im Gegensatz zu dem Befunde von COEHN, JAHN) das Zn noch an Wirksamkeit, doch muß man in der Tonzelle statt der Pt- eine Pb-Anode anwenden. Die Verss. waren leicht reproduzierbar.

Für die Versuche unter Druck benutzte man die l. c. beschriebene Stahlbombe; als Elektrolyt diente gesättigte K_2SO_4-Lsg.; während der Elektrolyse wurde im Kathodenraum gerührt. Um die Resultate nicht durch die Fortwanderung des Ameisensäureanions in den Anodenraum zu verwischen, wurde der Vers. jeweils nach 10 Min. abgebrochen. Die Ameisensäure bestimmte man in der üblichen Weise titrimetrisch. Als Vorteil des Arbeitens unter Druck ergab sich, daß ohne Verzicht auf die nahezu 100%ig. Stromausbeute, die Stromdichte, also die Leistungsfähigkeit der Zelle, dem Druck der CO_2 annähernd proportional erhöht werden kann. Bei Verwendung verzinkter und amalgamierter Cu-Elektroden erhielt man dieselbe Stromausbeute von ca. 96,5% bei 1 Atm. Druck und 0,85 Amp./qdm., sowie bei 20 Atm. Druck und 14,9 Amp./qdm. Elektroden aus Cu liefern bei gewöhnlichem Druck minimale Ausbeuten, die sich aber mit steigendem Druck erhöhen; bei einer Stromdichte $D.^{100}$ = 4,25 Amp. ergibt sich für 10 Atm. eine Stromausbeute von 61,4, für 50 Atm. eine solche von 86,4%. — Als höchste Formiatkonzentration erhielt man 17,6 g *Kaliumformiat* in 100 ccm. Dabei betrug die mittlere Stromausbeute 49% bei einer Stromdichte von 6 Amp./qdm und einem CO_2-Druck von ca. 50 Atm. — Analoge Ergebnisse zeigen Na- und Li-Sulfatlsgg.; bei sehr starker Verd. nimmt die Ausbeute ab; minimal sind die Ausbeuten beim Arbeiten in saurer Lsg. — *Kohlenoxyd* wurde unter Druck in alkal., neutralen u.

sauren Elektrolyten gelöst u. unter Verwendung des verschiedenen Kathodenmateriales zu reduzieren versucht, jedoch ohne Erfolg. In alkal. Lsg. bildet sich Formiat nach: $KOH + CO = KCO_2H$. Dagegen entstanden an Bleielektroden nachweisbare Mengen *Methylalkohol*. — Bei Atmosphärendruck ließ man ca. 40 ccm CO im Kreislauf 40 Stdn. lang durch die Kathodenflüssigkeit strömen. Die B. von Methan war nicht nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 256—60. 24/1. [2/1.] Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Emil Alphonse Werner, *Mechanismus der Zersetzung des Harnstoffs und Biurets durch Hitze und der Bildung des Ammelids*. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1010; C. **1913**. II. 1133.) Beim Erhitzen von *Harnstoff* entstehen neben flüchtigen Prodd., wie NH_3, HCNO und NH_4OCN (Sublimat), Biuret, Cyanursäure und Ammelid; langsames Erhitzen auf ca. 180° begünstigt die B. von *Biuret*, das im wss. Extrakt mittels Cu-Lsg. und Alkali colorimetrisch bestimmt wird, während schnelles Erhitzen die Polymerisation der *Cyansäure* begünstigt, was die Biuretbildung schädigt. Biuret wird dicht oberhalb F. zu Harnstoff u. Cyansäure zers.; bei dieser Temp. zerfällt der Harnstoff aber schnell in NH_3 und HCNO, die sich schnell polymerisiert. Immerhin läßt sich nach kurzem Erhitzen des Biurets und schnellem Abkühlen Harnstoff in ca. 30% Ausbeute isolieren. Bei der Zers. von trockenem Biuret beobachtet man auch das Auftreten von etwas Wasserdampf, der als Nebenprod. von *Ammelid* bei dessen B. aus Biuret und Cyansäure entsteht. Aus Cyanursäure und NH_3 entsteht kein Ammelid; denn einmal erhält man aus Cyanursäure im NH_3-Strome bei 160—180° kein Ammelid, u. zweitens müßte man bei der Zers. des Biurets um so mehr Ammelid erhalten, je mehr Cyanursäure entsteht. Letzteres ist aber nicht der Fall; die Ausbeute an Ammelid bleibt vielmehr klein, da es sich anscheinend gerade bei der Temp. besonders gut bildet, bei welcher Biuret schnell zers., und Cyansäure schnell polymerisiert wird. — Die B. des Ammelids, $C_3H_4O_2N_4$, das HANTZSCH und HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1013; C. **1905**. I. 1093) für *Tricyancarbamid* gehalten haben, erkennt man leicht an der beginnenden Trübung der Schmelzen; es läßt sich leicht mit w. W. von den anderen Prodd. befreien; durch 15%ig. HCl wird es bei 140—150° in 2 Stdn. in NH_3 und Cyanursäure gespalten. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2275 bis 2282. Dez. 1913. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Bror Holmberg, *Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren*. (II. Mitteilung.) (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] **87**. 456; C. **1913**. II. 240.) Vf. zeigt durch eine Reihe von Verss., deren Einzelheiten sich im Referat nicht kurz wiedergeben lassen, daß die *Äpfellactonsäure*, $\overline{O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH}\cdot COOH$, durch monomolekulare Bromidabspaltung aus der Brombernsteinsäure in neutraler Lsg. entsteht. Die Rk. ist umkehrbar, aber während die Lactonbildung hauptsächlich in neutraler Lsg. schnell vor sich geht, ist die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorganges vorzugsweise in saurer Lsg. beträchtlich. Auch Chlor- u. Jodbernsteinsäure verhalten sich qualitativ gleich, nicht aber die Bromsuccin-β-amidsäure und offenbar auch nicht die neutralen Ester der Brombernsteinsäure, welche keine freie Carboxylgruppe in β-Stellung zum Bromatom enthalten. Die *Äpfellactonsäure* konnte bisher nicht isoliert werden. In neutraler, wss. Lsg. ist sie ziemlich beständig, aber in saurer u. noch schneller in alkoh. Lsg. geht sie schnell in Äpfelsäure über. Durch NH_3 wird sie in β-Malaminsäure umgewandelt. Die Lactonbildung aus aktiver l-Brombernsteinsäure sowohl als die Rückbildung dieser S. aus aktiver Äpfellactonsäure sind unter den beschriebenen Versuchsbedingungen mit minimalen Racemisierungen verknüpft. Vf. nimmt an, daß kein Konfigurations-

wechsel stattfindet. Danach müssen die l-Brombernsteinsäure und die *d-Äpfellactonsäure* dieselbe Konfiguration besitzen, und schließlich muß auch die *d-Äpfelsäure* mit der *l-Brombernsteinsäure* konfigurativ zusammengehören. Aus den Verss. folgt weiter, daß die alkoh. Verseifung der Äpfellactonsäure vorzugsweise ohne, die saure Verseifung aber mit Konfigurationswechsel vor sich geht. Es scheint jetzt möglich, daß auch bei der Verseifung eines Carbonsäureesters nicht nur Racemisierung, sondern sogar WALDENsche Umkehrung eintreten kann.

Aus einer weiteren Reihe von Verss. geht hervor, daß die l-Brombernsteinsäure schnell in saurer Lsg. durch Bromnatrium und Bromwasserstoff racemisiert wird, während das Wasserstoffion allein keinen anderen Einfluß hat, als durch die B. von Fumarsäure erklärt werden kann. Es scheint danach, daß vorzugsweise undissoziierte Brombernsteinsäure racemisiert wird. Andererseits ist offenbar die Geschwindigkeit der Racemisation dieser undissoziierten Moleküle unabhängig von der Natur und Konzentration des anwesenden Kations. Hieraus ist zu schließen, daß das Bromion der andere wirksame Stoff ist. Dies stimmt qualitativ überein mit der Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit vom totalen Bromidgehalt der Lsgg. Der Zeitverlauf der Racemisierung folgt offenbar der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = C_1 \begin{pmatrix}\text{Konz.}\\ \text{l-Säure}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Konz.}\\ \text{Br}'\end{pmatrix} - C_1 \begin{pmatrix}\text{Konz.}\\ \text{d-Säure}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Konz.}\\ \text{Br}'\end{pmatrix}.$$

Vf. nimmt an, daß das Bromatom der Brombernsteinsäure durch das Bromion substituiert wird. Hierdurch wird dies Phänomen auf die stereochemische Eigentümlichkeit aller Substitutionen am asymm. Kohlenstoffatom zurückgeführt.

Vf. hat weiter die Einw. von Jodkalium auf l-brombernsteinsaures Kalium untersucht. Diese Rk. verläuft aber sehr kompliziert und ist nicht für quantitative Bearbeitung geeignet. Reine *l-Jodbernsteinsäure* konnte aus d-äpfellactonsaurem Natrium und Jodkalium gewonnen werden. F. 150—152° unter Braunschwarzfärbung. $[\alpha]_D = -74{,}1°$ (0,632 g zu 10 ccm in Essigester). Dieselbe geht in schwach alkal. Lsg. in d-Äpfelsäure über, hat also dieselbe Konfiguration wie l-Brombernsteinsäure.

Vf. versucht schließlich durch Überführung von l-Brombernsteinsäure in *aktive Xanthogenbernsteinsäuren*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot OC_2H_5) \cdot COOH$ (durch Einw. von Natriumxanthogenat), die Frage zu entscheiden, ob stereochemisch übereinstimmende Prodd. entstehen, wenn zwei gleichgeladene Ionen, oder wenn ein Ion u. ein dem anderen Ion entsprechendes elektrisch neutrales Molekül miteinander reagieren. Bei der genannten Rk. ist als Nebenrk. die B. von Xanthogenbernsteinsäure aus Äpfellactonsäure tatsächlich möglich, es zeigt sich aber, daß in den hier gewählten Konzentrationsintervallen die direkte Substitution des Broms durch den Xanthogenatrest der praktisch einzige Verlauf ist, welcher zur B. von Xanthogenbernsteinsäure führt. Die *aktive Xanthogenbernsteinsäure* bildet ein sehr schwach gelbliches Pulver aus W. F. 149,5—150,5°, wl. in k., ll. in h. W. Die höchste beobachtete Linksdrehung war $[\alpha]_D = -92{,}6°$ (0,6516 g zu 10 ccm in Essigester). Die Versuche sind noch unvollständig, scheinen aber zu zeigen, daß l-Xanthogenbernsteinsäure hauptsächlich bei Umsetzung zwischen den Ionen gebildet wird, während die Beteiligung undissoziierter Moleküle für die Entstehung rechtsdrehender Xanthogenbernsteinsäure aus der l-Brombernsteinsäure besonders günstig ist. Namentlich ist dies der Fall, wenn zweiwertige Metallionen anwesend sind. Scheinbar reine *d-Xanthogensuccin-β aminsäure*, $C_7H_{11}O_4NS_2 = HOOC \cdot CH(S \cdot CS \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, entsteht aus l-Bromsuccinaminsäure in neutraler Lsg. mit Kaliumxanthogenat. Wasserhelle, dicke Tafeln aus Essigester. Farblose, schräg abgeschnittene Prismen aus W. F. 137—138° unter Zers., swl. in k. W. $[\alpha]_D = +65{,}6°$ (0,520 g zu 20 ccm in Essigester). Geht mit verd. H_2SO_4 in rechtsdrehende Xantho-

genbernsteinsäure über. Daraus folgt, daß der aus l-Bromsuccinaminsäure unter allen Umständen entstehenden d-Xanthogensuccinaminsäure dieselbe Konfiguration zuzuschreiben ist, wie der d-Xanthogenbernsteinsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 553—603. 29/11. [Juli.] 1913. Lund. Univ.) POSNER.

Bror Holmberg, *Über die stereoisomeren Formen der Xanthogenbernsteinsäure.* Bei vorläufigen Verss. über die Einw. von Kaliumxanthogenat auf l-brombernsteinsaures Natrium wurde gefunden, daß durch Variierung scheinbar ganz unwesentlicher Versuchsbedingungen die Drehungsrichtung der entstehenden Xanthogenbernsteinsäuren umgekehrt werden konnte. (Vgl. vorstehendes Referat.) Es werden nun die wichtigsten *Eigenschaften der reinen, aktiven Xanthogenbernsteinsäuren*, $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C \cdot CH(S \cdot CS \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mitgeteilt.

Aus l-brombernsteinsaurem Kalium und reaktionsäquivalenter Menge Kaliumxanthogenat in verd., wss. Lsg. wurde eine Xanthogenbernsteinsäure dargestellt, welche aus 3% *d*- u. 97% l-Säure bestand. Aus l-brombernsteinsaurem Strontium (weißes, grobkrystallinisches Salz) und Kaliumxanthogenat im Überschuß in konz. Lsg. u. bei Ggw. von etwas Strontiumbromid wurde eine Xanthogenbernsteinsäure erhalten, welche aus 84% *d*- und 16% l-Säure bestand. Mittels der sauren Salze mit den aktiven Phenäthylaminen konnten die reinen, aktiven Formen der Xanthogenbernsteinsäure dargestellt werden. Die Salze von S. und Base entgegengesetzter Drehungsrichtung sind die schwerlöslicheren. In Essigester wurden für Lsgg., welche 0,3—0,6 g in 10 ccm Lsg. enthielten, $[\alpha]_D^{17} = \pm 101{,}5°$, $[M]_D^{17} = \pm 241{,}8°$ gefunden. In A. wurde für 0,5 g in 10 ccm $[\alpha]_D^{17} = + 82{,}8°$ beobachtet. In wss. Lsg. ist das Drehungsvermögen der undissoziierten S. bei mittleren Konzentration ungefähr $[\alpha]_D^{17} = \pm 72°$, während das saure Kaliumsalz nur ein zirka halb so großes und das neutrale Salz ein sehr kleines, $[\alpha]_D^{17} = \pm 3°$, Drehungsvermögen besitzt. Die aktiven SS. schmelzen bei 130—131°, und ihre gesättigten wss. Lsgg. enthalten bei 25,0° 24,1 g im Liter. Die racemische S. schm. bei 148 bis 149°, u. die bei 25,0° gesättigte Lsg. enthält 8,2 g S. im Liter. Beim Erhitzen in wss. Lsg. (u. für sich auf wenigstens 100°) racemisieren sich die aktiven Xanthogenbernsteinsäuren schnell. Bei 35° gemachte Messungen in wss. Lsgg. zeigten, daß besonders zur Hälfte neutralisierte S. schnell inaktiv wird, während vollständige Neutralisierung sowie Zusatz von einer starken S. die Geschwindigkeit der Racemisierung herabsetzen. Zur gleichen Zeit finden spurenweise Zerss. statt, wodurch möglicherweise die Racemisierung beschleunigt wird.

Saures Salz von d-Phenäthylamin mit l-Xanthogenbernsteinsäure, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, $HO_2C \cdot CH(S \cdot CS \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2CO_2H$; voluminöse Krystallmasse; schm. bei 117—118° zu einer trüben Schmelze, welche bei einer ca. 2° höheren Temp. klar wird, aber fast gleichzeitig unter Gasentw. sich zu zersetzen beginnt. — *Saures Salz von l-Phenäthylamin mit d-Xanthogenbernsteinsäure*, Krystalle; F. 117—118°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 167—76. 24/1. [7/1.] Univ. Lund.) BLOCH.

Bror Holmberg, *Über Propiorhodanine.* Wie Chloressigsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3068; Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 261; C. **1906**. II. 1308; **1909**. I. 1472) setzt sich auch *β-Jodpropionsäure*, $JCH_2CH_2CO_2H$, mit Salzen von *Dithiocarbamaten*, $KS \cdot CS \cdot NHR$, um. Aus den so entstehenden Salzen von *Thiocarbamin-β-thiomilchsäuren*, $KO_2CCH_2CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NHR$, lassen sich durch intramolekulare Wasserabspaltung *Propiorhodanine* (oder *α^4-Keto-μ^2-thioketopenthiazolidine*, vgl. I.) erhalten. So konnte der Vf. das einfachste *Propiorhodanin*, wie auch das *N-* (*oder 3-*)*Phenylpropiorhodanin* darstellen. Ferner erhielt er durch Umsatz der mit Soda neutralisierten *β*-Jodpropionsäure mit Ammoniumthiocarbamat *Carbamin-β-thiomilchsäure* u. mit Kaliumtrithiocarbonat die *Thiocarbonylbis-β-thiomilchsäure* (III.),

welch letztere jedoch nicht (wie erwartet) zur Darst. von Propiorhodaninen verwendbar war.

I. $\overline{OC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NR}$ (α β γ μ ν; 4 5 6 1 2 3) oder N

II. $\overline{N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C}<^{SH}_{OC_2H_5}$, C_6H_5

III. $(HO_2CCH_2CH_2 \cdot S)_2CS$

Experimentelles. *Thiocarbamin-β-thiomilchsäure;* aus β-Jodpropionsäure, Soda und festem Ammoniumdithiocarbamat; schwach gelbliche Tafeln; F. unrein ca. 125°; geht mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad in 3 Stdn. über in *Propiorhodanin*, $C_4H_5ONS_2$ (I.; R = H); gelbe Prismen (aus A.); F. 120—121°; swl. in h. W.; l. in Soda ohne CO_2-Entw. mit gelber Farbe, bei längerem Stehen auch in Bicarbonatlsg. farblos; die Auflsg. geht hier nur in dem Maß vor sich, als sich das Anhydrid zur Thiocarbamin-β-thiomilchsäure hydratisiert. — *Phenylthiocarbamin-β-thiomilchsäure*, $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = HO_2C \cdot CH_2CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NHC_6H_5$; die aus Anilin, CS_2 und KOH nach Absaugen von Diphenylthioharnstoff erhaltene Phenyldithiocarbaminsäure wird mit β-jodpropionsaurem Na versetzt; Prismen (aus A.); F. 153—154°; swl. in h. W.; geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid über in *N-Phenylpropiorhodanin*, $C_{10}H_9ONS_2$ (I.; R = C_6H_5); gelbe, nadelförmige Prismen (aus h. Essigsäure); F. 173—173,5°; swl. in W. und k. A.; wird beim Behandeln mit Lauge gel. unter Sprengung des Penthiazolringes, gleichzeitig wird die rückgebildete Phenylthiocarbamin-β-thiomilchsäure zers.; liefert mit Na-Äthylat ein Alkoholadditionsprodukt, *N-Phenyl-α-keto-μ-mercaptoäthoxypenthiazolidin*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2$ (II.); kurze Prismen (aus h. A.); F. 85—85,5°; gibt mit verd. Lauge eine Lsg., aus welcher Essigsäure Phenylthiocarbamin-β-thiomilchsäure ausfällt. — *Carbamin-β-thiomilchsäure*, $C_4H_7O_3NS$; Blättchen (aus W.); F. 148—150°. — *Thiocarbonylbis-β-thiomilchsäure*, $C_7H_{10}O_4S_3$ (III.); dünne, goldgelbe, glänzende Blätter oder dünne Tafeln (aus h. W.); F. 109,5—110°; verhält sich beim Erhitzen in neutraler, alkal. u. ammoniakal. Lsg. wie Thiocarbonylbisthioglykolsäure; liefert beim Erhitzen mit Anilin nicht N-Phenylpropiorhodanin, sondern β-Thiomilchsäure und Phenylthiocarbamin-β-thiomilchsäure, welch letztere von Anilin weiter in β-Thiomilchsäure und Diphenylthioharnstoff zers. wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 159—65. 24/1. 1914. [29/12. 1913.] Univ. Lund.) BLOCH.

Bror Holmberg, *Diazoessigester und Rhodanwasserstoff.* Ein quantitativer, wie früher mit Sulfaten und Nitraten beschriebener Vers. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1341; C. **1908**. I. 2023) ergab, daß, wenn eine in bezug auf Diazoessigester 0,103 molare und auf Rhodankalium 0,3 molare Wasserlsg. bei 25° mit $^{0,1}/_1$-n. HNO_3, welche außerdem 0,4 Mol. Rhodankalium pro l enthielt, in kleinen Portionen versetzt wurde, so viel S. verbraucht wurde, daß sich daraus die Ausbeute an Glykolsäureester zu nur 35% berechnet, während 65% des Diazoessigesters mit den Wasserstoff- und Rhodanionen reagiert hatten. Hieraus ergibt sich, daß das Rhodanion ungefähr gleich schnell wie das Jodion zu reagieren vermag (vgl. BREDIG, RIPLEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4015; C. **1907**. II. 2087). Der entstehende wahre *Rhodanessigester*, $C_5H_7O_2NS$, bildet eine farblose, lichtbrechende Fl. vom $Kp._{17}$ 121—121,5°; $D.^{20}_4$ 1,175; wird durch HCl zu Thioglykolsäure hydrolysiert. — Die Rk. zwischen Diazoessigester und KSCN in saurer Lsg. kann also bei einigermaßen großer Rhodanidkonzentration durch die Gleichung:

$$C_2H_5O_2C \cdot CHN_2 + H^+ + SCN = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot SCN + N_2$$

ausgedrückt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 165—66. 24/1. 1914. [29/12. 1913.] Univ. Lund.) BLOCH.

G. Grube und **J. Krüger**, *Über die Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid in wässeriger Lösung.* Es ist bekannt, daß der Polymerisationsvorgang: $2\,CNNH_2 \longrightarrow (CNNH_2)_2$ in wässeriger Lösung durch Zusatz von Alkali beschleunigt wird. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, aufzuklären, welches die Wirkungsweise des Alkalis ist, und welcher Art der Reaktionsmechanismus ist. Es ergibt sich, daß bei Gegenwart von Ammoniak die Polymerisationsgeschwindigkeit mit wachsender Ammoniakkonzention der Lösung ansteigt, daß dagegen bei Gegenwart von Ätznatron und Ätzkalk ein Optimum der Basiskonzentration existiert, bei welcher die Polymerisationsgeschwindigkeit ein Maximum aufweist. Sowohl oberhalb wie unterhalb dieser optimalen Basiskonzentration verläuft bei gleichem Cyanamidgehalt der Lösung die Polymerisation langsamer. Die Dissoziationskonstante des Cyanamids ist von der Größenordnung 10^{-11}, die des Dicyandiamids von der Größenanordnung 10^{-13}. Hieraus ergibt sich, daß eine molare Lsg. des sauren Cyanamidnatriums zu etwa 3%, eine Lsg. des sauren Cyanamidammoniums zu 79—89% hydrolytisch dissoziiert ist. Der Polymerisationsvorgang verläuft nach dem Schema: $CNNH_2 + CNNH' \longrightarrow C_2N_2N_2H_3'$. Das wird dadurch bewiesen, daß bei gleicher Gesamtcyanamidkonzentration einer Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum besitzt, wenn die Bedingung $(CNNH') = (CNNH_2)$ erfüllt ist. Mit der Annahme dieses Reaktionsschemas läßt sich die reaktionsbeschleunigende Wrkg. eines Alkalizusatzes, sowie auch das Auftreten einer optimalen Alkalikonzentration erklären.

Zum Schluß wird noch kurz die Frage erörtert, wie man auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit am zweckmäßigsten das Dicyandiamid aus dem wss. Auszuge des Kalkstickstoffs gewinnt. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 65—105. 16/12. [4/9.] 1913. Dresden. Lab. f. Elektrochemie u. physik. Chemie a. d. Techn. Hochschule.)
LEIMBACH.

P. Subow, *Über die Stabilität cyclischer Verbindungen vom Standpunkt der Thermochemie.* Vf. stellt vergleichende theoretische Betrachtungen an über die Verbrennungswärmen von cyclischen Verbb., unter Benutzung von Daten, die teilweise von ihm selbst früher gefunden worden waren, teilweise von THOMSON. Ähnlich wie STOHMANN verfährt, zieht Vf. auch ungesättigte offene Verbb. in den Kreis der Betrachtungen. Die Verbrennungswärmen beziehen sich auf den gasförmigen Zustand, wo solche nicht vorlagen, wurden sie aus den für den fl. Zustand gefundenen Zahlen berechnet.

Tabelle I.

	Verbrennungswert für CH_2.
Äthylen	166,65 Cal.
Cyclopropan	166,47 „
Cyclopentan	159,86 „
Cyclohexan	159,20 „
Cycloheptan	158,80 „

Tabelle II.

	Verbrennungswert für CH_2.
Propylen	164,23 Cal.
Methylcyclobutan	159,98 „
Methylcyclopentan	159,49 „
Methylcyclohexan	159,28 „
Methylcycloheptan	159,10 „

Tabelle III.

	Verbrennungswert für CH_2.		
Isobutylen	162,55 Cal.	1,3-Dimethylcyclohexan	158,10 Cal.
1,3-Dimethylcyclopentan	158,99 „	1,4-Dimethylcyclohexan	156,95 „
1,1-Dimethylcyclohexan	158,63 „		

In der Tabelle I. sind die durch Division mit 2, 3, 4 usw. berechneten Verbrennungswerte für die Methylengruppe angegeben, woraus ersichtlich ist, daß die Bindungen zwischen den Atomen nicht gleichgroß sind, da die Bildungswärme

der Verbb. langsam ansteigt. In der Tabelle II. sind die analogen Werte für die homologe Reihe, aus denen ähnliches hervorgeht, angeführt.

Tabelle IV.

	Verbrennungswert für CH_2.
Trimethyläthylen	161,52 Cal.
1,2,4-Trimethylcyclopentan .	158,98 „
1,2,3-Trimethylcyclohexan .	158,59 „
1,3,3-Trimethylcyclohexan .	158,38 „

Tabelle V.

	Verbrennungswert für CH_2.
Methyl-1-n-propyl-3-cyclopentan	159,22 Cal.
Methyl-1-n-propyl-3-cyclohexan	158,84 „

Für weitere homologe Reihen, Tabellen III., IV. und V., gilt dasselbe Gesetz. Auch für cyclische Carbonsäuren läßt sich dieses Gesetz, wenn auch nicht so scharf, erkennen. In diesem Falle, Tabelle VI. und VII., beziehen sich die Werte auf die

Tabelle VI.

	Verbrennungswert für CH_2.	
Trimethylencarbonsäure	488,6	10,8 Cal.
Trimethylen	499,4	
Cyclohexancarbonsäure .	943,5	1,6 „
Cyclohexan	945,1	
Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-3	1097,1	5,7 „
Methylcyclohexan . . .	1102,8	
Cycloheptancarbonsäure	1097,8	0,5 „
Cycloheptan	1098,3	

Tabelle VII.

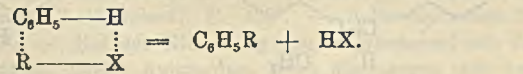
	Verbrennungswert für CH_2.
Trimethylencarbonsäure . .	162,87 Cal.
Cyclobutancarbonsäure . .	161,43 „
Cyclohexancarbonsäure . .	157,25 „
Cycloheptancarbonsäure . .	156,83 „

im fl. Zustande gefundenen Zahlen. Hier bestätigt sich auch die von STOHMANN betonte Erscheinung, daß der Eintritt von CO_2 in die Molekel keine nennenswerte Differenz hervorruft; wo sie größer ist, muß man in Betracht ziehen, daß der Wert, für Trimethylen z. B., ja für gasförmigen Zustand gilt.

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten erklärt Vf. auf Grund von theoretischen Ansichten, wie sie früher von BUTLEROW geäußert worden sind.

Die anziehende Wrkg. eines Atoms erstreckt sich auf alle anderen Atome in der Molekel; die Größe der Anziehung ist abhängig vom Charakter des Atoms und der Anzahl und der Lage von den Atomen überhaupt. Die Größe der Bildungswärme ist von diesen drei Faktoren abhängig. Unsere gewöhnlichen Strukturformeln geben nur die Lage der Atome an, sagen aber nichts aus über die Verteilung der obwaltenden Kräfte. Infolgedessen müssen auch die Verbrennungswerte für isomere Verbb. verschieden sein. Nach Ansicht des Vfs. stehen die Eigenschaften der cyclischen Verbb. in Einklang mit den oben besprochenen Gesetzmäßigkeiten. — Betreffs der Polemik mit den Anschauungen BAEYERs u. STOHMANNs muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 753—66. 20/7. 1913.) FRÖHLICH.

J. Böeseken und M. C. Bastet, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.* XIII. PRINS nimmt für Rkk., wie die nachstehend beschriebenen, an, das Bzl. sei derartig aktiviert, daß dessen Molekül stets übersättigt ist. Die Anlagerung von Chloriden an Bzl. veranschaulicht er durch folgende Gleichung:



$$C_6H_5{-}H + R{-}X = C_6H_5R + HX.$$

Nach der Ansicht der Vff. gibt es zwei Arten von Kondensationen: das Bzl. kann gegen ein anderes Molekül entweder übersättigt oder ungesättigt sein. — Die

Vff. haben *Vinylchlorid, s. Dichloräthylen und Trichloräthylen auf Bzl. bei verschiedenen Tempp. einwirken lassen* u. die in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßten Resultate erhalten. Als Katalysator diente das von SIEGER beschriebene Hg-Al-Paar. Dieses wird dargestellt, indem man 80 g $HgCl_2$, 6 g Al-Pulver in 410 g Bzl. erhitzt.

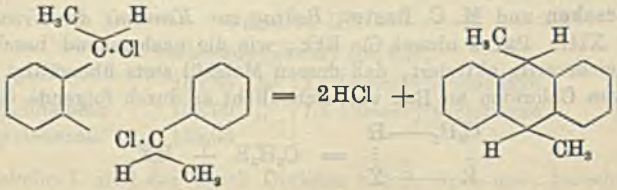
Substanz	Temperatur	
Vinylchlorid, $CH_2 : CHCl$	0°	Heftige Rk.; B. von viel *a. Diphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$, u. *Mesodimethyldihydroanthracen*; die B. dieser Verbb. wird durch die Formeln I. und IV. erklärt.
Dichloräthylen (cis- u. trans- geben die gleichen Resultate)	0°	Keine Rk.
	gewöhnliche Temp.	B. von *Dibenzyl*, *Triphenyläthan* (Hauptprodd.), *Tetraphenyläthan*.
	80°	Heftige Rk.; B. von *Dibenzyl*, *Triphenyläthan*, *Tetraphenyläthan*; die Menge der Nebenprodd. wächst (s. Formel II.).
Trichloräthylen	0°	Keine Rk.
	30°	B. von *a. Diphenyläthan* (Spuren), *Triphenyläthan* (einige %) und *Tetraphenyläthan* (16%).
	80°	B. von *a. Diphenyläthan* (12%), *Triphenyl-* und *Tetraphenyläthan* (10 und 8%) (Formel III.).
Tetrachloräthylen	0°	Keine Rk.
	30°	Äußerst schwache Rk.; Spuren von *a. Diphenyläthan*.
	80°	Wie bei 30°.

Die Ergebnisse der Unterss. waren folgende: 1. Die Intensität der Rk. sinkt mit steigendem Chlorgehalt der sich kondensierenden Chloride. — 2. Die Rk. beginnt mit einer Addition des Benzols an die Doppelbindung. — 3. Die Chloratome werden nicht aktiviert, nicht einmal im C_2Cl_4. — 4. Mit der Zunahme der Cl-Atome wird die sekundäre Rk. komplizierter. In der ersten Reaktionsphase ist das Bzl. übersättigt und bildet mit dem Äthylenderivat ein Additionsprod. In der zweiten Phase ist das Additionsprod. übersättigt und bildet mit Bzl. (welches jetzt ungesättigt ist) Substitutionsprodd.

$$\text{I. } C_6H_6 + C_2H_3Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_3 + HCl.$$

$$\text{II. } C_6H_6 + C_2H_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 2\,HCl.$$

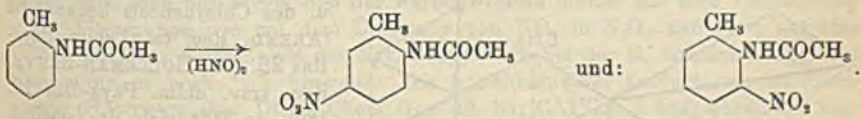
$$\text{III. } C_6H_6 + C_2HCl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2H + 3\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2 + 3\,HCl.$$

IV. 

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 184—209. [9/5. 1913.] Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

J. P. Wibaut, *Quantitative Untersuchungen über die Nitrierung der Chlortoluole.* Die Berechnung der Verhältnisse, nach welchen sich die Isomeren bilden bei der Einführung eines dritten Substituenten in den Benzolkern, stützte HOLLEMAN auf seine Unterss. über Dibrom- und Dichlorbenzole, über die Phthalsäuren u. Halogenbenzoesäuren. HOLLEMAN u. später HUISINGA haben dann Berechnungsmethoden angegeben, ohne jedoch zu gänzlich zufriedenstellenden Resultaten zu gelangen. In der vorliegenden Unters. beschäftigt sich der Vf. mit solchen Bisubstitutionsprodd. des Bzl., deren Substituenten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Substitutionsgeschwindigkeit wenig differieren; der Vf. hofft, auf diese Weise den Einfluß der beiden Substituenten, ihre „Zusammenwrkg.", bezw. „Konkurrenz", genauer untersuchen zu können, als in Fällen, wo diese Geschwindigkeiten ganz verschieden sind.

I. Nitrierung von o-Chlortoluol. *o-Chlortoluol*; im o-Chlortoluidin wird NH_2 durch Cl ersetzt nach VAN DER LAAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26.** 1; C. **1907.** II. 354); das Reaktionsprod. wird mit verd. NaOH und mit W. gewaschen; farblose Flüssigkeit; $Kp._{759,5}$ 159,5° (korr.); $n^{69,4}$ = 1,4977. — *4-Nitro-o-chlortoluol*, erhalten durch Erhitzen von 4-Nitrotoluidin (Darst. nach NOELTING u. COLLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17.** 265) mit HCl auf dem Wasserbade; die HCl-Lsg. wird mit $NaNO_2$ diazotiert und mit einer $CuCl_2$ + Cu-Lsg. in HCl behandelt und dann das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert; Ausbeute 70%; F. 62,3°; $n^{69,4}$ = 1,5470. — *4-Amino-2-chlortoluol*, erhalten durch Reduktion einer wss. Suspension von Nitrochlortoluol mit Eisenpulver bei 50—70°; kleine Mengen konz. H_2SO_4 beschleunigen die Rk.; weiße Krystalle, F. 23,1°. — *4-Acetylamino-2-chlortoluol*, erhalten durch Acetylieren von 4-Amino-2-chlortoluol; F. 105°. — Mit Benzoylchlorid geht letztere Verb. in *4-Benzoylamino-2-chlortoluol* über; kleine, weiße Nadeln, F. 122°. — Durch Behandeln einer alkoh., NH_3-haltigen Lsg. von 2,6-Dinitrotoluol mit SO_2 erhält man Nitrotoluidin, F. 91°; orangerote Krystalle aus W. Dieses wird durch Diazotieren in HCl-Lsg. und Behandeln mit $CuCl_2$ + Cu in *6-Nitro-2-chlortoluol* umgewandelt; F. 35,3°; $n^{69,4}$ = 1,5377; Ausbeute 60—65%. — Durch Reduktion der Verb. erhält man *6-Amino-2-chlortoluol*, E. 2,8°; färbt sich braun an der Luft. — *6-Acetylamino-2-chlortoluol*; feine Nadeln, F. 156°. — *6-Benzoylamino-2-chlortoluol*, weiße Krystalle, F. 170°. — Bei der Nitrierung von o-Acetylaminotoluol nach GOLDSCHMIDT und HÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20.** 200; C. **87.** 462) erhält man 2 Isomere:



Mit HCl erhält man die entsprechenden Nitrotoluidine; schlechte Ausbeute; die Trennung der Isomeren erfolgt durch wiederholte Krystallisation aus 50%ig. A. Zur Umwandlung in *5-Nitro-2-chlortoluol* wird das 5-Nitrotoluidin nach HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27.** 456; C. **1909.** I. 354) diazotiert; E. 42,9; $n^{69,4}$ = 1,5511. — *5-Amino-2-chlortoluol*, erhalten durch Reduktion der Nitroverb.; F. 83°. — *5-Acetylamino-2-chlortoluol*, F. 92°. — *5-Benzoylamino-2-chlortoluol*, weiße Nädelchen, F. 119,5°. — *3-Nitro-2-chlortoluol*, erhalten durch Diazotieren von Nitrotoluidin nach HOLLEMAN (l. c.); E. 22,1°; $n^{69,4}$ = 1,5327. — *3-Amino-2-chlortoluol*, E. 6,6°. — *3-Acetylamino-2-chlortoluol*, F. 133°. — *3-Benzoylamino-2-chlortoluol*, weiße Nadeln, F. 125°. — Bei der Nitrierung von o-Chlortoluol mit der 4-fachen HNO_3-Menge nach AREND (Diss., Amsterdam 1908) überzeugte sich der Verfasser durch Bestimmung der n der einzelnen Fraktionen, daß unter den Reaktionsprodd. weder o-Chlortoluol, noch Dinitroderivate vorhanden waren, sondern aus-

schließlich Mononitroverbindungen. Der Vf. hat die 6 binären Schmelzkurven der durch quantitative Unters. in den Nitrierungsprodd. festgestellten 4 Mononitro-o-chlortoluole (Anfang-Enderstarrungspunkt), sowie die eutektischen Kurven bestimmt; auf Grund dieser (sowie der Kurven der ternären und quaternären Gemische) gelang es, den Gehalt an den 4 Nitro-o-chlortoluolen festzustellen. Die endgültigen Verss. erfolgten durch Nitrierung bei 0°; bei dieser Temp. erhält man:

1,2,5-	1,2,4-	1,2,6-	1,2,3-Nitrochlortoluol
43,4	17,0	20,7	18,8 %

II. Nitrierung des m-Chlortoluols. — *m-Chlortoluol*, Darst. nach BORNWATER u. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**. 224; C. **1913**. I. 915); $Kp._{760}$ 161,6°. — *6-Nitro-3-chlortoluol*, nach COHEN und HODSMAN (Journ. Chem. Soc. London **91**. 974; C. **1907**. II. 453) erhält man kein reines Prod. Besser gelingt die Darst., indem man 45 g m-Acetylaminotoluol in 300 ccm konz. H_2SO_4 löst, und fügt unter Kühlung 21 g HNO_3 (D. 1,52) in 50 ccm konz. H_2SO_4 hinzu. Ausbeute 80%. Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt durch Kochen mit H_2SO_4 (1 : 1); man erhält so *1,3,6-Nitrotoluidin*, F. 135°. Auf früher beschriebene Weise erfolgt die Umwandlung in *6-Nitro-m-chlortoluol*; gelbe Krystalle; E. 24,9°; $n^{68,6} = 1,5459$. Durch Abkühlen der geschm. M. auf —10° erhält man eine metastabile Form vom E. 24,2°. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist bedeutend kleiner. — *2-Nitro-3-chlortoluol*, Darst. nach BRAND und ZÖLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3332; C. **1907**. II. 796); E. 23,4°; $n^{68,5} = 1,5204$; durch Abkühlen auf 0° entsteht die metastabile Form, E. 18,9°. — *4-Nitro-3-chlortoluol*, erhalten durch Diazotieren von 3,4,6-Nitrochlortoluidin in 50%ig. H_2SO_4; weiße Krystalle, E. 24,2°; $n^{68,5} = 1,5428$. — *5-Nitro-3-chlortoluol*, E. 58,4°; $n^{68,5} = 1,5404$. Die Best. der Nitrierungsprodd. von m-Chlortoluol erfolgte auf dem bei o-Chlortoluol beschriebenen Wege. Die Nitrierung bei 0° ergab:

1,3,6-	1,3,4-	1,3,2-	1,3,5-Nitrochlortoluol
58,9	32,3	8,8 %	B. u. Gehalt unentschieden

Theoretischer Teil. HOLLEMAN („Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern", S. 446) gibt folgende Reihe der Substitutionsgeschwindigkeiten der Substituenten, welche nach o- u. p- dirigieren: $OH > NH_2 > Cl > J > Br_2 > CH_3$. Da die Nitrierung des Toluols u. des Chlorbenzols bekannt ist (AREND, Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 408; HOLLEMAN-BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 189), so läßt sich das qualitative Ergebnis der Nitrierung von Chlortoluol (siehe im Original) auf dem von HOLLEMAN angegebenen Wege berechnen. Für o-Chlortoluol erhält man zufriedenstellende Resultate, die Methode versagt dagegen bei m-Chlortoluol. Nach HUISINGA sind die dirigierenden Kräfte der Substituenten gleich der Hälfte der gebildeten o-, m- und p-Isomeren (ausgedrückt durch $^1/_2 K_o$, $^1/_2 K_p$, $^1/_2 K_m$ für die Substitution von C in C_6H_5 A und $^1/_2 K_o'$ usw. für die Sub-

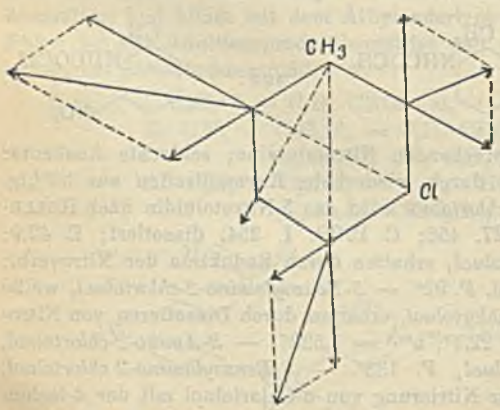
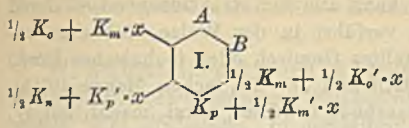
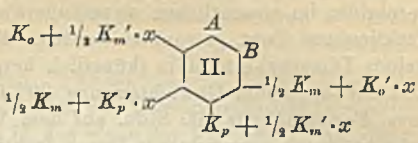


Fig. 10.

stitution von C in C_6H_5 B). Für den Spezialfall C_6H_4 A B ergibt sich Bild I.





(x = Faktor, der angibt, wievielmal die totale Substitutionsgeschwindigkeit in C_6H_5 B größer ist, als in C_6H_5 A). Die Berechnung I. führte nicht zum Ziele, wohl aber, wenn man statt $^1/_2 K_o'$ und $^1/_2 K_o$ K_o' u. K_o in die Formel einsetzt (II.). Für die Nitrierung von m-Chlortoluol hat **Holleman** die folgende modifizierte Methode vorgeschlagen: In den Ausdrücken I. und II. werden die numerischen Werte von I. und II. addiert und als wirkliche Kräfte betrachtet. Diese Kräfte haben die Richtung der Seiten des durch das Bzl.-Mol. gebildeten Sechseckes. Auf der Fig. 10 sind die Richtungen und Resultanten der Kräfte aufgezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Mengen der Nitro-m-chlortoluole ist nach dieser Berechnungsart eine ziemlich gute, obwohl weniger zufriedenstellend, wie bei o-Chlortoluol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **32**. 244—320. [8/6. 1913.].) SCHÖNFELD.

Charles Kenneth Tinkler, *Eine Reihe von Mischungen von Nitroverbindungen und Aminen, die nur im flüssigen Zustande gefärbt sind.* Eine Reihe von Nitroverbb., wie *o-*, *m-*, *p-Chlornitrobenzol*, *p-Brom-* und *-Jodnitrobenzol*, *m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd*, *m-Nitrobenzonitril*, *p-Nitrotoluol*, *m-* u. *p-Nitrobenzoesäure*, *Tetranitromethan* usw. lösen sich in *Diphenylamin* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 921; C. **1909**. II. 371), *p-Toluidin*, *Tribenzylamin* u. *Triphenylamin* unter Auftreten einer starken Färbung, die beim Erstarren der Gemische verschwindet. Bei der eutektischen Temp. tritt die Farbe wieder auf; sie ist nur vorhanden, wenn wenigstens ein Teil der Mischung fl. ist. Sehr konz. Lsgg. dieser Mischungen sind ebenfalls gefärbt, beim Verdünnen verlieren sie die Farbe. Da die Schmelzpunktskurve der Gemische von Diphenylamin und p-Chlornitrobenzol (eutektische Temp. 27° bei 42,5 Mol.-% der Nitroverb.), die relativen DD. der Gemische von Diphenylamin u. o-Chlornitrobenzol oder *Trinitrobenzol*, endlich die Viscositäten der Gemische von Diphenylamin und o-Chlornitrobenzol kein Anzeichen für die Existenz von Verbb. geben, kann man nur sagen, daß der Farbenwechsel einmal auf eine Veränderung in der Nitrogruppe wie bei dem Übergang von NO_2 in N_2O_4 und dann auf eine Veränderung der Restaffinität der NH_2-Gruppe wie bei der B. farbloser Lsgg. der Nitroaniline in konz. HCl hinweist. Die Annahme einer konjugierten aci-Nitrogruppe (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 85; C. **1912**. I. 562) würde das Verhalten des Tetranitromethans nicht erklären. Vielleicht bewirkt die Anziehung zwischen Amin und Nitrogruppe eine Verteilung der Restaffinitäten der letzteren, so daß letztere sich der dissoziierten Form des Stickstoffperoxyds annähert; es könnte aber auch ein extremer Fall der von BALY, TUCK und MARSDEN (Journ. Chem. Soc. London **97**. 571; C. **1910**. I. 1701) beobachteten Farbvertiefung vorliegen. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2171—79. Dez. 1913. Birmingham. Edgbaston. Univ.) FRANZ.

J. v. Braun und **E. Anst**, *Reindarstellung des Dimethyl-o-toluidins.* Die Reinigung des *Dimethyl-o-toluidins* läßt sich mittels Formaldehyd durchführen. Während die als Verunreinigungen in Betracht kommenden Verbb.: Dimethylanilin, -m- u. -p-toluidin, sowie Monomethyl-o-toluidin, von überschüssigem Formaldehyd unter B. von substituierten Benzylalkoholen, bezw. Diphenylmethanbasen

und komplizierten Kondensationsprodd. verändert werden, bleibt das Dimethyl-o-toluidin im wesentlichen unverändert und kann aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Dest. gewonnen werden. Man verfährt in der Weise, daß man unreines Dimethyl-o-toluidin (künstlich hergestelltes Gemisch oder technisches Prod.) mit der doppelten Gewichtsmenge 20%ig. HCl und der $2^1/_2$-fachen Menge 40%ig. wss. Formaldehyds 100 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, alkal. macht, mit W. wäscht, unter vermindertem Druck fraktioniert und das unterhalb 100° (bei 10 mm Druck) erhaltene Dest. nochmals unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. — *Dimethyl-o-toluidin*, Kp. 184,8—185,2° (korr.), $D.^{20,6}_4$ 0,9252—0,9261; n_D^{20} = 1,5153 bis 1,5155. — *Dimethyl-p-toluidin*, Kp. 211—211,5°; $D.^{20}_4$ 0,9379; n_D^{20} = 1,53664. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 260—62. 24/1. [3/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

W. Swientosławski, *Thermochemische Untersuchung der Diazo- und Azoverbindungen. Diazoderivate der drei Nitroaniline. VI. Mitteilung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2437; C. **1911**. II. 1327 u. früher.) Von den drei Nitroanilinen ist nur die m-Verb. eine mehr oder weniger starke Base, was sich durch die Größe der *Wärmetönung der Diazotierungsrk.* kundgibt. Für die *Diazotierungsrkk. der drei Nitroaniline:*

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_{2\,fest} + HONO_{l.} + HCl_{l.} = 2H_2O_{fl.} + NO_2 \cdot C_6H_4N_2Cl_{l.}$$

wurden folgende Reaktionswärmen gefunden:

	Wärmetönung der Diazotierungsrk. Q_m		Amin + HCl = q	
m-Nitroanilin	16,79	2,90 Cal.	5,90	4,16 Cal.
p-Nitroanilin	13,89	0,82 „	1,74	
o-Nitroanilin	13,07		unbekannt	< 1,74 „

Bei der Rk.: $NO_2 \cdot C_6H_4NH_2 \cdot HCl_{l.} + HONO_{l.} = 2H_2O_{fl.} + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl_{l.}$ ist die Reihenfolge der Wärmetönung eine andere. Die beobachtete Wärmetönung der Diazotierungsrk. Q besteht aus drei Größen: $Q = A + q_2 - q_1$, wo A die wahre Wärmetönung der Diazotierungsrk., q_2 die Neutralisationswärme der Diazoniumbase durch HCl und q_1 die Neutralisationswärme des Amins durch HCl ist. Die Größe für q_1 ist bekannt für m- und p-Nitroanilin, für o-Nitroanilin kann sie zu 1,74 Cal. angenommen werden. A und q_2 können einzeln experimentell nicht bestimmt werden, da die Diazoniumbase sich rasch in Nitrosamin und Diazoniumhydrat umwandelt. Werden aber die Zahlenwerte folgender Größen: $Q = A + q_2 - q_1$, $Q_1 = A + q_2$ und $Q_1 - Q_1' = (A + q_2) - (A' + q_2')$ zusammengestellt, so ergibt sich:

	$Q = A + q_2 - q_1$	$Q_1 = A + q_2$	$(A + q_2) - (A' + q_2')$
m-Nitroanilin	18,29	24,19	2,73 Cal.
p-Nitroanilin	19,72	21,46	1,06 „
o-Nitroanilin	18,66	20,40	

Hier ist die Reihenfolge der Veränderung von Q_1 dieselbe wie für Q_m, dagegen für Q eine andere. A u. q_2 verändern sich unter dem Einfluß der Lage der Nitrogruppe in geringerem Grade als q_1.

Aus einer Zusammenstellung der vom Vf. erhaltenen Reaktionswärmen der B. von Azokörpern für diejenigen Amine, für welche die Neutralisationswärme durch HCl bestimmbar ist, ergibt sich, daß die Summe folgender Reaktionswärmen: der *Diazotierung A*, der *Isomerisation des Diazoniums in das Diazoniumhydrat B* und der *Kuppelung i* eine konstante Größe ist: $A + B + i$ = konst. Die Allgemein-

gültigkeit dieser Regel muß noch geprüft werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1739—65. 20/9. [Mai] 1913. Moskau. Univ. Therm. Lab. von Prof. LUGININ.) FISCHER.

W. Swientosławski und **A. Manosson**, *Thermochemische Untersuchung der Diazo- und Azoverbindungen. Ergänzende Angaben zur Thermochemie des Diazosulfobenzols. VII. Mitteilung.* In der Mitteilung II. des einen der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1488; C. **1910**. II. 206) wurde der *Diazotierungsprozeß der Sulfanilsäure* thermochemisch untersucht. Nunmehr wird die Diazotierung der Sulfanilsäure bei Abwesenheit von fremden SS. ausgeführt u. die Salzbildung, sowie Isomerisierung des Diazoniums $\underline{SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2}$ untersucht. Folgende Reaktionswärmen sind bestimmt worden: $HSO_3 \cdot C_6H_4NH_{2\,l.} + NaNO_{2\,l.} = NaSO_3 \cdot C_6H_4N = NOH_{l.} + H_2O_{fl.} +$ 16,2 Cal. — *Diazotierung der Sulfanilsäure bei Ggw. eines Überschusses der Sulfanilsäure:* $HSO_3 \cdot C_6H_4NH_{2\,l.} + HONO_{l.} = \underline{SO_3C_6H_4N_{2\,l.}} + 2H_2O_{l.} +$ 20,31 Cal. unter Berücksichtigung der Rk. zwischen Sulfanilsäure u. $NaNO_2$ (0,20 Cal.). Der Diazotierungsprozeß verläuft quantitativ, einerlei, ob man einen Überschuß der Sulfanilsäure oder $NaNO_2$ anwendet.

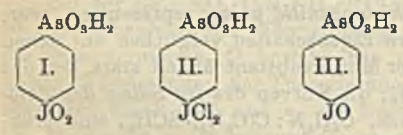
Die *Rk. zwischen Diazonium und $NaNO_2$* 1. $\underline{SO_3 \cdot C_6H_2N_{2\,l.}} + 1$ Mol. $NaNO_{2\,l.} = NaSO_3 \cdot C_6H_4N = NOH_{l.} +$ 5,65 Cal. — 2. $\underline{SO_3 \cdot C_6H_4N_{2\,l.}} + 2$ Mol. $NaNO_{2\,l.} = NaSO_3 \cdot C_6H_4N_2ONa_{l.} + H_2O_{fl.} +$ 10,15 Cal. Die Differenz der Wärmetönungen der Rk. 1. u. 2. entspricht der *Salzbildung des Diazoniumhydrats* 4,50 Cal. Wird bei den Rkk. 1. und 2. ein Überschuß von NaOH angewandt, so beträgt die Wärmetönung 11,70 Cal. u. die Salzbildung 6,18 Cal. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1765—70. 20/11. [Mai] 1913. Moskau. Univ. Therm. Lab. von Prof. LUGININ.) FISCHER.

Percy May, *Die Tautomerie der Thioanilide.* Um zu entscheiden, welche der beiden möglichen tautomeren Formeln das *Thiobenzanilid* besser repräsentiert, wurden die beiden Methylderivate geprüft u. ihre Eigenschaften verglichen mit denen der Muttersubstanz. Die *Absorptionskurve* der Muttersubstanz ähnelt stark der des *N-Methylthiobenzanilids*, $C_6H_5N(CH_3) \cdot CS \cdot C_6H_5$; die Kurven des *Na-Salzes des Thiobenzanilids* und die des *S-Methylthiobenzanilids*, $C_6H_5N : C(C_6H_5) \cdot SCH_3$, sind praktisch identisch, unterscheiden sich aber im Charakter von der des Thio- und des N-Methylthiobenzanilids; sie zeigen geringere allgemeine Absorption als die letzteren. Die spektroskopische Unters. fällt also zugunsten der üblichen Thioketonformel des Thiobenzanilids, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot C_6H_5$, aus. — Andererseits zeigen das *Na-Salz und die S-Methylverb. des Thioacetanilids*, $C_6H_5N : C(CH_3) \cdot SCH_3$, eine stärkere allgemeine Absorption als das *N-Methylthioacetanilid*, $C_6H_5NCH_3 \cdot CS \cdot CH_3$. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß Verbb., welche konjugierte Doppelbindungen enthalten, im allgemeinen stärker absorbieren, als isomere Verbb. ohne Konjugation der Doppelbindungen. — Auch beim *Thioacetanilid* spricht die spektroskopische Unters. für die ketonartige Formel. — Beim Vers., Thiobenzanilid in neutralen Lösungsmitteln mit Dimethylsulfat zu methylieren, trat immer Zers. ein, durch welche der Schwefel als Methylsulfid abgespalten u. — beim Vers. in h. Xylollsg. — *Sulfanilsäure*, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gebildet wurde.

S-Methylthiobenzanilid, $C_{14}H_{13}NS$; aus Thiobenzanilid, gel. in wss. NaOH, mit überschüssigem Dimethylsulfat; Nadeln (aus wss. A.); F. 63—64°; fast unl. in k. W. u. Alkali. — *N-Methylthiobenzanilid*, $C_{14}H_{13}NS$; das aus einer Pyridinlsg. von Methylanilin mit Benzoylchlorid entstehende Methylbenzanilid wird mit P_2S_5 erhitzt; gelbe Würfel (aus wss. A.); F. 90—91°. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2272 bis 2275. Dez. 1913. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Karl Lederer, *Über Quecksilberchloriddoppelsalze aromatischer Telluride.* Im Gegensatz zu den aliphatischen Sulfiden scheinen die aromatischen mit $HgCl_2$ keine Doppelsalze zu bilden. Die Angabe, daß *Diphenylsulfid* mit $PtCl_4$ einen schwachen Nd. liefert (BEILSTEIN II. 803), konnte nicht bestätigt werden. Diphenylselenid zeigt die gleichen negativen Eigenschaften. — Ganz anders verhalten sich die aromatischen Telluride, die mit $HgCl_2$ sofort gut krystallisierende, beständige Doppelsalze geben; auch mit $PtCl_4$ bilden sich Ndd. Diphenyltellurid gibt mit $AuCl_3$ ein Doppelsalz, das aber rasch schwarz wird u. sich beim Umkrystallisieren unter Spiegelbildung zers. — Zur Bereitung der Doppelsalze werden die aromatischen Telluride in Ä. gel. und die Lsg. mit $HgCl_2$ in W. geschüttelt. — *$HgCl_2$-Doppelsalz des Diphenyltellurids*, $C_{12}H_{10}Cl_2HgFe + 5C_2H_5 \cdot OH$, lange, asbestartige Fasern mit 5 A. aus A.; sintert bei 115°, bei 130° hat sich ein Harz gebildet. Bei schneller Krystallisation erhält man die Substanz ohne Krystallalkohol in Nadeln vom F. 158° (sintert bei 155°), aus Eg. in Nadeln, die bei 160—161° schm. — *$HgCl_2$-Doppelsalz des Di-o-tolyltellurids*, $C_{14}H_{14}Cl_2HgTe$, prismatische Nadeln aus A. oder Eg.; F. 212° unter vorherigem Sintern. — *$HgCl_2$-Doppelsalz des Di-p-tolyltellurids*, $C_{14}H_{14}Cl_2HgTe$, verfilzte, haarfeine Nadeln mit 6 Mol. A. aus A.; F. 135 bis 136°. Aus Eg. erhält man die Substanz als krystallinische M. mit 3 Mol. Eg.; F. 132—133° unter vorherigem Sintern; färbt sich sehr leicht gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 277—79. 24/1. [5/1.] Brüssel.) JOST.

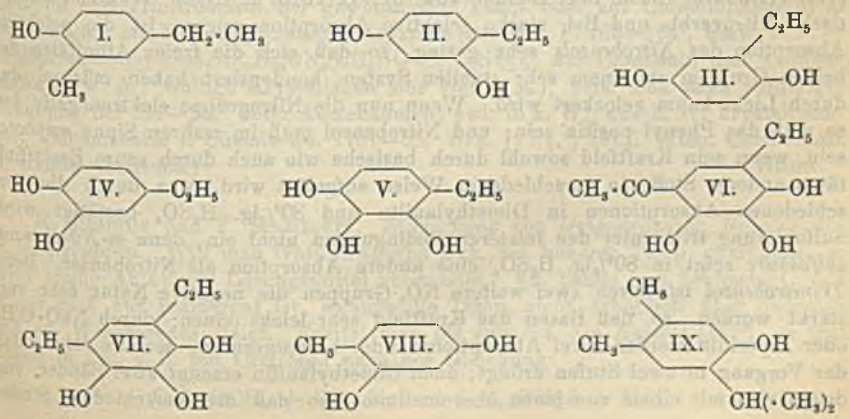
P. Karrer, *Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. V. Über p-Jodoso- und p-Jodophenylarsinsäure.* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 515; C. **1913**. I. 1192.) Vf. hat gefunden, daß die p-Jodphenylarsinsäure durch Oxydation mittels Cl in alkal. Lsg. sehr leicht in die p-Jodophenylarsinsäure (I.) übergeführt werden kann. Die p-Jodosophenylarsinsäure (III.) läßt sich am besten über das Jodidchlorid II. bereiten. p-Jodphenylarsinsäure läßt sich ebensowenig wie p-Jodbenzoesäure durch HNO_3 in die Jodosoverb. überführen; Carbonsäuren u. Arsinsäuren zeigen hier wieder ein analoges chemisches Verhalten. Der Vers., Jodosoverbb. mit Arsinen in Umsetzung zu bringen u. so zu Verbb. mit der Gruppierung $\cdot As : J \cdot$ zu gelangen, war ohne Erfolg. — Biologische Unterss. von Frl. LEUPOLD ergaben die gleiche Toxizität von p-Jod-, p-Jodoso- und p-Jodophenylarsinsäuren für Mäuse (ca. $^1/_{2000}$ g pro 20 g Gewicht); p-Jod- u. p-Jodosophenylarsinsäure rufen bei Mäusen Ikterus hervor, dagegen nicht p-Jodophenylarsinsäure.



Experimenteller Teil. *p-Jodidchloridphenylarsinsäure* (II.), B. aus Jodphenylarsinsäure in h. Eg. und Einleiten von Cl unter Wasserkühlung; gelbes Pulver; riecht stechend nach Cl. — *p-Jodosophenylarsinsäure* (III.), B. aus Jodidchloridphenylarsinsäure in W., Zusatz von NaOH und Ausfällen mit verd. HCl; weißer, mikrokrystalliner Körper; wirkt stark oxydierend, macht aus mit Essigsäure angesäuerter KJ-Lsg. J frei, zerstört Lackmus, entfärbt Indigo; verpufft beim Erhitzen; swl. in A., Essigsäure, Eg., W.; ll. in Alkalien und Natriumacetat. — *p-Jodophenylarsinsäure* (I.), B. aus Jodphenylarsinsäure in n-NaOH u. Einleiten von Cl unter Eiskühlung u. Ansäuern mit verd. H_2SO_4; entsteht auch aus p-Jodoso- oder Jodphenylarsinsäure durch Oxydation mit Hypochlorit; weißer, körniger Nd.; Oxydationsvermögen noch stärker als das der Jodosoverb. Verpufft beim Erhitzen unter scharfem Knall; wl. bis unl. in W., A., Eg., Aceton usw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 96—98. 24/1. 1914. [17/12. 1913.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses.) BUSCH.

Erik Clemmensen, *Über eine allgemeine Methode zur Reduktion der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen zur Methylengruppe.* Vf. hat seine Reduktionsmethode (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1837; C. **1913**. II. 255) auf weitere Körperklassen ausgedehnt und dabei festgestellt, daß sie einer allgemeinen Anwendung fähig ist. Irgendwelche Nebenrkk. in störendem Umfange wurden nicht beobachtet. Als Zink benutzt man am besten das billige granulierte Metall des Handels und läßt es, um es zu amalgamieren, einige Stunden unter einer 5%ig. Sublimatlsg. bei gewöhnlicher Temp. stehen, dann gießt man die Lsg. ab, fügt das zu reduzierende Keton hinzu, gießt konz. rohe HCl darüber u. erwärmt am Rückflußkühler, bis ziemlich starke H_2-Entw. eintritt. Beim Nachlassen derselben fügt man durch den Kühler neue S. zu.

I. *Reduktion aliphatisch-aromatischer Oxyketone zu den entsprechenden Phenolen.* Sehr geeignet zur *Darst.* dieser *Phenole*, da die als Ausgangsmaterial dienenden Oxyketone leicht zugänglich sind, und die Reduktion gute Ausbeuten und reine Prodd. liefert. Besonders geeignet *zur Einführung von Alkylgruppen in den Benzolkern* (durch Reduktion der Acylierungsprodd.). — Dargestellt wurden: *p-Äthylphenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus p-Oxyacetophenon, schneeweiße, krystallinische M., $Kp._{760}$ 217—217,5°, sein durchdringender Geruch erinnert deutlich an Pferdeställe, $FeCl_3$-Rk. tiefblau, die Färbung verblaßt aber langsam. — *p-Äthylphenolacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$, $Kp._{760}$ 226—227°, riecht stark nach Anis. — *p-Normalpropylphenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus p-Oxypropiophenon, krystallinische Masse, F. 21—22° (war bisher noch nicht fest erhalten worden), $Kp._{748}$ 228°, zeigt den gleichen Geruch wie das p-Äthylphenol, jedoch schwächer. — *p-Propylphenolacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$, $Kp._{745}$ 245—246°, riecht schwach anisartig. — *m-Äthyl-o-kresol*, $C_9H_{12}O$ (I.), aus m-Aceto-o-kresol, stark lichtbrechendes, schweres Öl von schwachem Phenolgeruch, $Kp._{740}$ 224,5°; wl. in W. — *Äthylresorcin*, $C_8H_{10}O_2$ (II.), aus Resacetophenon, farblose Prismen aus Chlf., F. 97°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in schneeweißen Blättchen von demselben F.; sll. in W., wird aus der mäßig konz. Lsg. durch Aussalzen als rasch krystallinisch erstarrendes Öl, aus konzentrierteren beim Stehen in Prismen abgeschieden; ll. in A. und Ä.; wl. in Petroleumbenzin, fast unl. in PAe.; gibt mit Phthalsäureanhydrid Fluoresceinrk., beim Erhitzen mit Chlf. und etwas Ätznatron entsteht eine weinrote Färbung, die beim Verdünnen mit W. fluoresciert; $FeCl_3$-Rk. anfangs blau, später hellgrün. — *Äthylhydrochinon* (III.), aus Chinacetophenon Krystallrosetten aus sd. Chlf., durch Sublimieren Nadeln, F. 112°; liefert mit $H_2SO_4 + CrO_3$ unter Kühlung das bei 37° schm., gelbe *Äthylchinon*. — *Äthylbrenzcatechin* (IV.), aus *Acetobrenzcatechin* (Nadeln



aus Chlf., F. 115—116°), krystallinische M., F. 37—39°, läßt sich nicht umkrystallisieren; sll. in W., A. und Ä., zl. in sd. Chlf. $FeCl_3$-Rk. grün, rasch wieder verschwindend, beim Zufügen von Sodalsg. tritt Rotfärbung auf. — *Äthylpyrogallol*, $C_8H_{10}O_3$ (V.), aus Gallacetophenon; Platten aus Chlf., flaumfederartige Blättchen durch Sublimieren, F. 106°; sll. in W., A. u. Ä., ll. in sd., wl. in k. Chlf., $FeCl_3$-Rk. blau, allmählich wieder verschwindend, Zufügen von Sodalsg. gibt Violett- bis Rotfärbung; die alkal. Lsg. des Phenols färbt sich an der Luft dunkel. — *Äthylgallacetophenon* (VI.), aus Äthylpyrogallol und Acetylchlorid. Prismen oder Nadeln aus sd. W., F. 141°. Liefert bei der Reduktion *Diäthylpyrogallol*, $C_{10}H_{14}O_3$ (VII.), Nadeln aus sd. Chlf., F. 80°, ll. in W., A., Ä. und w. Chlf., weniger l. in k. Chlf., reduziert Silbersalze, $FeCl_3$-Rk. bald wieder verschwindende rotviolette Färbung, wird auf Zusatz von Sodalsg. bläulichviolett bis rotbraun, die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft langsam dunkel. (Die Stellung der Acyl-, bezw. Äthylgruppen in den hier aufgeführten Verbb. ist nach Vf. in manchen Fällen noch unsicher.)

II. Reduktion aromatischer Oxyaldehyde zu den entsprechenden (methylierten) Phenolen. Die Methode läßt sich auf diejenigen Oxyaldehyde, die von der kochenden S. zers. werden, nicht anwenden; ist die Zers. nur gering, so gibt man vorteilhaft den Aldehyd in kleinen Anteilen allmählich zu dem Reaktionsgemisch hinzu. — *o-Kresol*, aus Salicylaldehyd, $Kp._{750}$ 189,3°. — *m-Kresol*, aus m-Oxybenzaldehyd (für die Darst. dieses Körpers hat das Verf. besondere Bedeutung), $Kp._{750}$ 201,5°. — *p-Kresol*, aus p-Oxybenzaldehyd, krystallinische M., $Kp._{750}$ 201°. $FeCl_3$-Rk.: das o-Derivat liefert eine violettblaue Färbung, die alsbald grün, dann rasch schwächer wird u. zuletzt ein schmutziges Gelb liefert; das m-Derivat gibt eine ziemlich beständige rotviolette Färbung; das p-Derivat liefert eine rein blaue, rasch heller werdende Färbung. o-Kresol besitzt reinen Carbolgeruch, die m-Verb. riecht schwach nach Leder, die p-Verb. hat wie p-Äthylphenol Pferdestallgeruch. — *Kresorcin* (VIII.), aus Resorcylaldehyd, weiße Krystalle durch Sublimation, F. 83—84° (ist erheblich verschieden von dem in der Literatur angegebenen); sll. in W., A. und Ä. — *p-Methylthymol*, $C_{11}H_{16}O$ (IX.), aus p-Thymotinaldehyd, Holorhomboeder, F. 69—70°, $Kp._{745}$ 250—250,5°; riecht angenehm; ll. in A., Ä. u. Chlf., l. in sd. PAe., krystallisiert daraus in Rhomboedern vom F. 70°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 51—63. 24/1. 1914. [Okt. 1913.] Detroit. Mich. Labb. von PARKE, DAVIS & Co.) CZENSNY.

Edward Charles Cyril Baly und **Francis Owen Rice**, *Absorptionsspektren und chemische Reaktivität.* Teil III. *Trinitrobenzol, Trinitroanisol und Pikrinsäure.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **103**. 91; C. **1913**. I. 1568.) Während aliphatische Nitroverbb. und Bzl. starke selektive Absorption zeigen, ist die selektive Absorption des *Nitrobenzols* sehr gering, so daß sich die freien Affinitäten der beiden Gruppen zu einem sehr stabilen System kondensiert haben müssen, das durch Licht kaum gelockert wird. Wenn nur die Nitrogruppe elektronegativ ist, so muß das Phenyl positiv sein; und Nitrobenzol muß im wahren Sinne *amphoter* sein, wenn sein Kraftfeld sowohl durch basische wie auch durch saure Restaffinitäten anderer Stoffe in verschiedener Weise aufgelöst wird, was durch die verschiedenen Absorptionen in Dimethylanilin und 80%ig. H_2SO_4 bestätigt wird. Sulfonierung tritt unter den letzteren Bedingungen nicht ein, denn *m-Nitrobenzolsulfosäure* zeigt in 80%ig. H_2SO_4 eine andere Absorption als Nitrobenzol. Beim *Trinitrobenzol* ist durch zwei weitere NO_2-Gruppen die negative Natur sehr verstärkt worden, so daß Basen das Kraftfeld sehr leicht öffnen; durch $NaO \cdot C_2H_5$ oder Piperidin werden zwei Absorptionsbänder hervorgerufen, woraus folgt, daß der Vorgang in zwei Stufen erfolgt; auch Dimethylanilin erzeugt zwei Bänder, von denen eins mit einem von jenen übereinstimmt, so daß drei verschiedene Stufen

anzunehmen sind. In Ggw. von Anthracen koexistieren die beiden ersteren, da die alkoh. Lsg. nun ein breites Band zeigt, das die Bänder der beiden ersten Stufen umfaßt. Ob bei diesen Einww. isolierbare Verbb. entstehen, wird von dem Unterschied der Eigenschaften der Komponenten abhängen; jedenfalls zeigt die spektroskopische Unters., ob überhaupt eine Tendenz zur B. einer Additionsverb. vorhanden ist. Die Nitrierung verläuft ganz analog der Sulfonierung der aromatischen KW-stoffe und entspricht in ihrem Anfangsstadium der B. der Additionsverbb. aus Trinitrobenzol und aromatischen KW-stoffen. *Trinitroanisol* wird bei sonst sehr großer Ähnlichkeit mit dem Trinitrobenzol weniger leicht als dieses aufgelockert; im Licht wird es gelb (vgl. auch HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546), beide Formen geben aber nach Zusatz von $NaO \cdot C_2H_5$ dasselbe Absorptionsspektrum. Hier sind also drei Absorptionsmaxima vorhanden, die vier verschiedenen Phasen der Verb. entsprechen. Den beiden Formen des Trinitroanisols entsprechen die farblose und die gelbe *Pikrinsäure;* der gelben Form der letzteren nach HANTZSCH die aci-Konstitution zu geben, ist nicht möglich, weil eine solche beim Trinitroanisol ausgeschlossen ist. Im übrigen wird die Molekel der Pikrinsäure durch Basen noch schwerer geöffnet als die des Trinitroanisols. Erst sehr konz. NaOH ändert die Absorption; die neue Absorption gehört zweifellos dem undissoziierten Salz, und man kann für sie keine Erklärung finden, wenn man die Absorption des neutralen Salzes einem aci- oder chinoiden Ion zuschreibt. Die Annahme einer aci-Form vermag also die Erscheinungen nicht zu erklären. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2085—97. Dez. 1913. Liverpool. Univ.) FRANZ.

Moritz Kohn und **Fritz Grauer**, *Das Verhalten des Trinitroanisols zu tertiären Basen. Trinitroanisol* addiert sich glatt an tertiäre Amine unter B. von Pikraten der am N methylierten quaternären Basen, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot O \cdot N(CH_3)R_1R_2R_3$; die Rk. dürfte in vielen Fällen zur *Charakterisierung tertiärer Basen* verwendbar sein. — *Tetramethylammoniumpikrat*, $(CH_3)_4N \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, aus Trinitroanisol und 1 Mol. Trimethylamin in h. absol. A.; Krystalle (aus W.), zers. sich bei 318—320° nach vorheriger Bräunung. — Triäthylamin liefert in gleicher Weise *Methyltriäthylammoniumpikrat*, $(CH_3)(C_2H_5)_3N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$; Krystalle (aus W.), F. 266° unter Zers. — Pyridin setzt sich im äquimolekularen Gemisch mit Trinitroanisol schon bei gewöhnlicher Temp. um. — *Methylpyridiniumpikrat*, $(CH_3)C_5H_5N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, derbe, gelbe Spieße (aus h. W.), F. 107—110°, auch durch Neutralisation der beim Entjoden von Pyridinjodmethylat mit Silberoxyd entstehenden Ammoniumbase mit Pikrinsäure erhältlich. — *Methylchinoliniumpikrat*, $C_9H_7N(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, aus Chinolin und Trinitroanisol bei gewöhnlicher Temp. oder aus Chinolinjodmethylat durch Fällen mit Natriumpikratlsg.; Krystalle (aus W.), F. 162—164°, bezw. 166°. — *Methylcinchoninpikrat*, $C_{19}H_{22}ON_2(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, aus Cinchonin und Trinitroanisol in w. A.; wollige Kryställchen (aus viel h. A.), zers. sich nach vorheriger Bräunung bei 239—241° unter Aufschäumen; swl. in k. W., aus h. W. krystallisierbar. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1751—55. 1/12. [10/7.*] 1913. Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

H. Simonis und **P. Remmert**, *Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Alkoxylgruppen.* Will man GRIGNARDsche Rkk. bei höherer Temp. ausführen, so wird häufig Anisol als Lösungsmittel verwendet. Vff. haben nun beobachtet, daß dieser Stoff nur indifferent ist, solange die Temp. nicht erheblich über diejenige des sd. Wasserbades steigt. Erhitzt man bis zum Sd. des Anisols (155°), so tritt dieses in Rk., z. B. mit $CH_3 \cdot MgJ$ nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot OCH_3 + CH_3 \cdot MgJ = C_6H_5 \cdot OMgJ + C_2H_6,$$

wie das Auftreten beträchtlicher Mengen von Phenol nach der Zers.:

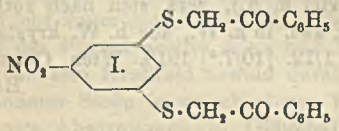
$$C_6H_5 \cdot OMgJ + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + MgJ \cdot OH$$

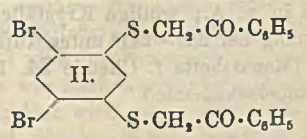
im Rk.-Prod. beweist. Bei genügend hoher Temp. vollzieht sich die Rk. innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit sogar nahezu quantitativ. Wird *Methylmagnesiumjodid* mit *Anisol* (10,8S) auf 200—220° erhitzt, so entweicht aus dem Kühler *Äthan;* der Rückstand liefert 8 g *Phenol.* — In gleicher Weise ergaben 12,2 g *Phenetol* beim Erhitzen mit CH_3MgJ auf 230° in 1 Stde. 7,5 g Phenol, während Ströme von *Propan* entweichen. — Bei Verwendung von Dimethoxybenzolen tritt, unter Äthanentw., in dem Maße, wie die B. der festen Verb. $C_6H_4(OMgJ)_2$ fortschreitet u. dem Rk.-Prod. die Fl. $[C_6H_4(OCH_3)_2]$ entzogen wird, die Tendenz zur Zers. auf, die bisweilen unter Rauch- und Flammenbildung sich vollzieht. Man wendet deshalb zweckmäßig Verdünnungsmittel an, bezw. einen Überschuß Dimethoxybenzol. — Eine Lsg. von *Hydrochinondimethyläther* in PAe. lieferte, mit $CH_3 \cdot MgJ$ auf 250° erhitzt, Hydrochinon neben etwas Hydrochinonmonomethyläther. — Demnach übt das GRIGNARDsche Reagens auf Alkoxylgruppen am Benzolkern in größerer Hitze die gleiche zersplitternde Wrkg. aus wie HJ, $AlCl_3$ etc., und es entstehen KW-stoffe neben Phenoxylmagnesiumhalogeniden, bezw. Phenolen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 269—71. 24/1. [12/1.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Cesare Finzi, *Einwirkung von Phenacylbromid auf Thioresorcin.* Vf. hat die Unterss. POSNERS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 4788; C. **1908.** I. 231 und frühere) über Kondensation des Thiophenols mit Ketonen und ungesättigten SS. auf mehrwertige Thiophenole, und zwar auf das *Thioresorcin* übertragen. Studiert wurde die Einw. von Halogenverbb., speziell die von Monochlortoluol, Monochloraceton, Äthylenbromid, Monochloressigsäure und Phenylacylbromid. Die Kondensation (in alkoh. NaOH) verlief nach folgendem Schema:

$$C_6H_4(\cdot SH)_2 + Hal \cdot R = C_6H_4(\cdot S \cdot R)_2 + H \cdot Hal$$

und lieferte bei den Bromderivaten fast quantitative Ausbeuten, geringere bei den Chlorderivaten. Die Kondensationsprodd. waren in den meisten Fällen feste, krystallinische Körper, nur in einigen Fll. Mit Phenacylbromid entsteht glatt *Diphenacylthioresorcin* (Formel analog I.), ein gegen sd. Alkali sehr beständiger Körper. Der Ketoncharakter der beiden CO-Gruppen ist erhalten geblieben (Dioxim, Bis-p-bromphenylhydrazon — das Bisphenylhydrazon krystallisiert nicht). Von verd. HNO_3 wird das Diphenacylthioresorcin nicht angegriffen, konz. oxydiert in der Hitze weitgehend. Mit k., konz. HNO_3 entsteht ein *Mononitroderivat,* wahrscheinlich mit der Nitrogruppe im zentralen Kern (I.). Einw. von Brom lieferte nicht, wie erwartet, ein Perbromid sondern ein *Dibromsubstitutionsprod.* (wahrscheinlich II.), doch wurde die Stellung der beiden Bromatome nicht weiter untersucht. Das





oben erwähnte *Perbromid* wurde erhalten durch Einleiten eines Stromes von gasförmiger HBr in die Chlf.-Lsg. des dem Diphenacylthioresorcin entsprechenden Sulfoxyds, $C_6H_4(\cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, als eine rote, krystallinische Substanz, die sich jedoch alsbald unter HBr-Abspaltung zersetzte und das oben erwähnte Disubstitutionsprod. lieferte. Das Diphenacylthioresorcin läßt sich leicht oxydieren. Mit H_2O_2 in essigsaurer Lsg. nach der Methode von HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 2836; C. **1908.** II. 1348) entstehen das *Sulfoxyd* und das *Sulfon,* letzteres

wird sicherer durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten. Durch den Übergang in das Sulfoxyd, bezw. Sulfon erscheint die Säurenatur der beiden S-haltigen Gruppen aufgehoben. Es wurde daher versucht, in Anlehnung an die Unterss. von FROMM u. FLASCHEN (LIEBIGS Ann. **394**. 310; C. **1913**. I. 907) durch Einw. von Hydroxylamin in saurer, bezw. sodaalkal. Lsg. zu stereoisomeren Substanzen zu gelangen, indessen wurde dabei nur ein einziges *Dioxim* erhalten. In der Hoffnung, daß die zwischen der Sulfon- und der Ketongruppe sitzende Methylengruppe der Methylierung zugänglich sei, wurde das Sulfon mit Methyljodid u. Natriummethylat (je 4 Mol.) in A. gekocht. Es entsteht hierbei eine Substanz von angenehmem, ätherartigem Geruch, wahrscheinlich das gesuchte Methylierungsprod., jedoch wurde die Verb. wegen Schwierigkeit der Reinigung nicht weiter untersucht.

Experimenteller Teil. (In Gemeinschaft mit Ida Parenti.) *Thioresorcin, 1,3-Phenylendimercaptan*, wurde nach KÖRNER (Gazz. chim. ital. **6**. 140) durch Reduktion des Zn-Salzes der m-Benzoldisulfonsäure mit Zn + HCl dargestellt (genaue Angaben s. Original). Glänzende Blättchen, F. 25°, $Kp._{17}$ 123°, $Kp._{38}$ 141°, Kp. 245°. — *Diphenacylthioresorcin*, $C_{22}H_{18}O_2S_2$ (analog Formel I.), Nadeln aus sd. A., F. 95°; unl. in W. und PAe., l. in A., Essigsäure und Essigester, sll. in Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, zl. in Ä.; beim Kochen mit konz. Kalilauge tritt nur ganz geringe Spaltung ein. — *Dioxim*, $C_{22}H_{20}O_2S_2N_2 = C_6H_4[\cdot S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$, Nadelbüschel aus Essigester oder A., F. 116°. — *Di-p-bromphenylhydrazon*, $C_{34}H_{28}N_4S_2Br_2 = C_6H_4[\cdot S\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Br)\cdot C_6H_5]_2$, Nadeln aus Chlf. + A., F. 167 bis 168°. — *Mononitrodiphenacylthioresorcin*, $C_{22}H_{17}O_3S_2$ (I.?), gelbe, prismatische Tafeln aus der Chlf.-Lsg. durch A., F. 166—167°; selbst in sd. A. fast unl., unl. in PAe., wl. in Essigester. — *Dibromdiphenacylthioresorcin*, $C_{22}H_{16}O_2S_2Br_2$ (II.?), Plättchen aus sd. Essigester oder aus der Chlf.-Lsg. durch A., F. 132°; unl. in A. und Lg., l. in Essigsäure, sd. Bzl. und in k. Aceton. — *Sulfoxyd des Diphenacylthioresorcins*, $C_{22}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, Prismen aus sd. A., F. 149°; l. in Chlf. und w. Essigester. — *Sulfon des Diphenacylthioresorcins*, $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4(\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, prismatische Nadeln aus sd. A., F. 175°. — *Dioxim des Sulfons*, $C_{22}H_{20}O_6N_2S_2$, durch Kochen des Sulfons in A. mit $H_2N\cdot OH\cdot HCl$, Krystalle, F. 206°, unl. in Chlf. und Ä., l. in Alkalien, wird daraus durch CO_2 wieder gefällt. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht weder ein Isomeres, noch ein Acetylderivat, sondern das ursprüngliche Sulfon. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 643—54. 18/12. [24/7.] 1913. Parma. Chem.-pharm. Inst. der Univ.) CZENSNY.

J. Pollak, *Über das Dithiobrenzcatechin*. (Vgl. POLLAK mit CARNIOL und TUCAKOVIĆ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3252; Monatshefte f. Chemie **31**. 695; C. **1909**. II. 1428; **1910**. II. 1533.) Über das als Ausgangsmaterial für die Darst. von Dithiobrenzcatechin verwendete *o-Benzoldisulfochlorid* enthält BEILSTEINS Handbuch, Bd. II, S. 116 irrtümlicherweise die Angaben von DREBES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 553) für o-Bensoldisulfochlorid, welche in Wirklichkeit für Phenetoldisulfochlorid gelten u. auch dort Bd. II, S. 833 richtig angeführt sind. Die Daten bei o-Benzoldisulfochlorid sind im Ergänzungsband II nicht richtiggestellt. Auch in RICHTERS „Chemie der Kohlenstoffverbindungen", Bd. II, S. 175 ist diese irrtümliche Annahme von der Darst. der o-Benzoldisulfosäure verzeichnet. Da die Entstehung dieser vermeintlichen o-Benzoldisulfosäure einen integrierenden Anteil an dem von DEUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2329; C. **1908**. II. 691) angestrebten Beweis für die o-Stellung der S-Atome im *Thianthren* bildet, ist dieser Beweis wohl nicht ganz stichhaltig. — Wird o-Benzoldisulfochlorid mit Sn und konz. HCl reduziert, so läßt sich mit Wasserdampf *Dithiobrenzcatechin*, $C_6H_6S_2$, überdest.; intensiv und unangenehm riechende Krystalle vom F. ca. 28° u. Erstarrungspunkt 26°; $Kp._{17}$ 119—120°; ll. in A., Ä., Bzl. und Essigester. Teils im Reaktionskolben,

teils im Kühler bei Vakuumdest. finden sich rote Massen, welche Gemenge von Dithiobrenzcatechin u. einer in verd. SS. fast unl., in Alkalien l., weißen oder bald rot werdenden Zinnchlorürverb. desselben enthalten. Die große Stabilität der Zinnverb. erinnert an das Verhalten der Farblacke, doch kann das Dithiobrenzcatechin kaum als beizenziehender Farbstoff bezeichnet werden. Dithiobrenzcatechin ist noch leichter oxydabel als Dithioresorcin, z. B. beim Stehen der alkoh. aber alkoh.-wss.-alkal. Lsg.; das auch mit NH_3 und Perhydrol sich bildende Oxydationsprod. hat annähernd die Zus. $(C_6H_4S_2)_2$ und bildet weiße, in A., Bzl. und Essigester swl. Flocken. — *Diacetyldithiobrenzcatechin*, $C_6H_4(SCOCH_3)_2$; Krystalle (aus A.); F. 86,5 bis 88,5°; ll. in Ä., Bzl. und Essigester. — *Dithiobrenzcatechindimethyläther*, $C_6H_4(SCH_3)_2$; Krystalle (aus A.) von tiefem F. — *Dipikrylderivat des Dithiobrenzcatechins*, $C_6H_4[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$; mittels Pikrylchlorid dargestellt; gelbe Kryställchen (aus Eg.); F. 267,5—269°; swl. in Bzl. und Essigester, fast unl. in A. und Ä. — *Verb.* $C_6H_4(SCH_2CO_2H)_2$; aus Dithiobrenzcatechinalkali und alkal. Chloressigsäurelsg.; Krystalle (aus W.); F. 209—211°; zll. in A. und Essigester, wl. in Ä. u. Bzl. — *Verb.* $C_6H_4(SCH_2CO_2H)_2$; aus *Dithioresorcin* u. Monochloressigsäure; Krystalle (aus W.); F. 129—131°; leichter l. in W. als die Dithiobrenzcatechinverb.; ll. in A. und Essigester, wl. in Bzl. und Ä. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1673—84. Dez. [10/7.*] 1913. I. Chem. Lab. Univ. Wien.) BLOCH.

J. v. Braun und G. Kirschbaum, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. XII.* Bei der Unters. der Verbb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ haben v. BRAUN, GRABOWSKI u. KIRSCHBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1266; C. **1913**. I. 1918) festgestellt, daß die Angliederung einer Methylgruppe an das mittelständige C-Atom der aliphatischen Kette im Hydrozimtalkohol und -aldehyd auf die Geruchsnuance einen deutlicheren Einfluß ausübt, als wenn die zum Benzolkern benachbarte Stellung vom Methyl eingenommen wird. Um zu entscheiden, ob die β-Stellung des Methyls zum Hydroxyl oder eine β-Stellung zum Benzolkern das ausschlaggebende Moment bildet, haben die Vff. den *β-Methyl-δ-phenylbutylalkohol*, den *β-Methyl-ε-phenylamylalkohol*, den *β,δ-Dimethyl-ε-phenylamylalkohol*, den *α-Methyl-δ-phenylvaleraldehyd* u. den *α,γ-Dimethyl-δ-phenylvaleraldehyd* dargestellt. Hierbei hat sich ergeben, daß diese neuen Verbb. etwas verschieden von den nichtmethylierten Gliedern riechen, daß aber die Methylierung den Geruch so außerordentlich schwächt, daß ein genauer Vergleich der Nuancen kaum noch möglich ist.

Phenäthylmethylmalonsäurediäthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. Aus Phenäthylmalonsäurediäthylester u. CH_3J in der üblichen Weise. Fl., $Kp._{20}$ 192°. — *Phenäthylmethylmalonsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$. Aus dem Ester durch wss.-alkoh. KOH. F. 160°. — *α-Methyl-γ-phenylbuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus der Malonsäure bei 165°. Fl., $Kp._{19}$ 180°. Es ist fraglich, ob in der von WILLGERODT und MERK (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 194; C. **1909**. II. 981) als α-Methyl-γ-phenylbuttersäure beschriebenen Verb. vom F. 67,5° diese S. vorliegt. — *Äthylester*, $C_{13}H_{18}O_2$. Fl., $Kp._{17}$ 143—144°. — *β-Methyl-δ-phenylbutylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Reduktion des Esters mittels Na und 60%ig. A. Ziemlich zähes Öl, $Kp._{18}$ 145—148°; $D.^{20}_4$ 0,9719. — *γ-Phenylpropylmethylmalonsäurediäthylester*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Durch Methylierung des Phenylpropylmalonesters. $Kp._{15}$ 194°. — *Estersäure*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Beim Erwärmen des Diäthylesters mit wss.-alkoh. KOH. Öl. — *α-Methyl-δ-phenylvaleriansäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)CO_2 \cdot C_2H_5$. Bei der Dest. der Estersäure. $Kp._{17}$ 158°. — *α-Methyl-δ-phenylvaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus dem Methylester mittels KOH. Öl, $Kp._{19}$ 190°. — *β-Methyl-ε-phenylamylalkohol*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Reduktion des Methylphenylvaleriansäureäthylesters. Fl.;

$Kp._{10}$ 159—160°; $D.^{20}_4$ 0,9642. — *Chlorid*, $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$. Beim Erhitzen des Methylphenylamylalkohols mit rauchender HCl auf 120°. $Kp._{18}$ 140—142°. — *Jodid*, $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2J$. Aus dem Chlorid mittels NaJ. $Kp._{20}$ 160 bis 166°. — *Nitroverb.*, $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$. Aus dem Jodid mittels $AgNO_2$ neben dem Nitrit ($Kp._{18}$ ca. 130°). Gelbe Fl., $Kp._{18}$ 172—180°. — *α-Methyl-δ-phenylvaleraldehyd*, $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Bei der Reduktion der Nitroverb. mittels $SnCl_2$ u. bei nachfolgendem Kochen des erhaltenen öligen Oxims mit 15%ig. H_2SO_4. $Kp._{21}$ 148—152°.

γ-Phenylisobutylmalonsäurediäthylester, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)$. Aus Phenylisobutylbromid u. Malonester. $Kp._{11}$ 189°. — *Phenylisobutylmethylmalonsäurediäthylester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$. Aus dem ebenso beschriebenen Ester durch Methylierung. $Kp._{13}$ 192—194°. — *Phenylisobutylmethylmalonsäure*. Aus dem entsprechenden Ester mittels Alkalien. Fl. — *Phenylisobutylmethylessigsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Kp. 282—284°. — *Äthylester*, $C_{15}H_{22}O_2$. $Kp._{25}$ 154°. — *β,δ-Dimethyl-ε-phenylamylalkohol*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)CH_2\cdot OH$. $Kp._{17}$ 156—158°; $D.^{20}_4$ 0,9549. — *β,δ-Dimethyl-ε-phenylamylchlorid*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$. $Kp._{20}$ 146—148°. — *Jodid*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2J$. $Kp._{20}$ 163—166°. — *Nitroverb.*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NO_2$. $Kp._{20}$ 176—181°. — *α,γ-Dimethyl-δ-valeraldehyd*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. $Kp._{20}$ 151—156°; mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 262—69. 21/1. [9/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Vecchiotti, *Untersuchungen über Hydrazone*. Fortsetzung von Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 75; C. **1913**. II. 1044. *Phenylhydrazon des Benzaldehyds*, granatrote Krystalle mit bläulichem Reflex, wurde manchmal auch in einer hellgelben Form erhalten, welche sich alsbald in die rote umwandelte. Beim Fällen der h. Lsg. der roten Form in wenig A. mit viel h. W. entsteht ein roter Nd., welcher nach ca. 3 Min. gelb wird, kleine Schuppen, ist beständig, wird bei 97° rot und schm. wie die rote Form bei 159°. Beim Waschen mit A. oder beim Reiben mit einem Glasstabe geht die gelbe Form ebenfalls in die rote über.

p-Bromphenylhydrazone: *des o-Nitrobenzaldehyds*, rote Nadeln, F. 189°, läßt sich nicht in eine andere Modifikation überführen. — *des m-Nitrobenzaldehyds*, orangerote nadelförmige Krystalle, tritt leicht auch in einer gelben Form auf. Meist erhält man ein Gemisch beider Formen, die sich nicht isolieren ließen. — *des p-Nitrobenzaldehyds*, rote Nadeln, scheint in keiner zweiten Form zu existieren.

o,p-Dibromphenylhydrazone: *des o-Nitrobenzaldehyds*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, orangerote, nadelförmige Krystalle aus A. oder Eg., F. 204—206°, konnte in einer zweiten Form nicht erhalten werden. — *des m-Nitrobenzaldehyds*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 207°. — *des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, orangerote Nadeln aus A., F. 205°, beim Fällen der alkoh. Lsg. in der Hitze oder in der Kälte mit W. erhält man gelbe Schuppen, die bei 140° oder bei längerem Liegen oder beim Umkrystallisieren aus Essigsäure sich in die orangerote Form umwandeln.

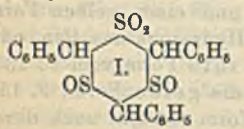
Methylphenylhydrazone: *des o-Nitrobenzaldehyds* existiert nur in einer roten Modifikation; — *des m-Nitrobenzaldehyds* in einer roten und einer gelben Form. — *des p-Nitrobenzaldehyds*, durch Umkrystallisieren des Hydrazons aus Bzn. oder durch Erwärmen der gelben Form (auf 130°) entsteht die rote Form vom F. 135°, durch rasches Umkrystallisieren aus 60%ig. A. oder PAe. die gelbe Form, F. 132° (im vorgewärmten Bade), wird rot bei 130°; die gelbe Form entsteht auch durch Verreiben der roten mit einem Krystall der gelben im Mörser oder durch Impfen der Aufschwemmung in PAe. mit einem gelben Keim.

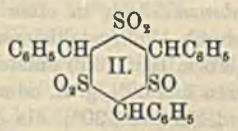
Benzylphenylhydrazone: *des o-Nitrobenzaldehyds*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, scheidet sich in

roten Krystallen ab, die beim Umkrystallisieren aus A. gelb werden, F. 105 bis 106°; beim Umkrystallisieren aus Essigsäure beobachtet man die B. von Spuren der roten Form. Die beiden Formen konnten bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden. — *des m-Nitrobenzaldehyds*, gelbe Krystalle, F. 140 bis 141°, eine andere Modifikation konnte nicht erhalten werden. — *des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, gelbe Krystalle, F. 130°, krystallisiert aus allen Lösungsmitteln in der gelben Form, beim Fällen der alkoh. Lsg. mit W. sind der gelben Form winzige Mengen roter Krystalle beigemischt, welche aber nach einigen Tagen wieder in die gelbe Form übergehen; beim Erhitzen der gelben Form im Röhrchen wird sie bei 125° rot.

p-Nitrophenylhydrazone: *des Zimtaldehyds*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 194°, beim Erhitzen beobachtet man bei 170—180° Aufhellung, beim Abkühlen kehrt die dunkelrote Farbe wieder; durch Umkrystallisieren aus A. erhält man je nach den Bedingungen die rote oder orange Form, stets rot krystallisiert sie aus Formamid, durch Fällen der alkoh. oder essigsauren Lsg. mit wenig W. entsteht die orangefarbene Form; diese läßt sich unverändert aus A. und Bzl. umkrystallisieren; F. 193°, das Gemisch beider Formen schm. bei derselben Temp.; beim Umkrystallisieren aus Essigsäure geht die orange Form in die rote über. — *des p-Dimethylaminobenzaldehyds*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, durch Krystallisieren des Rohprod. aus A. entsteht ein Gemisch zweier Formen, F. 186°. Aus PAe. entsteht nur die rote Form (rote Nadeln aus Chlf., F. 187° unter Zers.), aus Essigester oder Toluol werden gleichzeitig Spuren grüner Krystalle erhalten, welche nach einigen Tagen verschwinden; aus Aceton oder Formamid, reiner aus Benzol, krystallisiert die dunkelgrüne Form mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, swl. in Bzl., schm. bei derselben Temp. wie die rote Form. — *des Benzophenons*, schwefelgelbe Nadeln, F. 155°, eine andere Form konnte nicht erhalten werden. — *des Acetophenons*, orangegelbe Nadeln, F. 184°. Ließ sich ebensowenig wie das vorhergehende in eine zweite Form überführen. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 637—43. 18/12. 1913. Bologna. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

O. Hinsberg, *Über Oxyde und Isomere aus Trithiobenzaldehyd.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 49; C. **1913**. II. 489.) β-Trithiobenzaldehyd (cis-Form, F. 225 bis 226°) geht bei der Einw. von H_2O_2 und Eg. im wesentlichen in eine Verb. $(C_6H_5CHS)_3O_4$, in ein *Trithiobenzaldehydtetroxyd* über, welcher zweifellos die Konstitution I. eines *Disulfoxydsulfons* zukommt; sie ist offenbar das sauerstoffreichste Prod., welches bei der Rk. überhaupt entstehen kann. Läßt man das Tetroxyd während mehrerer Tage in Berührung mit konz. brauner HJ (D. 1,96), so wird es glatt zu einem neuen Trithiobenzaldehyd reduziert, *dem δ-Trithiobenzaldehyd* (F. 180°). Dieser wird wie der γ-Aldehyd durch Auflösen in Bzl. oder Eg. in den stabilsten, den β-Trithiobenzaldehyd, umgewandelt. Das Tetroxyd gehört ebenfalls der δ-Reihe an. Unterwirft man den γ-Trithiobenzaldehyd (F. 166°) der Einw. von H_2O_2 in Eg., so erhält man als höchste erreichbare Oxydationsstufe das *Pentoxyd*, $(C_6H_5CHS)_3O_5$, welches seiner Konstitution nach ohne Zweifel ein *Disulfonsulfoxyd* II. ist. Auch dieses γ-Pentoxyd läßt sich, wenn auch schwieriger als das





δ-Tetroxyd, durch konz. HJ reduzieren, u. zwar zum β-Trithiobenzaldehyd. Es ist also die schon bekannte γ-Form gegen Lösungsmittel beständig und wird durch braune HJ in die β-Form, während die neue δ-Form umgekehrt gegen HJ beständig ist, aber durch Lösungsmittel in die β-Form übergeht. Bei der Behandlung mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 werden γ-Trithio-

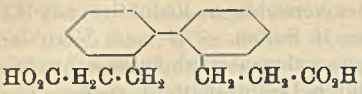
formaldehydpentoxyd und δ-Trithioformaldehydtetroxyd in das gleiche Tribenzalsulfon verwandelt. Die Isomerie, welche bei der vorsichtigen Reduktion mit HJ erhalten bleibt, verschwindet also beim Übergang in Sulfon. — β- und δ-Trithiobenzaldehyd sind analog wie die Trithioformaldehyde wahrscheinlich durch Schwefelisomerie miteinander verknüpft (Umwandlung durch Lösungsmittel); β- u. γ-Trithiobenzaldehyd können dagegen sehr wohl im Verhältnis der cis-trans-Isomerie nach BAUMANN und FROMM stehen. Doch bedürfen noch manche Erscheinungen der Aufklärung.

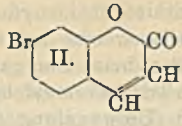
δ-Trithiobenzaldehydtetroxyd, $(C_6H_5CHS)_3O_4$ (I.); bleibt beim Auskochen mit Chlf. zurück; Nädelchen (aus Eg.); F. 256—257° unter Zers.; swl. in A. u. Chlf.; zers. sich bei längerem Erwärmen auf 130—140°; liefert beim Erwärmen mit verd. NaOH eine hellgelbe Fl., welche sich später entfärbt; geht mit der zwanzigfachen Menge konz. HJ über in *δ-Trithiobenzaldehyd*; schwach bräunlich gefärbtes krystallinisches Pulver vom F. 180°. — *γ-Trithiobenzaldehydpentoxyd*, $(C_6H_5CHS)_3O_5$ (II.); Nädelchen (aus h. Eg.); Zersetzungspunkt 254°; swl. in A. u. Chlf.; beim Erhitzen auf 130° beginnt Zers.; wl. in k. verd. NaOH. — *Tribenzaltrisulfon*, $(C_6H_5CHSO_2)_3$; wl., Nädelchen (aus h. Eg.); ist bei 300° noch nicht geschm.; wird durch NaOH in die hellgelbe Lsg. des beim Kochen beständigen Na-Salzes übergeführt; wird von konz. HJ nicht verändert. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **88**. 800—10. 29/11. 1913. Freiburg i/Br.) BLOCH.

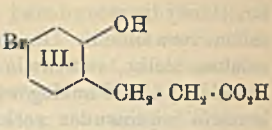
Grete Lasch, *Über einige Derivate des o-Chlorbenzaldehyds und der Melilotsäure.* Es werden hauptsächlich o-Chlorzimtsäure (vgl. MEYER, BEER, Monatshefte f. Chemie **34**. 1173; C. **1913**. II. 1490), o-Chlorhydrozimtsäure und deren Derivate, sowie Abkömmlinge der Melilotsäure beschrieben. — Die Darst. von *o-Chlorzimtsäure*, $C_9H_7O_2Cl$, erfolgt durch 8-stdg. Erhitzen von 100 g o-Chlorbenzaldehyd mit 150 g Essigsäureanhydrid und 50 g Kaliumacetat auf 150°, dann 180—190°; Nadeln (aus A.), F. 211°, ll. in sd. A. u. Ä., weniger in Bzl., fast unl. in PAe. u. W. Na-Salz, Krystalle (aus h. W. oder A.), ll. in h. W., wl. in NaOH. Das K-Salz ist in W. noch leichter l., wl. in KOH. — *Methylester*, $C_{10}H_9O_2Cl$, mit sd. $CH_3OH + H_2SO_4$ dargestellt, Platten, F. 10,5° zu gelblicher Fl., Kp. 278—279°, riecht angenehm zimtsäureähnlich. — *Amid*, C_9H_8ONCl, aus dem Methylester mit konz. wss. NH_3 bei mehrtägigem Schütteln oder 12-stdg. Erwärmen auf 100° in nahezu quantitativer Ausbeute, auch über das mit Thionylchlorid erhältliche Chlorid darstellbar; Nadeln (aus A.), F. 168°, ll. in h. A., wl. in W. und Bzl., unl. in PAe. Ringschluß unter Austritt des Cl und eines Amidwasserstoffs ist auch bei Ggw. von Cu und hohen Tempp. nicht zu erzielen. — *o-Chlorzimtsäurenitril*, C_9H_6NCl, entsteht aus dem Amid durch 2-stdg. Kochen mit 5 Tln. Thionylchlorid; Nadeln (aus PAe.), F. 40°, ll. in w. PAe.

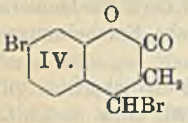
o-Chlorhydrozimtsäure (o-Chlorphenylpropionsäure) entsteht aus Chlorzimtsäure in verd. NaOH mit Natriumamalgam; Nadeln (aus viel W.), F. 97°, ll. in A., Aceton, Eg., wl. in W., unl. in PAe. — Gibt bei 3-stdg. Kochen mit $CH_3OH + H_2SO_4$ den *Methylester*, der bei starkem Abkühlen glasig erstarrt, Kp. 255°. — *Amid*, mit Thionylchlorid dargestellt, Blättchen (aus stark verd. A.) oder Nadeln (aus Bzl.), F. 119°, ll. in A. und Bzl., wl. in W., unl. in PAe., Aceton u. Eg. — *Nitril*, aus dem Amid mit sd. Thionylchlorid, Kp. 267—268°; gibt bei der Reduktion, am besten mit Na u. A., unter Resubstitution des Cl Phenylpropylamin. — 15-stdg. Erhitzen von o-Chlorhydrozimtsäure mit überschüssigem Ätzbaryt u. wenig W. auf 200 bis 220° unter Druck führt nicht zur B. von Melilotsäure (vgl. DRP. 249939; C. **1912**. II. 655), sondern liefert eine S., die möglicherweise die Zus. $C_{18}H_{18}O_4$ = I. hat; Nadeln (aus stark. verd. A.), F. 180—181°. Dagegen gelangt man mit KOH oder NaOH zur *Melilotsäure*.

I.









Melilotsäure liefert beim Dest., ferner beim Lösen in bei 0° gesättigter HBr und bei Einw. von Thionylchlorid ihr *Anhydrid*; Krystalle, F. 25°, Kp. 272°. Beim Erhitzen des Anhydrids mit Br entsteht nicht, wie HOCHSTETTER (LIEBIGS Ann. **226**. 355) angibt, Cumarin, sondern mit Wasserdampf flüchtiges *5-Bromcumarin* und die nicht flüchtige *Brommelilotsäure*. Man saugt mittels eines langsamen Luftstromes langsam 1 Mol. Br durch das auf 170—200° erhitzte Anhydrid. — *5-Bromcumarin*, $C_9H_5O_2Br_2$ = II., wird auch durch 8-stdg. Erhitzen von 1,2,5-Bromsalicylaldehyd mit Kaliumacetat u. Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten; Krystalle (aus PAe.), F. 161°. — Die entstandene *Brommelilotsäure* ist identisch mit der aus Melilotsäureanhydrid und Br in CS_2 bei gewöhnlicher Temp. entstehenden (im direkten Sonnenlicht verläuft die Rk. binnen 1 Stde.); farblose Krystalle (aus sd. Bzl.), F. 142°, färbt sich an der Luft und im Licht schwach rosa. Entsteht auch aus 5-Bromcumarin mit Natriumamalgam u. wss. A. Gibt bei höherer Temp. ihr außerordentlich beständiges *Anhydrid*, F. 105°, Kp. 320 bis 322°. — Läßt man auf Brommelilotsäureanhydrid ein weiteres Mol. Br bei 170 bis 200° einwirken, so wird das Br quantitativ verbraucht unter B. von HBr und Bromcumarin in guter Ausbeute. Demnach verläuft die Einw. von Br auf Melilotsäureanhydrid unter den von HOCHSTETTER angegebenen Bedingungen unter primärer B. von 5-Brommelilotsäureanhydrid, von dem ein Teil mit weiterem Br in die unbeständige, in der Seitenkette bromierte Verb. IV. übergeht; letztere zerfällt bei der angewandten Temp. in Bromcumarin und HBr. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1653—64. 1/12. [24/4.*] 1913. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Hans Meyer, Robert Beer und Grete Lasch, *Eine neue Synthese des Cumarins.* o-Chlorzimtsäure liefert zwar beim Erhitzen mit wss. Lauge, zumal $Ba(OH)_2$, Spuren von Cumarin, aber die Temp., bei der das Halogen substituiert wird, fällt mit der Zersetzungstemp. der Chlorzimtsäure zusammen; dagegen gelangt man beim Erhitzen der o-Chlorhydrozimtsäure mit Alkalien unter Druck auch ohne Zusatz von Katalysatoren glatt zur Melilotsäure. Das Anhydrid der letzteren, das *Dihydrocumarin*, ist durch Br unter den von HOCHSTETTER angegebenen Bedingungen nicht in Cumarin überführbar (vgl. vorsteh. Ref.), wohl aber bei einer um 100° höheren Temp.; unter diesen Bedingungen läßt sich das Br auch durch eine Reihe anderer Dehydrierungsmittel, so durch Cl, S und O, ersetzen.

Experimenteller Teil. *o-Chlorzimtsäure* wird zweckmäßig durch 40-stdg. Erhitzen von o-Chlorbenzalchlorid mit 1,8 Mol. Eg. und 5 Mol. Kaliumacetat auf 210—220° dargestellt. — Die Reduktion zu *o-Chlorhydrozimsäure* erfolgt bequemer als mit Natriumamalgam auf elektrolytischem Weg. Der von den Vff. hierzu konstruierte und auch für andere Zwecke empfohlene *Apparat* (Abbildung im Original) besteht aus einem breiten, dickwandigen Glaszylinder mit 3 cm hoher Quecksilberschicht, in die nahe am Rande ein mit 25%ig. NaOH gefüllter Lampenzylinder 1 cm tief eintaucht. Als positive Elektrode dient ein dicker, am unteren Ende eine Spule tragender Nickeldraht, als negative ein durch ein Glasrohr isolierter, bis nahe an den Boden des äußeren Gefäßes geführter, 2 mm dicker und unten spiralig gewundener Eisendraht. Quecksilber und Außenflüssigkeit (60 g Chlorzimtsäure u. 120 ccm 25%ig. NaOH + 1200 ccm W.) werden gerührt. Die Stromausbeute (2 Amp. pro 10 qcm Kathodenoberfläche, 20,5 Volt) ist nahezu theoretisch.

Über den Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe in aromatischen Substanzen. m-Brom- und o-Chlorbenoesäure wurden durch 8-stdg. Erhitzen mit wss. $Ba(OH)_2$ im Autoklaven auf 190—200° nicht angegriffen, während *o-Jodbenzoesäure* in der gleichen Zeit schon bei 170° alles Halogen in Ionenform abspaltet, und *o-Brombenzoesäure* ebenfalls reichliche Mengen durch $AgNO_3$ fällbares Br liefert. In den Fällen, wo Rk. stattgefunden hatte, wurde Salicylsäure und durch teilweise Zerstörung derselben gebildetes Phenol, aber keine Spur von isomeren Oxybenzoesäuren aufgefunden. — Die Überführung der Chlorhydrozimtsäure in *Melilotsäure* erfolgt durch 22-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. NaOH und 2 Tln. W. auf 245—250°; Ausbeute über 90%.

Zur Darst. von *Melilotsäureanhydrid* erhitzt man die SS. einige Zeit auf den Kp. und destilliert dann; als Nebenprod. entsteht o-Äthylphenol. Reines Anhydrid bleibt am Licht farblos. — *Cumarin*, F. 71° (aus PAe.) entsteht in 70—80% Ausbeute, wenn man einen langsamen Strom von Bromdampf (1 Mol.) über auf 270 bis 300° erhitztes Melilotsäureanhydrid leitet; Cl liefert die gleiche Ausbeute. Durch 5—8-stdg. Kochen von Melilotsäureanhydrid im Sauerstoffstrom entstehen neben Harzen gegen 50% Cumarin, während Luft allein eine Dehydrierung des Melilotsäureanhydrids in derselben Zeit nicht in merklicher Menge bewirkt. Beim Erhitzen von Melilotsäureanhydrid mit Schwefel entwickelt sich von 210° an H_2S; durch langsames Steigern der Temp. auf 300° läßt sich 1 Mol. S. völlig als H_2S verflüchtigen (10 Stdn. bei 3 g Anhydrid). Ausbeute an Cumarin über 70%. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1665—72. 1/12. [24/4.*] 1913. Prag. Chem. Lab. der Deutschen Univ.) HÖHN.

Friedrich Wollring, *Über das Verhalten der m-Nitrozimtsäure in Beziehung zur o- und p-Säure.* Veranlaßt durch die Publikation von REICH, KOEHLER (S. 143), berichtet Vf. über seine Verss., welche die Frage behandeln, inwieweit die Nitrogruppe in m-Stellung auf die Reaktionsfähigkeit der Seitenkette einen Einfluß ausübt. Zur Unters. verwendete man die in der Seitenkette bromierten m-Nitrozimtsäuren; die Resultate der genannten Vff. können im großen u. ganzen bestätigt werden. — Bei der Darst. des m-Nitro-ω-bromstyrols wurden zwei isomere Körper erhalten; der ölige geht durch Erhitzen in den festen über. — Aus den Verss. geht hervor, daß, während durch Einführung der Nitrogruppe in die o- oder p-Stellung der Zimtsäure die Festigkeit der Bromatome in der Seitenkette bedeutend gelockert wird, die NO_2-Gruppe in m-Stellung einen derartigen Einfluß nicht ausübt. Vielmehr scheint sich das m-Nitrozimtsäuredibromid in dem Verhalten gegen KOH dem Zimtsäuredibromid zu nähern.

m-Nitrozimtsäuredibromid, durch Einw. von Brom auf m-Nitrozimtsäure; Krystalle aus Toluol; F. 175°. Wird durch Kochen mit W. langsam zers. unter B. des labilen *m-Nitro-ω-bromstyrols* (Allo-m-nitro-ω-bromstyrol). Aus diesem Grunde zeigt aus W. krystallisierte S. einen zu niedrigen F. Na-Salz, krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser; etwas l. in k. W., wl. in NaOH. — Ca-Salz, krystallisiert mit 4 Mol. W.; wl. in k. W. — *Äthylester des m-Nitrozimtsäuredibromids*, durch Kochen des m-Nitroesters in CS_2 mit Brom; F. 86—87°; ll. in A. Gegen W. von 100° beständig; durch 3-tägiges Erhitzen mit W. auf 135° wird m-Nitrozimtsäure regeneriert; bei 200° erfolgt diese Rk. in wenigen Stunden. — *Methylester* wird wie der Äthylester gewonnen; F. 91—92°. — Durch Einw. von KOH in A. auf m-Nitrozimtsäuredibromidäthylester erhält man die beiden isomeren m-Nitro-α-bromzimtsäuren, sowie deren Äthylester; der *allo*-Ester ist ein Öl, der andere krystallisiert. — *α-Brom-m-nitrozimtsäure*, lange Nadeln durch Sublimation im Vakuum; F. 218°; gegen k. NaOH beständig. Na-Salz krystallisiert mit 2 Mol. W.; wl. in NaOH; gegen siedendes W. beständig. — Ba-Salz, swl. in k. W.

— Äthylester, lange Nadeln aus A.; F. 74°; im Vakuum unzersetzt destillierbar. — *allo-Brom-m-nitrozimtsäure*, beim Erhitzen im Vakuum sublimiert die stabile Säure vom F. 218°. — *Methylester*, lange Nadeln, F. 82—83°; im Vakuum unzers. destillierbar. — *Äthylester*, aus m-Nitrozimtsäuredibromidäthylester mit weniger als 2 Mol. KOH; Öl, das bei der Vakuumdest. in den stabilen Ester übergeht. — allo-m-Nitro-ω-bromstyrol; gelbes Öl aus dem Na-Salz des m-Nitrozimtsäuredibromids durch Wasserdampf. Wird beim Aufbewahren dunkel. Bei der Dest. im Vakuum lagert es sich in *m-Nitro-ω-bromstyrol* um; lange, schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 78—79°. — Das Na-Salz des m-Nitrozimtsäuredibromids liefert bei 200° unter Abspaltung von HBr und CO_2 m-Nitro-ω-bromstyrol und α-Brom-m-nitrozimtsäure (F. 218°). — *m-Nitrophenylpropiolsäure*, durch Behandlung von m-Nitrozimtsäuredibromidäthylester mit überschüssigem Ätzkali. Reinigung über das Ba-Salz. Letzteres gibt beim Erhitzen mit W. *m-Nitrophenylacetylen;* F. 27°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 108—11. 24/1. 1914. [2/12. 1913.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Friedrich Wollring, *Untersuchungen über die Allonitrozimtsäuren.* Durch Belichtung konnte m-Nitrozimtsäure zu 22% in die allo-Form übergeführt werden, die p-Säure nur zu ½%. Letztere gewinnt man zweckmäßig durch Nitrierung der Allozimtsäure. — *Allo-m-nitrozimtsäure*, durch Belichten des Lsg. von m-Nitrozimtsäure in NH_3 + A. mit einer Quecksilberamalgamlampe; kleine Nadeln aus den meisten Lösungsmitteln; F. 158°. Durch Belichten in Chlf. bei Ggw. einer Spur Brom wird die stabile S. vom F. 198° regeneriert. — *Äthylester*, durch Einleiten von HCl in die Lsg. von allo-Säure in A.; dabei entsteht außer dem öligen allo-Ester auch stabiler Ester vom F. 78—79°. Mit alkoh. KOH wird der labile Ester leicht verseift. — *Allo-m-nitrozimtsäuredibromid*, durch Eintragen von Allo-m-nitrozimtsäure in fl. Brom; Krystalle aus h. Bzl.; F. 121°. — *Allo-m-aminozimtsäure*, aus der Nitrosäure in NH_3 durch Ferrosulfat u. Barythydrat; gelbe Krystalle; F. 193°; in den meisten Mitteln selbst in der Hitze wl. — Chlorhydrat, große Krystalle; sll. in W. Beim Kochen des Chlorhydrats mit Methyl- oder Äthylalkohol erfolgt Veresterung. — Methylester, nicht erstarrendes Öl. Auch der Äthylester ist ein Öl, das in der Kälte nicht fest wird.

Allo-m-oxyzimtsäure, durch Verkochen der mit $NaNO_2$ behandelten Lsg. von Allo-m-aminozimtsäure in sehr verd. HCl; öliger Körper, der in der Kältemischung zu einer gummiartigen M. erstarrt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert Allo-m-oxyzimtsäure die bei 110—111° schm. Hydroxycumarsäure. — *Allo-p-nitrozimtsäure*, durch Nitrieren von Allozimtsäure mit rauchender NO_2-freier HNO_3 bei 0—5°. Versetzt man dann mit Eis, löst die gelb ausfallende S. in NH_3 und fällt fraktioniert mit HCl, so fällt zuerst Allo-o-nitrozimtsäure vom F. 146—147°; aus den späteren Fraktionen kann durch häufiges Krystallisieren aus Toluol und Chlf. Allo-p-nitrozimtsäure gewonnen werden. Sie bildet gelbe Krystalle vom F. 143°; ll. in Bzl., Toluol, Chlf., A. Durch Belichtung, besonders bei Ggw. von Br, tritt Umlagerung in die stabile S. ein. — Aus dem Nitrierungsgemisch der Allozimtsäure erhält man durch Reduktion mit Ferrosulfat leicht *Allo-p-aminozimtsäure*, Wird das Reduktionsgemisch mit NH_3 alkal. gemacht, so wird aus Allo-o-nitrozimtsäure direkt *Carbostyril* gebildet, das aus der alkal. Fl. in langen Fäden krystallisiert. Die Allo-p-aminozimtsäure bildet gelbe Nadeln, F. 103—104°. — Chlorhydrat, spießige Krystalle; ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 111—15. 24/1. 1914. [26/12. 1913.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Ph. Barbier und **V. Grignard**, *Über die stereoisomeren Camphancarbonsäuren.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 342; C. **1910**. II. 26; ferner A. HESSE,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1127; C. **1906**. I. 1423; HOUBEN und DOESCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3435; C. **1911**. I. 77.) Im Gegensatz zu HOUBEN und DOESCHER halten Vff. das feste Chlorhydrat des l-Pinens für ein Gemisch oder besser für ein Komplex von 2 Stereoisomeren. Gebt man nämlich von einem französischen Pinen, $[\alpha]_D = -35^0 17'$, aus, so erhält man durch Sättigen der alkoh. Pinenlsg. mit trockenem HCl-Gas bei 75—80° das feste Chlorhydrat (B), F. 126°, $[\alpha]_D = -21^0 66'$, während durch Sättigen des Pinens in der Kälte das feste Chlorhydrat (A), F. 127°, $[\alpha]_D = -25^0 20'$, entsteht. Verwandelt man das Chlorhydrat (B) bei einer 35° nicht übersteigenden Temp. in die Mg-Verb. und behandelt dieselbe mit CO_2, so erhält man eine rechtsdrehende, in Nadeln krystallisierende S. vom F. 76—78°. Unter dem Einfluß der Hitze, ferner beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, mit aromatischen Aminen und besonders mit Mineralsäuren isomerisiert sich diese S. mehr oder weniger rasch in eine linksdrehende, in Nadeln krystallisierende S. vom F. 88—89°.

Wiederholt man die gleichen Prozesse mit dem festen Chlorhydrat (A), so erhält man, wenn die Darst. der Mg-Verb. in der Kälte erfolgt, eine in Nadeln vom F. 73—74° krystallisierende S., die aber linksdrehend ist. Diese S. isomerisiert sich wie die vorhergehende, wenn auch etwas schwieriger; die neue S. bildet Nadeln vom F. 86—87°, sie ist linksdrehend und besitzt eine optische Aktivität, welche derjenigen der S. vom F. 88—89° nahezu gleichkommt. Diese beiden SS. sind offenbar identisch; die erstere enthält vielleicht eine geringe Menge der rac. Verb. Sie geben beide dasselbe p-Toluid vom F. 185° und dasselbe Anilid vom F. 179°. Behandelt man die ursprüngliche d- u. l-Säure gleichfalls mit p-Toluidin, bezw. Anilin, so erhält man dasselbe Toluid, bezw. Anilid, woraus folgt, daß diese SS. durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in ihr stabiles Isomeres umgelagert werden.

Um die Natur dieser Isomerisierung noch weiter aufzuklären, haben Vff. aus rac. Pinen ein rac. festes Chlorhydrat (B) dargestellt und dieses der gleichen Behandlung unterworfen. Hierbei wurde eine in Nadeln vom F. 78—80° krystallisierende rac. S. erhalten, die sich unter den oben angegebenen Bedingungen in Prismen vom F. 93—94° isomerisierte. Diese beiden Isomeren gaben das gleiche Anilid vom F. 151° (HOUBEN) und das gleiche p-Toluid vom F. 168—169°.

Zur Erklärung dieser Tatsachen muß angenommen werden, daß in jedem einzelnen Falle die beiden von der Theorie vorgesehenen Stereoisomeren vorliegen, von denen das am höchsten schm. das stabilere ist. — Die stabilen SS. werden als α-Camphancarbonsäuren bezeichnet. Die opt.-akt. S. vom F. 88—89° wäre die α^-- oder l-Camphancarbonsäure oder l-Bornylcarbonsäure, die S. vom F. 93—94° die rac. Camphancarbonsäure. Die übrigen SS. können nur als β- oder Isocamphancarbonsäuren, gemischt mit mehr oder weniger großen Mengen von α-Säure, aufgefaßt werden. Die d-Säure vom F. 78—80° [aus dem Chlorhydrat (B)] besteht vor allem aus der β^+- oder d-Isocamphancarbonsäure, gemischt mit einer gewissen Menge ihres α^--Isomeren. Die l-Säure vom F. 73—74° [aus dem Chlorhydrat (A)] ist von derselben Zus., nur enthält sie eine größere Menge der α^--Säure. Die rac. S. vom F. 78—80° endlich ist die rac. Isocamphancarbonsäure, rein oder gemischt mit einer geringen Menge der rac. Camphancarbonsäure. — Diese α- und β-Camphancarbonsäuren besitzen wie die Camphole die Eigenschaft, miteinander in mehreren Verhältnissen zu krystallisieren.

Experimenteller Teil. Das aus dem festen Pinenchlorhydrat (B) in Ggw. von 4—5 Mol. Ä. bei ca. 35° dargestellte Mg-Derivat liefert bei der Behandlung mit CO_2 *d-Isocamphancarbonsäure*, $C_{10}H_{17}COOH$, bezw. einen an letzterer S. reichen Komplex, lange Nadeln aus verd. A. oder verd. Methylalkohol, F. 76—78°, $Kp._{16}$ 157—158°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, $\alpha_D = +1^0 20'$ (in Holzgeist, c =

14,75), neben geringen Mengen des Isomerisationsprod. Das Chlorhydrat (A) liefert unter den gleichen Bedingungen die bereits von HOUBEN beschriebene *l-Isocamphancarbonsäure*, F. 73—74°, in der ein Komplex der beiden Stereoisomeren vorliegen dürfte, das rac. Chlorhydrat endlich die *rac. Isocamphancarbonsäure*, Nadeln vom F. 78—80° in mehr oder weniger reinem Zustande.

Am raschesten werden die Isocamphancarbonsäuren durch Erhitzen mit 90%ig. H_2SO_4 oder konz. HCl auf dem Wasserbade isomerisiert. So geht die d-Isocamphancarbonsäure bei der Behandlung mit H_2SO_4 in die *Camphancarbonsäure*, $C_{10}H_{17}COOH$, Nadeln, F. 88—89°, $\alpha_D = -1^0 30'$ (in Holzgeist, c = 14,05), über. Bei der Behandlung mit HCl entstehen Nadeln vom F. 80—81° und kleine Prismen vom F. 81—82°. Die letzteren Nadeln werden durch H_2SO_4 weiter zu den Nadeln vom F. 88°, die Prismen in prismatische Tafeln vom F. 92—93° (rac. Camphancarbonsäure) isomerisiert. l-Isocamphancarbonsäure vom F. 73—74° wird durch H_2SO_4 langsamer als die d-Säure isomerisiert; es entstehen Nadeln vom F. 86—87°, $\alpha_D = -1^0 54'$ (in Holzgeist, c = 16,56) und Prismen vom gleichen F., $\alpha_D = -2^0 40'$. Die Isomerisation der aus dem Chlorhydrat (A) stammenden l-Isocamphancarbonsäure verläuft also komplizierter als diejenige der d-Säure. Die Isomerisation der rac. Isocamphansäure, Nadeln, F. 78—80°, geht dagegen wieder glatt unter B. der bereits oben erwähnten *rac. Camphancarbonsäure*, prismatische Tafeln, F. 93 bis 94°, vor sich.

Durch 12—15-stdg. Erhitzen mit einem großen Überschuß an p-Toluidin, bezw. Anilin auf 170—180° liefern sämtliche opt.-akt. SS. ein und dasselbe p-Toluid, weiße Nadeln aus Ä., F. 185° (nicht korr.), $\alpha_D = -3^0 10'$ (in Holzgeist, c = 8,09), bezw. Anilid, weiße Nadeln aus Ä. + Lg., F. 179° (nicht korr.). Die beiden rac. Isomeren liefern in analoger Weise das gleiche p-Toluid, F. 168—169°, bezw. Anilid, F. 151° (HOUBEN). — Bei diesen Isomerisationen dürfte neben der normalen Isomerisierung auch eine geringe Racemisierung erfolgen, wobei sich der entstehende Racemkörper mit dem opt.-akt. Isomeren zu einem stabilen Komplex verbindet. — Bei der etwas schwierigen Verseifung des p-Toluids durch alkoh. Kalilauge wird in der Hauptsache die stabile Form der S. wiedergewonnen.

Isomerisierung des Mg-Derivates des Pinenchlorhydrats. Das feste Chlorhydrat (A) bildet je nach der Art der Darst. des Mg-Derivates verschiedene SS. So lieferte das nach dem Verf. von HOUBEN dargestellte Mg-Derivat eine S. vom F. 73—74°, $\alpha_D = -0^0 22'$ (in Holzgeist, c = 18,96), das nach der Arbeitsweise von HESSE erhaltene Mg-Derivat eine S. vom F. 81°, $\alpha_D = -2^0 5'$, während eine in Prismen krystallisierende S. vom F. 83°, $\alpha_D = -3^0$, entstand, wenn das nach dem letzteren Verf. bereitete Mg-Derivat noch längere Zeit mit einem Überschuß an Ä. und $MgBr_2$ erhitzt wurde. Diese Verss. lassen den Einfluß der Temp. und des Haloidsalzes auf die Isomerisierung des Mg-Derivates erkennen und zeigen, warum HESSE bei der Oxydation seines Mg-Derivates fast ausschließlich Borneol erhielt, und warum das gewöhnliche Pinenchlorhydrat entgegen der Ansicht von HESSE nicht Bornylchlorid sein kann. Man muß dieses Chlorhydrat vielmehr als ein Gemisch oder Komplex oder noch besser als einen stabilen Komplex der beiden opt.-akt. Stereoisomeren, möglicherweise vereinigt mit etwas Racemkörper, betrachten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 26—37. 5/1.) DÜSTERBEHN.

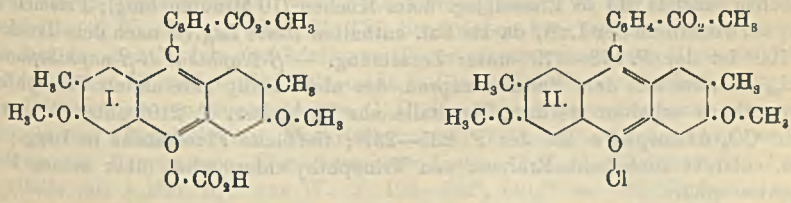
E. A. Wülfing, *Über die Lichtbrechung des Canadabalsams.* Die von SCHALLER gefundenen Werte sind bereits mitgeteilt worden (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 353; C. **1910**. II. 1612). Vf. bestimmte die Lichtbrechung unter Benutzung von acht in Balsam eingebetteten Mineralien oder am Balsam allein mit dem Totalreflektometer. n_k bei den Schliffen der Heidelberger Sammlung liegt zwischen 1,533 u. 1,541. Trockener Canadabalsam erniedrigt bei mittlerer Temp. seinen Brechungs-

exponenten im Durchschnitt um 0,00033 für 1° Temperatursteigerung. Nur in seltenen Fällen stieg n_α bis auf 1,544. Erhöhte Lichtbrechung ist nicht immer mit Gelbfärbung verbunden. An der Luft wird jeder Canadabalsam, aber nur an der Oberfläche, gelb, spröde und höher lichtbrechend, bei Präparaten also nur an den Rändern der Deckgläser. (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. math.-nat. Kl. **20**. 26 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 425. 20/1. Ref. KAISER.) ETZOLD.

A. E. Tschitschibabin und **S. A. Jelgasin**, *Zur Frage der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Äthern und von Kohlenwasserstoffen.* TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 186; C. **1904**. I. 637) hat gezeigt, daß Aldehydacetale bei der Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Orthoameisensäureester entstehen. Gelegentlich der Darst. des α-Naphthoesäurealdehyds aus Orthoameisensäureester u. α-Naphthylmagnesiumbromid wurde neben dem Acetal des Aldehyds der Äthyläther des Dinaphthylcarbinols erhalten, indem zwei Äthoxylgruppen des Orthoesters durch Naphthylreste ersetzt werden. Ein analoger Reaktionsverlauf findet bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf den Orthoester, bezw. das Benzaldehydacetal statt. Die Rk. gibt den Benzhydryläthyläther, kann aber auch zu dem Ersatz der letzten Äthoxyls, also zur B. eines KW-stoffs, in diesem Falle des Triphenylmethans, führen. Der Ersatz der drei Äthoxyle durch Radikale geht mit verschiedener Leichtigkeit vor sich. Die Einw. der Mg-Verb. auf das erste Äthoxyl geht in Abwesenheit von Ä. unter bedeutender Wärmeentw. vonstatten und kann auch in äth. Lsg. langsam erfolgen. Die Einw. des zweiten Moleküls Mg-Verb. verläuft unter geringerer Erwärmung. Beim Kochen des Acetals in äth. Lsg. mit überschüssiger Mg-Verb. wird leicht nur ein Äthoxyl ausgetauscht; das letzte wird dabei nur in geringer Menge umgesetzt. Der Ersatz des letzten Äthoxyls kann aber leicht bei höherer Temp. vor sich gehen, indem man z. B. nach dem Zusammengießen der äth. Reaktionslsgg. das Lösungsmittel schnell abdestilliert. — Das *Triphenylmethan* erhält man, wenn man eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. mit Benzaldehydacetal versetzt, den Ä. schnell abdestilliert und das Reaktionsprod. in der üblichen Weise zers. — Der *Benzhydryläthyläther* entsteht neben Triphenylmethan beim Kochen einer äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. mit Benzaldehydacetal und nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 48—50. 21/1. 1914. [10/12. 1913.].) SCHMIDT.

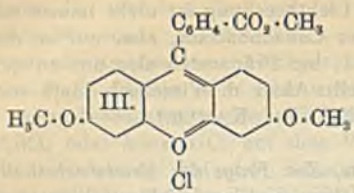
F. Kehrmann, *Zur Abwehr.* Der Vf. weist die Angriffe H. v. LIEBIGS (S. 31) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 84—87. 24/1. 1914. [13/12. 1913.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

F. Kehrmann und **Adolf Bohn**, *Über krystallisierte Oxoniumcarbonate.* (Vorläufige Mitteilung.) Das *Carbonat* (I.) entsteht, wenn man in eine gesättigte, wss. Lsg. des Chlorids (II.) bei 0° CO_2 einleitet und mit einer gleichfalls mit CO_2



gesättigten wss. Lsg. von Kaliumbicarbonat versetzt. Goldgelbe, wasserhaltige(?) Krystalle; entwickelt CO_2 mit verd. HCl; l. in k. W. mit gelber Farbe u. bitterem Geschmack; die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch auf Lackmus und hält sich bei

0° ziemlich lange u. bei Zimmertemp. einige Zeit fast unverändert. Beim Kochen der wss. Lsg. tritt Entfärbung und Ausscheidung eines farblosen Nd. ein, der größtenteils aus dem durch Verseifung der Carbomethoxylgruppe gebildeten Lacton besteht. Zers. sich beim Trocknen im Exsiccator unter Selbstverseifung.



In analoger Weise kann auch aus dem *Chlorid des Dimethylfluoresceinmethylesters* (III.) ein krystallisiertes *Carbonat* erhalten werden. Hellgelbe Blättchen, ll. in k. W. mit alkal. Rk.; l. in Mineralsäuren unter Aufbrausen; die wss. Lsg. trübt sich bei Zimmertemp. unter Abscheidung des Lactons, bezw. Carbinols. Läßt sich nicht unzers. aufbewahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 82—84. 24/1. 1914. [13/12. 1913.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Tschitschibabin und **S. Korjagin**, *Tri-β-naphthylmethan und seine Derivate.* Die früheren Unterss. über α-Naphthylderivate wurden jetzt auf die β-Derivate ausgedehnt. Die D. des *Di-β-naphthylketons* wurde nach verschiedenen, schon angegebenen Methoden versucht: 1. Durch trockene Dest. des Calcium-β-naphthoats, wobei die Ausbeute an Keton vom F. 164,5° sehr klein ist; 2. durch Oxydation von Di-β-naphthylcarbinol, analog wie beim Di-α-naphthylcarbinol, mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 unter Kühlung; Krystalle aus Chlf.-Ä., F. 164—164,5°; glänzende Blättchen; Ausbeute 9 g aus 20 g Carbinol; 3. durch Kondensation von β-Naphthoylchlorid mit Naphthalin nach MERZ und GRUGAREVIC, F. 164—164,5°, neben geringen Mengen *α,β-Dinaphthylketon*, F. 135—135,5°; die früher beschriebene Form des *β,β-Ketons* vom F. 125,5° existiert dagegen nicht; 4. aus 32,5 g β-Naphthoylchlorid und β-Naphthylmagnesiumbromid (39 g β-Bromnaphthalin und 3,8 g Mg) nach SCHMIDLIN und MASSINI; F. 163,5—164°; als Nebenprod. wurde *Tri-β-naphthylchlormethan* durch Behandeln mit HCl erhalten; F. 204—207°.

Die D. des *Tri-β-naphthylcarbinols*, $C_{31}H_{22}O$, nach SCHMIDLIN und HUBER gelingt wohl bei Anwendung der entsprechenden Bromide, aber unter großen Verlusten an Substanz. Leichter gelingt seine D. aus 8,2 g β-Bromnaphthalin, 0,9 g Mg und 9,5 g Di-β-naphthylketon in äth. Lsg. nach GRIGNARD; Krystalle aus Bzl., F. 204°; ll. in Bzl., Essigester, Pyridin; l. in Ä., Eg.; wl. in Lg., PAe. und A.; unter gewissen Bedingungen krystallisiert das Carbinol mit Bzl.; in H_2SO_4 löst sich das Carbinol mit intensiver violettroter Farbe auf; aus dem Reaktionsprod. wurde durch Behandlung mit HCl das *Tri-β-naphthylchlormethan*, $C_{31}H_{21}Cl$, erhalten, zwar unter großem Verlust an Substanz, da die Verb. hartnäckig Verunreinigungen festhält; Krystalle aus Bzl., F. 199—201° unter vorausgehendem Sintern und Zers.; wl. in Essigester und Eg.; l. in H_2SO_4 mit violettroter Farbe. — *Tri-β-naphthylmethan*, $C_{31}H_{22}$, entsteht durch Reduktion von Tri-β-naphthylchlormethan in Benzollsg. mittels HJ in Eisessiglsg. beim Kochen (10 Minuten lang); Prismen aus Bzl.; verwittern an der Luft, da sie Bzl. enthalten (feste Lsg.?); nach dem Trocknen bis 100° ist der F. 178—179° unter Zersetzung. — *β-Naphthyl-di-β-naphthofluoren*, $C_{31}H_{20}$, konnte aus dem Reduktionsprod. des nicht völlig gereinigten Trinaphthylchlormethans erhalten werden; Krystalle aus Essigester, F. 210° unter Gasentw.; unter CO_2-Atmosphäre ist der F. 235—237°; tiefblaue Fluorescenz in Lsgg.; die Verb. entsteht auch beim Erhitzen von Trinaphthylchlormethan über seinen F. in CO_2-Atmosphäre.

Tri-β-naphthylmethyl entsteht aus Trinaphthylchlormethan durch Einw. von Kupferbronze oder molekularem Silber (nach GOMBERG) in dem SCHMIDLINschen App. unter den von SCHLENK und HERZENSTEIN angegebenen Bedingungen; man

erhält eine intensiv gefärbte Lsg., die sich spektroskopisch von der Lsg. des Carbinols in H_2SO_4 unterscheidet; die Lsg. absorbiert Jod und Sauerstoff; wl. in Bzl.; große, dunkelgefärbte Prismen aus Bzl.; eine Analyse gelang wegen der großen Veränderlichkeit nicht, so daß zur quantitativen Best. des absorbierten Sauerstoffs gegriffen wurde; eine Molekulargewichtsbest. wurde in einem im Original näher beschriebenen, abgeänderten BECKMANNschen App. vorgenommen und spricht für das Vorhandensein eines dreiwertigen Kohlenstoffs. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 505—18. 3/10. 1913. [17/10. 1912]; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 766—81. Moskau. Lab. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) FRÖHLICH.

Hartwig Franzen und **Adolf Eidis**, *Zur Darstellung von 1,6-Dibrom-2-naphthylamin.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darst. größerer Mengen von *1,6-Dibrom-2-naphthylamin*, für welchen Zweck die bisher in der Literatur angegebenen Methoden sich als ungeeignet erwiesen. Es zeigte sich, daß das *Dibromid des Benzalnaphthylamins* sich mit Hilfe von Pyridin oder A. in *1-Brom-2-naphthylamin* umlagern läßt. Hierbei zeigte sich, daß der von MORAWSKI und GLÄSER (Monatshefte f. Chemie **9**. 294) aus Bromcitracon-β-bromnaphthyl gewonnene Körper vom F. 75° nicht, wie diese annehmen, 1-Brom-2-naphthylamin ist. Die weitere Bromierung gelang in gleicher Weise über das *Dibromid des Benzal-1-brom-2-naphthylamins*, und zwar lassen sich alle Operationen in einer Lsg. ausführen, so daß man das Dibromnaphthylamin direkt aus Benzalnaphthylamin erhalten kann.

2-Benzalaminonaphthalindibromid, $C_{17}H_{13}NBr_2 = C_{10}H_7 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Aus Benzalnaphthylamin und Brom in Chlf. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Liefert beim Kochen mit absol. A. *1-Brom-2-aminonaphthalin*, $C_{10}H_8NBr$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 63—64°. — *1-Brom-2-acetylaminonaphthalin*, $C_{12}H_{10}ONBr$. Das Hydrobromid entsteht aus β-Acetnaphthalid mit Brom. Die freie Acetylverb. bildet farblose, verfilzte Nadeln aus A., F. 135—136°. — $C_{12}H_{10}ONBr,HBr$. Farbloses, krystallinisches Pulver, F. 190° unter Zers. Wird von k. W. zerlegt. Die Acetylverb. liefert bei der Verseifung das vorher beschriebene Bromaminonaphthalin. — *1-Brom-2-benzalaminonaphthalin*, $C_{17}H_{12}NBr = Br \cdot C_{10}H_6 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus 1-Brom-2-naphthylamin und Benzaldehyd. Gelbe Nädelchen aus A., F. 94°. — *1-Brom-2-benzalaminonaphthalindibromid*, $C_{17}H_{12}NBr_3 = Br \cdot C_{10}H_6 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Gelbe M. Färbt sich bei 210° schwarz. F. 220°. — *1,6-Dibrom-2-naphthylamin*, $C_{10}H_7NBr_2$. Aus vorstehender Verb. durch Kochen mit A. Fast farblose Nadeln aus A., F. 121 bis 122° nach vorherigem Erweichen. Darst. aus Benzal-2-naphthylamin in Chlf. durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom, Pyridin, Brom + A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 755—64. 29/11. 1913. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

F. Mauthner, *Die Synthese des Piceins, des Glucosids der Edeltanne (Pinus picea) und neue künstliche Glucoside.* Das *Glucoparaoxyacetophenon*, dessen Synthese aus p-Oxyacetophenon und β-Acetobromglucose Vf. vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. [2] **85**. 564; C. **1912**. II. 352) beschrieben hat, erwies sich als identisch mit dem aus den Nadeln der Edeltanne (Pinus picea) gewonnenen Glucosid *Picein*. Außerdem hat Vf. andere Ketonglucoside u. Glucosidsäuren synthetisch dargestellt.

Tetraacetylgluco-p-oxyacetophenon, $C_{22}H_{26}O_{11}$. Aus p-Oxyacetophenon u. β-Acetobromglucose. Krystalle aus Methylalkohol, F. 172—173°. Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser *Gluco-p-oxyacetophenon*, $C_{14}H_{18}O_7$ (identisch mit *Picein*). Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 193—194°, $[\alpha]_D^{20} = -88{,}87°$ (0,1724 g gel. zu 11,1514 g in W.). — *Tetraacetylgluco-p-oxybenzophenon*, $C_{27}H_{28}O_{11}$. Aus p-Oxybenzophenon und Acetobromglucose. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 167 bis 168°; ll. in A., wl. in k. Ä. Liefert mit Barytwasser *Gluco-p-oxybenzophenon*,

$C_{19}H_{20}O_7$. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 178—179°, $[\alpha]_D^{20} = -55,58°$ (0,0974 g gel. zu 8,8546 g in A.); ll. in W. und A., swl. in k. Ä. — *Tetraacetylgluco-m-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{22}H_{26}O_{12}$. Aus m-Oxybenzoesäuremethylester und Acetobromglucose. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 114—115°; ll. in A. und Ä., unl. in k. W. Liefert mit Barytwasser *Gluco-m-oxybenzoesäure*, $C_{13}H_{16}O_8$. Farblose Nadeln aus W., F. 143—144°, $[\alpha]_D^{20} = -68,41°$; ll. in W. u. sd. A., unl. in Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 764—70. 29/11. [7/9.] 1913. Budapest.) POSNER.

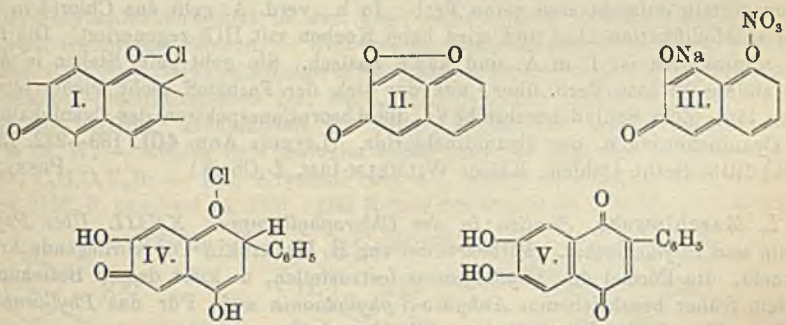
Richard Willstätter, *Untersuchungen über die Anthocyane. I. Über den Farbstoff der Kornblume.* (Mitbearbeitet von **Arthur E. Everest**.) Eine historische Zusammenfassung der bisher über die *Anthocyane* veröffentlichten Arbeiten stellt gleichzeitig die irrtümliche Ansicht einiger Forscher, daß gewisse Anthocyane in der Pflanze teils als Glucosid, teils aber zuckerfrei vorkommen, dahin richtig, daß die Farbpigmente ausschließlich in der Form von Glucosid in der Pflanze vorhanden sind. Vf. untersucht dann zuerst das *Anthocyan der Kornblume* wegen seines merkwürdigen Verhaltens näher. Die Kornblume bringt die verschiedenen Farben ihrer Blüte durch einen einzigen Farbstoff hervor. Die blaue Modifikation ist das Kaliumsalz einer S., die violette Modifikation ist die freie S., für die der alte Name *Cyanin* beibehalten wird, und die rote Modifikation ist eine Verb. des Cyanins, nämlich ein Oxoniumsalz, mit irgendeiner Pflanzensäure, die bei der Darst. für die Analyse zweckmäßig durch Salzsäure ersetzt wird. Das Cyanin isomerisiert sich zu einer farblosen Modifikation, welche gleichfalls sauer ist u. farblose Alkalisalze bildet. Vorher entsteht ein farbloses Derivat auch aus dem blauen Farbstoff. Das Anthocyan der Kornblume wird von W. extrahiert. Die tiefblaue Lsg. entfärbt sich rasch, aber nicht durch Zers. oder Reduktion. Beim Ansäuern wird die farblos gewordene Lsg. auch nach langem Stehen ebenso rot wie die blaue. Auch die rote Modifikation entfärbt sich, aber nur beim Fehlen von überschüssiger S. Beim Abstumpfen mit $CaCO_3$ wird die saure Cyaninlsg. rein violett. Die violette Fl. wird gleichfalls schnell farblos. Beim Abdampfen der farblosen Lsg. kehrt die ursprüngliche Farbe (blau, rot oder violett) zurück. Bei der Neutralisation mit Soda wird die frische rote Lsg. blau, die entfärbte aber grün. Die Anthocyane gehen weder aus saurer, noch aus neutraler oder alkal. Lsg. in organische Lösungsmittel über.

Nach den Farberscheinungen in verschiedenen Lsgg. lassen sich zahlreichere Gruppen von Anthocyanen kennzeichnen. Neben den Anthocyanen enthalten die Blüten (auch die blauen und roten) gelbe Farbstoffe, die zum Teil bekannt und teils identisch, teils nahe verwandt mit den gut untersuchten natürlichen gelben Beizenfarbstoffen aus Hölzern, Wurzeln, Rinden u. Knospen sind. Für die gelben Pflanzenfarbstoffe schlägt Vf. den schon von MARQUART gebrauchten Klassennamen *Anthoxanthine* vor. Ganz verschieden von den salzbildenden gelben Farbstoffen sind die häufig neben ihnen in Blüten und Früchten vorkommenden indifferenten Carotinoide.

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung der Anthocyane lassen sich am besten getrocknete Blüten benutzen. Der blaue Farbstoff läßt sich bei sehr raschem Arbeiten ohne erhebliche Umwandlung in die farblose Form mit W. oder W. + A. extrahieren, besser bei Zusatz von viel $NaNO_3$ oder NaCl. Das Cyaninsalz wird mit A. gefällt und durch fraktionierte Umfällung gereinigt. Gut krystallisierend konnte es nur in kleinem Maßstab durch Dialyse erhalten werden. Das so erhaltene Kaliumsalz wird am besten mit HCl in das Cyanin übergeführt. Das Cyaninchlorid wurde krystallisiert erhalten u. entspricht der Formel $C_{28}H_{33}O_{17}Cl + 3H_2O$. Es ist ein Glucosid und wird von Säuren in 2 Mol. Glucose und die eigentliche Farbstoffkomponente, das „*Cyanidin*", gespalten. Dieses krystallisiert

als Chlorid gut und bildet eine säurefreie Form von violetter u. ein Alkalisalz von blauer Farbe.

Die *Anthocyane* sind sämtlich Glucoside. Die saure Lsg. derselben gibt beim Durchschütteln mit Amylalkohol nichts an diesen ab. Kocht man aber die saure Lsg. einige Min., so wird das Anthocyan in Zucker und die eigentliche Farbstoffkomponente, das „*Anthocyanidin*", gespaltet, das als Salz mit rotvioletter Lsg. in den Amylalkohol übergeht. Beim Waschen mit viel W. schlägt die Farbe in Blauviolett um. Cyanin u. Cyanidin existieren in der sauren Lsg. als Salze mit einem Äquivalent HCl. Sie sind starke Sauerstoffbasen. Die Salze sind viel beständiger als die der Flavone. Sie erinnern an die Verbb. des Isohämateins und des Isobrasileins mit Mineralsäuren. Die beobachteten Erscheinungen stimmen am besten zu der Annahme, daß der salzbildende Sauerstoff des Anthocyans und des Anthocyanidins chinoid gebunden ist (I.). Cyanin u. Cyanidin scheinen als farbige Substanzen nur existenzfähig zu sein, solange sie Verbb. mit vierwertigem, chinoidem Sauerstoff sind. Das freie Cyanin oder Cyanidin ist als inneres Salz der Oxoniumbase mit einer sauren Gruppe, wahrscheinlich einem Phenolhydroxyl (II.), zu erklären. Die Beständigkeit des Farbstoffes in Ggw. bestimmter Salze erklärt sich durch B. von Additionsprodd. (III.). Das natürliche blaue Farbsalz läßt sich durch Salzbildung in einem weiteren Phenylhydroxyl ohne Störung der Oxoniumsalzgruppe ableiten. Die Isomerisation des Cyanins und Cyanidins zu einer farblosen Modifikation erklärt Vf. durch Bewegung von zwei Wasserstoffatomen, von denen das eine mit dem Säurerest austritt, das andere an ein chinoides Carbonyl wandert, etwa entsprechend der Umlagerung IV. —→ V.



Experimenteller Teil. Die ERDMANNsche Probe zur Prüfung des Weinfarbstoffs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1870) beruht auf den gleichen Umwandlungen wie die folgende Anthocyanidinrk., ist aber bisher falsch gedeutet worden. *Anthocyanidinrk.* Die schwefelsaure Lsg. eines Cyanins gibt keinen Farbstoff an Amylalkohol ab. Erhitzt man aber die saure Lsg. auf dem Wasserbad, so tritt Spaltung in Glucose und Cyanidinsalz ein, und letzteres geht mit rotvioletter Farbe in den Amylalkohol. *Anthocyanin* (*Cyanin*). Isolierung aus den Blütenblättern der Kornblume. Der Gehalt der Blüten oder Farbstoffpräparate an reinem Cyanin kann colorimetrisch durch Vergleich mit reinem Cyaninchlorid bestimmt werden. Das isolierte Cyanin ist ein Kaliumsalz, enthält aber noch stickstoffhaltige Substanz u. kolloidale Kohlenhydrate (Xylan u. a.), von denen es durch Dialyse in Kochsalzlsg. getrennt werden kann. Dunkelblaue, sechseckige Täfelchen, die wahrscheinlich NaCl enthalten. Es ist ll. in W. Die Lsg. entfärbt sich allmählich, um so schneller, je verd. sie ist. Der trockene Farbstoff ist sehr licht- u. luftbeständig. Die Entfärbung der Lsg. beruht auf Isomerisation in eine farblose Verb. — *Cyaninchlorid*, $C_{35}H_{33}O_{17}Cl$ (+ $3H_2O$). Aus dem Cyaninalkalisalz mit Salzsäure. Amorphe Fällung

aus A. + Ä. Rhombenförmige Blättchen mit 3 Mol. H_2O von dunkelblauer, goldglänzender Oberflächenfarbe aus wss., alkoh. Salzsäure. Das wasserfreie Salz sintert bei 196,5—197°. F. 203—204°. Fast unl. in W., swl. in k. A., zll. in verd. H_2SO_4. Das amorphe Prod. ist ll. in W. und A. mit roter Farbe. Die rote, saure Lsg. ist beständig. In wss. Lsg. geht das Chlorid rasch in ein *farbloses Isomeres* über. Mit Soda oder Natronlauge entsteht zuerst eine blaue, bei Überschuß eine gelbe Lsg., die beim Ansäuern nicht wieder rot wird. Das rote Chlorid gibt mit sehr wenig HCl und $FeCl_3$ violette, in alkoh. Lsg. blaue Färbung. Bleiacetat gibt violettblaue, kupferschimmernde, flockige Fällung, aus der mit H_2S der Farbstoff in seiner violetten Form erhalten wird. Letztere entsteht auch, wenn man die Lsg. des Chlorids mit Calcium- oder Silbercarbonat neutralisiert und die violette Lsg. eindunstet. Das Chlorid wird von Natriumbisulfit entfärbt und durch S. quantitativ regeneriert. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, nach dem Kochen mit Mineralsäuren aber sehr stark. Das Cyaninchlorid zerfällt beim kurzen Kochen mit Salzsäure in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. *Cyanidinchlorid*, $C_{16}H_{13}O_7Cl$. Metallglänzende, braunrote, lange Nadeln (sehr langgezogene, rhombenförmige Blättchen) aus A. + Salzsäure. Beim Erhitzen zers. es sich allmählich unter Sinterung. Beim Eintauchen in ein 220° h. Bad. schm. es sofort. Sll. in A. und Amylalkohol mit violettroter Farbe, swl. in verd. Salzsäure und Sulfat, wl. Krystalle. — Perchlorat. Dunkelrote Prismen. — Das freie Cyanidin wird aus der alkoh. Lsg. des Chlorids in dunkelvioletten Flocken gefällt. Die Lsg. des Chlorids in verd. A. färbt sich mit Soda über Violett blau. Bleiacetat gibt blauen Nd. $FeCl_3$ gibt in alkoh. Lsg. blaue, in verd. A. violette Farbe. Mit Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln entsteht eine gelbe Verb. In h., verd. A. geht das Chlorid in eine farblose Modifikation über und wird beim Kochen mit HCl regeneriert. Die farblose Modifikation ist l. in Ä. und kaum basisch. Sie geht beim Stehen in Ä. in eine andere farblose Verb. über, aus der sich der Farbstoff nicht wieder regenerieren läßt. Zum Schluß beschreibt Vf. die Absorptionsspektren des Cyaninkaliums, des Cyaninchlorids u. des Cyanidinchlorids. (LIEBIGS Ann. **401**. 189—232. 13/11. [11/9.] 1913. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) POSNER.

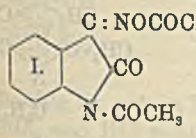
L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XVIII. Über Phyllocyanin und Phylloxanthin.* (Mitbearbeitet von **H. Malarski**.) Die vorliegende Arbeit versucht, die Formel des *Phyllocyanins* festzustellen, u. klärt dessen Beziehungen zu dem früher beschriebenen *Anhydro-β-phyllotaonin* auf. Für das *Phylloxanthin* wird der Beweis der Identität dem *Allochlorophyllen* erbracht.

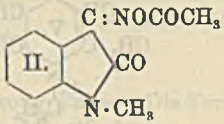
Phyllocyanin. Darst. Aus Chlorophyllan mit Salzsäure. Krystallisiert am besten aus reinem Ä. Der lufttrockene Körper löst sich mit violettstichiger, der bei 110° getrocknete mit olivgrüner Farbe in Chlf. Liefert mit verd. Kalilauge *Anhydro-β-phyllotaonin* u. einen noch nicht näher untersuchten Farbstoff von analoger Zus. Das Phyllocyanin hat wahrscheinlich die Zus. $C_{34}H_{36}O_5N_4$ (= $C_{33}H_{33}O_4N_4 \cdot OCH_3$) oder $C_{35}H_{36}O_5N_4$ (= $C_{34}H_{33}O_4N_4 \cdot OCH_3$). Das bei gewöhnlicher Temp. getrocknete Präparat enthält 1 Mol. H_2O mehr. Die Vff. beschreiben dann das Spektrum des Phyllocyanins. — *Phylloxanthin.* Darst. Aus Chlorophyllan mit Salzsäure. Es erwies sich als identisch mit *Allochlorophyllan.* Zum Schluß machen die Vff. einige Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von WILLSTÄTTER. (Biochem. Ztschr. **57**. 112—24. [9/10. 1913.] Krakau.) POSNER.

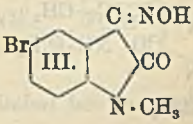
L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XIX. Über die Inkonstanz des Chlorophyllquotienten in Blättern und ihre biologische Bedeutung.* (Mitbearbeitet von **H. Borowska**.) Die Vff. haben die Zuverlässigkeit der Methode von MARCHLEWSKI und JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 296; C. **1912**. II. 1560) zur

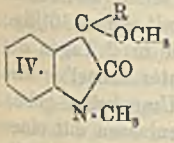
Best. von *Neochlorophyll* und *Allochlorophyll* nebeneinander von neuem geprüft u. bestätigt. Sie finden auch entgegen der Ansicht von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. **390.** 269; C. **1912.** II. 1729; siehe auch MARCHLEWSKI, LIEBIGS Ann. **395.** 194; C. **1913.** I. 1198) bestätigt, daß der Chlorophyllquotient keine Konstante vorstellt, sondern abhängig ist von verschiedenen Umständen, daß er von Pflanzenart zu Pflanzenart wechselt, u. daß er auch für dieselbe Pflanzenart nicht konstant bleibt. (Biochem. Ztschr. **57.** 423—29. [24/10. 1913.] Krakau.) POSNER.

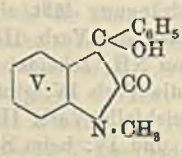
Moritz Kohn und **Alfons Ostersetzer**, *Über Derivate des Isatins und des Dioxindols.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34.** 787; C. **1913.** II. 584.) Isatinkalium setzt sich mit Hydroxylamin momentan um. Versetzt man eine Mischung von Isatin und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit 10%ig. KOH in kleinen Portionen und säuert die schließlich entstehende gelbe Lsg. an, so fällt *Isatoxim*, $C_8H_6O_2N_3$; Krystalle (aus A.), F. 190—191° (unkorr.). Aus den durch Lösen von Isatin in überschüssiger Lauge nach dem Verschwinden des blauen Isatinkaliums entstehenden Lsgg. von isatinsaurem K krystallisiert beim Versetzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ansäuern das Oxim erst nach einiger Zeit. — *Diacetylisatoxim*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = I., aus dem Oxim bei 2-stünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid; lichtbraune, spießige Krystalle (aus Bzl. mit Lg.), erweicht bei ca. 165°, F. 174—175°, l. in wss. A. — Eine sd. wss. Lsg. von Methylisatin liefert mit der äquimolekularen Menge $Ba(OH)_2$ *1-methylisatinsaures Ba*, $Ba(C_9H_8O_3N)_2$; intensiv gelbe Nadeln mit 2 Mol. H_2O, das bei 125° entweicht, wasserfrei orangegelb; zwl. in k. W. — Das *Oxim des 1-Methylisatins* entsteht aus dem Ba-Salz der 1-Methylisatinsäure und Hydroxylaminchlorhydrat in wss. Lsg., gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 189 bis 192° nach vorherigem Sintern. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid *Acetyl-1-methylisatoxim*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = II., dunkelgelbe Säulchen, erweicht bei ca. 135°, F. 154—155°. — *1-Methyl-5-bromisatinsaures Ba*, $Ba(C_9H_7O_3NBr)_2$, aus 1-Methyl-5-bromisatin in sd. W. mit $Ba(OH)_2$; krystallisiert mit $2H_2O$, das bei 125° noch nicht entweicht; swl. in sd. W. — Analog dem Isatoxim erhält man das *Oxim des 1-Methyl-5-bromisatins*, $C_9H_7O_2N_2Br$ = III., Krystalle (aus A.), bräunt sich bei ca. 205°, erweicht bei ca. 215°, F. unscharf ca. 228°. Das K-Salz des Oxims ist l. in W., swl. in KOH.







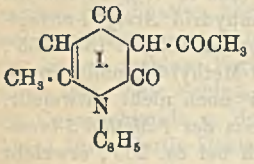


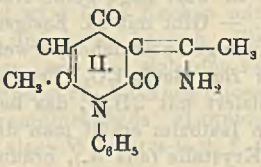


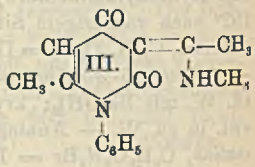
Methylierung der aus Isatin mit Organomagnesiumverbb. entstehenden Dioxindole mit Dimethylsulfat u. KOH ergibt Methyläther von Derivaten des 1-Methyldioxindols (IV.); die dabei als Zwischenprodd. anzunehmenden, in 3-Stellung substituierten 1-Methyldioxindole sind durch Entmethylierung der Äther IV. infolge deren Unbeständigkeit gegen Halogenwasserstoffsäuren nicht darstellbar. — *1-Methyl-3-phenyldioxindol*, $C_{15}H_{13}O_2N$ = V., läßt sich indes durch Eintragen von etwas mehr als 1 Mol. äth. C_6H_5MgBr in eine w. benzolische Lsg. von N-Methylisatin u. $^1/_4$-stünd. Kochen in geringer Ausbeute erhalten; weiße, blättrige Krystalle (aus sd. W.), F. 139°. — Gibt mit Dimethylsulfat u. KOH den *Methyläther des 1-Methyl-3-phenyldioxindols*, $C_{16}H_{15}O_2N$ = IV., identisch mit dem Methylierungsprodukt des 3-Phenyldioxindols; Krystalle (aus wss. A.), F. 82,5°. — Mit $1^1/_2$ Mol. α-Naphthylmagnesiumbromid liefert Methylisatin in w. Bzl. *1-Methyl-3-α-naphthyldioxindol*,

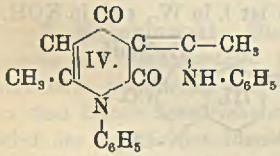
$C_{19}H_{15}O_2N$ (analog V.); lichtgraubraunes Pulver (aus Bzl.-Lg.), u. Mk. dicke Nadeln, F. 152—153°. Ist, im Gegensatz zu 3-α-Naphthyldioxindol, unl. in h. KOH und demgemäß auch nicht mit Dimethylsulfat und Alkali methylierbar. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1741—50. 1/12. [5/6.*] 1913.) HÖHN.

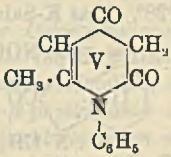
N. Zonew und **P. Petrenko-Kritschenko**, *Über die gegenseitige Verdrängung von Ammoniak und Aminen in Kohlenstoffverbindungen.* (1. Mitteilung.) Der früher beobachtete, alleinstehende Fall (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 173; C. 1913. I. 2030), daß der gewöhnlich sehr fest gebundene Stickstoff im Ring Substitutionserscheinungen aufweist, wurde weiter verfolgt, um neue derartige Tatsachen aufzudecken. Die Unters. wurde am Phenylmethylacetylpyridonon (I.) vorgenommen; die Rk. verlief jedoch in diesem Falle anders, als zu erwarten war. Bei der Einw. einer gesättigten alkoh. Lsg. von NH_3 auf Phenylmethylacetylpyridonon bei Zimmertemp. findet zuerst Lsg. statt, darauf fällt ein farbloser, krystallinischer Körper aus: *Verbindung* $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (II.); F. 247—248°; ll. in Chlf., h. A., h. W.; wl. in Bzl.; gibt beim Behandeln mit KOH in A. und späterem Zusatz von HCl das Ausgangsprodukt zurück. Die B. der Verb. II. erfolgt auch beim Erhitzen im Rohr auf 180°. — *Verbindung* $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (III.) entsteht analog durch Behandlung von Phenylmethylacetylpyridonon mit Methylamin in A. bei 2-tägigem Stehenlassen; farblose Nadeln; F. 183°; l. in h. A., h. W., Bzl.; gibt bei längerem Kochen mit W. oder durch Behandlung mit verd. Lauge oder S. das Ausgangsprod. — *Verbindung* $C_{20}H_{18}N_2O_2$ (IV.) entsteht aus Phenylmethylacetylpyridonon mit Anilin durch kurzes Aufkochen (30 Sek. lang); F. 154—155°; ll. in A., Bzl.; wl. in W.; spaltet beim Erhitzen mit Laugen oder SS. Anilin ab.

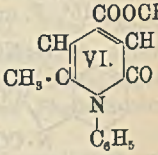


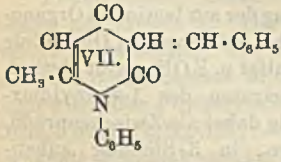












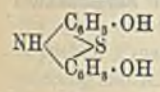
Eine Verdrängung läßt sich leicht feststellen. Beim Übergießen der Verb. III. mit einer 10%ig., alkoh. Lsg. von NH_3 scheidet sich in 2 Tagen die Verb. II. ab; die Verb. IV. gibt unter denselben Bedingungen gleichfalls Verb. II. Umgekehrt geben die Verbb. II. und IV. beim Stehenlassen mit einer 10%ig. Lsg. von Methylamin die Verb. III.; ähnlich erhält man aus der Verb. II. beim Kochen mit Anilin die Verb. IV.

Methylphenylpyridonon, $C_{12}H_{11}O_2N$ (V.), entsteht aus Phenylmethylacetylpyridonon beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150° 8 Stdn. lang; glänzende Plättchen aus W.; F. 270—271°; l. in A.; wl. in Bzl., Chlf.; l. in konz. SS. beim Erwärmen; gibt mit $FeCl_3$ eine schwache Färbung. — *Verbindung* $C_{14}H_{13}NO_3$ (VI.), beim Erhitzen von Phenylmethylpyridonon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; Nadeln; F. 146—147°; ll. in A., Bzl., h. W., Chlf.; gibt beim Behandeln mit SS. oder Kochen mit W. das Ausgangsprod. — *Verbindung* $C_{19}H_{15}NO_2$ (VII.), aus einer alkoh. KOH-

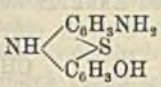
Lsg. und Phenylmethylpyridonon mit Benzaldehyd beim Eindampfen auf dem Wasserbade; F. 308—309°; ll. in Chlf., h. Bzl.; wl. in W. — Die tautomeren Eigenschaften des Phenylmethylpyridonons in Lsgg. von A. oder Chlf. konnten festgestellt werden durch Titration, wobei 2,5—4,3% der Enolform gefunden wurden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1092—98. 20/8. [30/4.] 1913. Odessa. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

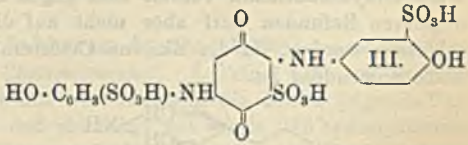
Alfred Eckert, *Zur Kenntnis der Bohn-Schmidtschen Reaktion in der Benzolreihe und über die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Nitroverbindungen.* Nach Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelangt man zu technisch wertvollen Farbstoffen, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd, d. h. eine Lsg. von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken läßt. Der Vf. hat die auch schon für das Studium der B. des Naphthazarins in der Naphthalinreihe untersuchte Rk. auf Benzolderivate übertragen und berichtet nun über die *Einw. Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol.* Aus Schwefelsäure oder rauch. Schwefelsäure und Nitrobenzol bildet sich nur Nitrobenzolsulfosäure. Läßt man jedoch die Lsg. des Nitrobenzols in Monohydrat in eine Lsg. von Schwefel in 35—40%ig. Oleum in kleinen Partien bei nicht über 20° einfließen, so bildet sich *p-Aminophenol* (wohl als Umlagerungsprod. von primär entstehendem Phenylhydroxylamin), *p-Aminophenol-2-sulfosäure*, m-Nitrobenzolsulfosäure und eine Verb., welche offenbar identisch ist mit *Thionol* (I.) (vgl. BERNTHSEN, LIEBIGS Ann. **230**. 198); swl., grünschillerndes, braunrotes Pulver; ll. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, in Alkalien und Na-Acetat mit blauvioletter Farbe u. brauner Fluorescenz. Aus dem p-Aminophenol dürfte sich wohl zunächst Thionolin (II.) bilden, welches dann durch die konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von NH_3 in Thionol übergeht. — Die neben Thionol sich bildenden, leichter l., graublauen Krystalle haben die *Zus.* $C_{18}H_{14}O_{13}N_2S_3$ von Phenol- u. Chinoncharakter (Freimachen von Jod aus KJ-Lsg. mit HCl), vielleicht von der Konstitution III.; sie sind swl. in W. mit blauer Farbe, ll. in Alkali. —

I.



II.





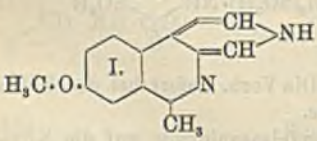
Das Ba-Salz ist swl. in W. mit roter Farbe. Die Verb. liefert bei der Behandlung mit $SnCl_2$ und HCl p-Aminophenol-2-sulfosäure.

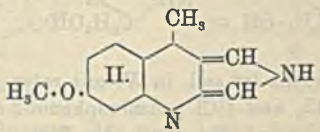
Anhang. Da durch die Einw. des Schwefelsesquioxyds auf die Nitrokörper die Nitrogruppe so leicht reduziert wird, so versuchte der Vf., dieses Verf. zur *Best. des Stickstoffs nach Kjeldahl* heranzuziehen. Es können tatsächlich *aromatische Nitroverbb. so analysiert* werden: 0,2—0,5 g Substanz werden mit 0,4 g S im Kjeldahlkolben gemischt u. dann mit 15—20 ccm 30—40%ig. Oleum versetzt; man erwärmt 1 Stde. auf dem sd. Wasserbad und verfährt nach so beendeter Reduktion weiter in der üblichen Weise. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1957—64. Dez. [24/4.*] 1913. Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.) BLOCH.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Derivate des Pyridins, Piperidins und Piperazins in Lösung und als Dämpfe.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1638; C. **1913**. II. 1744.) In Fortsetzung früherer Unterss. über die Absorption von Pyridinen (Journ. Chem. Soc. London **95**. 294; C. **1909**. I. 1576) wurden die Absorptionen von *2-Dipyridyl, 4-Phenylpyridin, 3,5-Dichlorpyridin, 2,3,5-Trichlorpyridin, 3,4,5-Trichlorpyridin, 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin, Tetrachlor-*

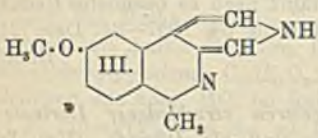
2-aminopyridin, *Pentachlorpyridin*, *Trichlorpicolinsäuremethylester*, *2,3,4-Trichlor picolinsäureamid*, *2,3,4-Hexachlorpicolin*, *Piperidin*, *4-Phenylpiperidin*, *Nitrosopiperidin*, *Benzoylpiperidin*, *Piperin*, *Piperazin*, *α-* u. *β-Dimethylpiperazin* und *Dibenzoyl-α-* u. *-β-dimethylpiperazin* bestimmt. Die erhaltenen Resultate zeigen den starken Einfluß der wechselnden Affinität des N, sie bestätigen den Einfluß des Lösungsmittels, der im Dampfzustande vorhandene enge Bänder zum Verschwinden bringt, und den der Substituenten. Hervorzuheben ist die starke Durchlässigkeit des Piperazins und seiner Derivate selbst in sehr konz. Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2283—96. Dezember 1913. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

O. Fischer, *Über Harmin und Harmalin.* (Vgl. FISCHER, BOESLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1930; C. **1912**. II. 518.) Für das *Harmin* und *Harmalin* können weder die Konstitutionsformeln von PERKIN und ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1775; C. **1913**. I. 115), noch die von HASENFRATZ (vgl. u. a. C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 284; C. **1912**. II. 1290) in Betracht kommen, da diese Formeln ebensowenig, wie die früheren Formeln von O. FISCHER, die Tatsache erklären können, daß bei der Oxydation der *Harminsäure*, sowie der der *Apoharmincarbonsäure* mit verd. HNO_3 die *γ*-Pyridincarbonsäure (Isonicotinsäure) entsteht. Hiermit ist nachgewiesen, daß Apoharmin und somit auch Harmin einen Pyridinkern enthalten, und daß von den 8 C-Atomen des Apoharmins nunmehr 6 fixiert sind. Der Pyrrolkern kann nicht mit der HN-Gruppe in der o-Stellung zum Pyridinstickstoff haften. Die Methylgruppe, deren Stellung noch ganz unbestimmt ist, dürfte wegen der B. von Diazoverbb. aus Harmalin eher im Pyridinkern, als im Pyrrolkern anzunehmen sein. Dem Harmin dürfte eine der Formeln I.—III. zukommen, von denen Formel I. die wahrscheinlichste ist. Es wurde versucht, den Pyrrolkern nachzuweisen, z. B. nach CIAMICIAN und ZANETTI durch Überführung mit Hydroxylamin in ein Dioxim. Harmin reagiert aber nicht mit Hydroxylamin; Harmalin liefert kein Dioxim, sondern durch Addition eine neue Verb. Auch Dihydroharmalin verhält sich gegen Hydroxylamin indifferent. Aus diesen negativen Befunden darf aber nicht auf die Abwesenheit eines Pyrrolkernes geschlossen werden, da die Rk. von CIAMICIAN und ZANETTI nur in beschränktem Maße anwendbar ist.





Experimentelles. (Mit **L. Angermann** u. **E. Diepolder**.) *Methylharmalin.* Das jodwasserstoffsaure Salz der Base entsteht beim Kochen von Harmalin mit CH_3J und Methylalkohol neben dem Dimethylharmalinjodid. Die freie Base ist in unreinem Zustande sehr unbeständig, namentlich gegen alkoh. Lsgg. von Alkalien, wobei sie leicht verharzt. — *HJ-Salz* (FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2484; C. **97**. II. 1185). Gelbe Nadeln oder Säulen aus Methylalkohol, wl. in Methylalkohol. — *HCl-Salz*, $C_{14}H_{17}ON_2Cl + 4H_2O$. Schwalbenschwanzartige Zwillingskrystalle, F. 265° (Zers.). — *Pikrat*, $C_{20}H_{19}O_8N_5$. Gelbe Nadeln, F. 216°. — *Nitrat*, $C_{14}H_{17}O_4N_3$. Gelbe Prismen oder Tafeln mit bläulichem Schimmer, zers. sich oberhalb 230°. — *$AuCl_3$-Salz*, $C_{14}H_{17}ON_2Cl_4Au$. Violettstichige Nadeln aus HCl-haltigem A., zers. sich bei ca. 153°. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{28}H_{34}O_2N_4Cl_6Pt$. Orangefarbene Blättchen aus



HCl-haltigem A., zers. sich bei ca. 220°. — *Methyldihydroharmalin*, $C_{14}H_{18}ON_2$. Aus salzsaurem Methylharmalin mittels Na in sd. Amylalkohol. Fast farblose Blättchen aus Bzl., F. 173—174°; verwittert an der Luft unter Abgabe von Krystallbenzol; die alkoh. Lsg fluoresciert grün. — *HCl-Salz*, $C_{14}H_{19}ON_2Cl$. Schuppen aus stark verd. HCl, zers. sich bei ca. 142—146°. — *Dimethyldihydroharmalinjodid*, $C_{15}H_{21}ON_2J$. Aus Dihydroharmalin und CH_3J in Methylalkohol. Krystalle aus Methylalkohol, F. 203°. — Das Jodmethylat spaltet beim Kochen mit methylalkoholischer KOH kein Trimethylamin ab, sondern liefert die *Base* $C_{15}H_{22}O_2N_2$, in der jedoch nicht das Dimethylharmalinammoniumhydroxyd, sondern eine Pseudobase vorliegt. Nadeln aus Petroläther, F. 129°; l. in Äther. — *Dimethylharmalinjodid* (s. o.), $C_{15}H_{19}ON_2J + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Krystalle, F. ca. 220°; ll. in W. Spaltet beim Erhitzen mit wss. KOH auf 90—100° Trimethylamin ab unter gleichzeitiger B. von harzigen Prodd. — *Verb.* $C_{13}H_{17}O_2N_3$. Beim Kochen von Harmalin mit salzsaurem Hydroxylamin, Na_2CO_3 und A. Nadeln aus absol. A., F. 180°; unl. in Alkalien, ll. in Mineralsäuren. — Benzalharmin u. Benzaldiharmalin sind bereits von PERKIN und ROBINSON beschrieben worden. — *Benzalharmin.* Gelbe Nadeln, F. 194°. — *Benzalbisdihydroharmalin*, $C_{33}H_{36}N_4O_2$. Beim Kochen von Dihydroharmalin in konz. Lsg. mit Benzaldehyd. Farblose Flocken; färbt sich am Licht gelb. — *HCl-Salz*, $C_{33}H_{38}O_2N_4Cl_2$. Fast farblose Nadeln; ll. in W., l. in A.; färbt sich an der Luft gelblich. — Erhitzt man Harminsäure mit verd. HNO_3 (1 Vol. S. vom D. 1,4 + 3 Vol. W.) unter Druck auf 150—160°, so entsteht Apoharmincarbonsäure. Führt man den Vers. bei 180—200° aus, so erhält man *γ-Pyridincarbonsäure.* Der B. dieser S. geht offenbar die B. einer Pyridinpolycarbonsäure voraus, die sich aber nicht fassen läßt, da sie unter CO_2-Abspaltung in die sehr beständige Monocarbonsäure übergeht, wie dies für eine Reihe von Pyridintri- und -tetracarbonsäuren bekannt ist. Daher gibt auch 2,4-Lutidin beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 190—200° nicht Pyridin-2,4-dicarbonsäure, sondern γ-Pyridinmonocarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 99—107. 24/1. 1914. [19/12. 1913.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Charles Weizmann und Ganesh Sakharam Agashe, *Hydrolyse von Proteinen mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff.* I. Teil. Vff. wollten den doppelten Prozeß der Proteinhydrolyse mit wss. HCl und die darauf folgende Veresterung mit A. dadurch vereinfachen, daß sie sofort mit alkoh. HCl hydrolysierten. Sie hydrolysierten in der Wärme Casein aus Kuhmilch und Seidenfibroin mit gesättigter alkoh. Salzsäure, jedoch wurden in beiden Fällen die Eiweißkörper nur teilweise zerlegt. Die Monoaminosäuren wurden über ihre Kupfersalze isoliert und identifiziert. Jedoch war die Ausbeute nur gering, so daß Vff. die B. von komplexeren Prodd. für wahrscheinlich halten. (Biochem. Journ. **7**. 437—40. Oktober. [30/6.] 1913.) FRANCK.

F. Blum und Th. Umbach, *Über Benzoylverbindungen von Eiweißkörpern.* Die Vff. verwandten zu ihren Verss. zwei Methoden 1. die Bicarbonatmethode: Eiweiß wird in W. gel. (Globulin direkt, Albumin unter Neutralisation mit $NaHCO_3$) und zur Entfernung von Ammoniumsulfat mehrere Tage an fließendem W. dialysiert, zugeben von $NaHCO_3$-Lsg. und unter kräftigem Schütteln eintropfen von Benzoylchlorid. Die Fl. soll stets alkalisch sein. Der Endpunkt der Rk. ist erreicht, wenn im Filtrat auf Zusatz von H_2SO_4 nach dem Durchschütteln mit Ä. nur noch eine ganz schwache Färbung bemerkbar ist. Abfiltrieren durch Seide oder abdekantieren. — 2. Laugenmethode. Dialysierte Eiweißlsg. mit NaOH eben alkalisieren und Benzoylchlorid unter kräftigem Schütteln eintropfen. Von Zeit zu Zeit Lauge zugeben, so daß die Lsg. stets schwach alkalisch ist. — Benzoy-

lierungsprodd. zunächst mit Dicarbonat, resp. laugenhaltigem W., dann mit W. mineralsäurefrei waschen (prüfen mit $AgNO$ u. $BaCl_2$), behandeln mit verd. Essigsäure u. letztere wieder auswaschen. Mit A. zur Entfernung mitgerissener Benzoesäure kochen, auf dem Filter mit Ä. auswaschen u. trocknen. Die so dargestellten *Benzoyleiweißverbindungen* sind krystallinisch und unl. in allen Solvenzien, selbst in starken Laugen. Farbe weiß bis gelblichweiß. Sie haben keinen F., bei ca. 115° tritt unter Braunfärbung Zers. ein. Sie zeichnen sich durch sehr schwere Verbrennlichkeit aus.

Auf obige Weise wurden zahlreiche Eiweißkörper benzoyliert. Deren Analysenzahlen zeigen, daß die Benzoylverbb. als einheitliche Verbb. von konstanter Zus. anzusprechen sind. Die Best. der Menge der eingetretenen Benzoylgruppen ergab stets Werte, die keinen eindeutigen Schluß zuließen, wieviel Benzoyl in das Eiweißmolekül eingetreten war. — Zur Klärung dieser Frage wurden die Eiweißkörper zunächst nach BLUM-VAUBEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 291; C. 98. I. 257) jodiert. Hierbei ergeben nur die Eiweißverbb. l. Verbb. Die nach obigem Verf. ausgeführte Benzoylierung verläuft viel langsamer wie bei den genuinen Albuminen und auch nicht quantitativ. Die Endprodd. sind gelb gefärbt und gleichen u. Mk. vollständig den Benzoyleiweißverbb. Aus den mit *Benzoyljodrinderserumalbumin* erhaltenen Analysenwerten berechnet sich als Mindestmenge Albumin, welches mit Jod in Verb. getreten ist, der Wert 1387. Nun kommen aber auf 1 Jod $1^1/_2$ Benzoyl, woraus folgt, daß die 2 Jod und 3 Benzoyl entsprechende Menge Rinderserumalbumin mindestens die Molekulargröße 2774 haben muß.

Einw. von Chlorkohlensäureester und Benzolsulfochlorid auf Rinderserumglobulin. Chlorkohlensäureäthylester reagiert mit dem Globulin sehr träge, das Rk.-Prod. wurde mit A. gereinigt u. stellt dann ein weißes Pulver dar mit 53,11% C, 6,95% H, 15,42% N und 0,73% S. Da der eintretende Teil des Chlorkohlensäureesters, $—COOC_2H_5$, einen geringeren C-Gehalt hat wie das Globulin, so hätte der C-Gehalt nicht steigen dürfen. Es muß also angenommen werden, daß die Verbb. noch unrein oder schon gespalten waren. — Benzolsulfochlorid ergab mit Rinderserumglobulin in Ggw. von $NaHCO_3$ einen *amorphen, unl. Körper* mit 52,30% C, 6,60% H, 14,21% N und 3,70% S. Der errechnete C-Gehalt ist 52,54%, so daß in diesem Falle angenommen werden kann, daß neben der Substitution keine wesentliche Spaltung stattgefunden hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 285—323. 18/11. [3/10.] 1913.) GRIMME.

Physiologische Chemie.

K. Yoshimura, *Über die Verbreitung organischer Basen, insbesondere von Adenin und Cholin im Pflanzenreich.* Die Isolierung der einzelnen Basen erfolgte nach nachstehendem, allgemeinem Gange: Extraktion des Materials mit h. W., Klären des eingeengten Extrakts mit Bleiessig, Filtrat entbleien und mit Phosphorwolframsäure ausfällen. Aus dem Nd. wird in bekannter Weise die alkal. Lsg. der freien Basen gewonnen, trennen durch folgerichtige, fraktionierte Fällung mit $AgNO_3$ (Purinbasen), Barytwasser (Histidin- und Argininfraktion), Filtrat beider = Lysinfraktion, letztere wurde schließlich noch mit Perjodid behandelt nach STANĚK (Cholinfraktion). Auf diese Methode wurden I. *Blüten und Blätter von Chrysanthemum sinense Sabin.*, II. *Junge oberirdische Teile von Chrysanthemum coronarium L.*, III. desgl. von *Artemisia vulgaris L., var. indica maxima* untersucht. — Bei der Unters. von *Reiskleie* (IV.) u. *jungen Blättern von Morus alba L., var. latifolia Bur.* (V.) wurde ein etwas anderer Gang eingeschlagen: Extrahieren mit h. W., Klären mit Bleiessig, entbleien des Filtrats u. nach dem Neutralisieren mit NaOH mit $Hg(NO_3)_2$ ausfällen. Nd. und Lsg. getrennt mit H_2S zersetzen und erhaltene

Lsgg. mit Phosphorwolframsäure fällen und Ndd. wie oben weiter verarbeiten. — Es gelang Vf. so, aus je 1 kg lufttrockenem (bei II. aus 26 kg frischem) Material folgende Mengen von *Adenin*, *Cholin* u. *Stachydrin*, resp. *Trigonellin* zu isolieren:

Objekt	Adenin g	Cholin g	Betaine	Objekt	Adenin g	Cholin g	Betaine
I. Blüte	0,23	0,17	Stachhydrin (wenig)	III. . .	0,20	0,11	kein Betain
				IV. . .	0,11	0,19	desgl.
I. Blätter	0,16	wenig	desgl. 0,06 g	V. . .	0,20	0,10	Trigonellin 0,17 g
II.	0,15	desgl.	kein Betain				

(Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 334—45. 3/12. [28/10.] 1913. Kagoshima. Japan. Chem. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

K. Yoshimura und M. Kanai, *Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile des getrockneten Kabeljau* (*Gadus Brandtii*). Das Untersuchungsmaterial hatte folgende Zus.: W. 16,89%, Trockensubstanz 83,11%, die Trockensubstanz enthält in Proz. Gesamtstickstoff 18,332, Eiweißstickstoff 14,601, NH_3-Stickstoff 0,401, Nichteiweißstickstoff 3,331, Gesamt-P_2O_5 2,805, P_2O_5 aus Lecithin 0,036. Gesamtstickstoff = 100 verhielten sich die einzelnen Stickstoffarten wie folgt untereinander: Eiweißstickstoff 79,64, NH_3-Stickstoff 2,19, Nichteiweißstickstoff 18,17. — Zur Isolierung der einzelnen Stickstoffverbb. wurde 1 kg der zerkleinerten Probe mit 100 l h. W. extrahiert, die Fl. mit Tannin geklärt, das Filtrat stark eingeengt und in üblicher Weise durch Fällungsmittel in die verschiedenen Fraktionen zerlegt. Es konnten so isoliert werden 1,40 g *Kreatinin*, 0,44 g *Betain* (als Chlorid), 0,70 g *Methylguanidin* (als Pikrat), 13,00 g *Taurin*, 0,50 g *Alanin* und wenig *Glutaminsäure*. Kreatin u. Cholin wurden nicht gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 346—51. 3/12. [28/10.] 1913. Kagoshima, Japan. Chem. Lab. d. Landw. Hochsch.) GRIMME.

M. Guggenheim, *Dioxyphenylalanin, eine neue Aminosäure aus Vicia Faba*. Die von TORQUATI (Arch. d. Farmacol. sperim. **15**. 308; C. **1913**. II. 518) aus Vicia Faba isolierte N-haltige Substanz konnte als 3,4-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H = C_9H_{11}O_4N$ (vgl. FUNK, Journ. Chem. Soc. **99**. 554; C. **1911**. I. 1356) erkannt werden. Die Isolierung der S. aus den Fruchtschalen erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von TORQUATI. Zur Vermeidung von Oxydation wurden die Schalen zuerst mit wss. SO_2 behandelt u. ausschließlich im H_2- oder CO_2-Strom gearbeitet. Aus 10 kg frischen Schalen erhält man ca. 25 g Rohprodukt. Derbe Prismen oder Nädelchen aus h. W. F. (unkorr.) 280°. $[\alpha]_D^{20}$ (1,092 in 10,0450 g n. HCl) = — 14,28° (± 0,2°). In W. löst sich bei 20° 1 Tl. in 20 Tln., in h. W. 1 Tl. in 40 Tln. In A., sowie in sämtlichen indifferenten Lösungsmitteln u. in Eg. unl. In Soda mit schwachgelber, in Ätzalkalien (H_2-Strom) mit gelber Farbe l. Die Lsgg. werden bei Luftzutritt rot. In verd. SS. ll. Das salzsaure Salz bildet durchsichtige, derbe, verwitternde Prismen. Mit $HgCl_2$ entsteht erst bei Zusatz von Na_2CO_3 ein brauner, flockiger Nd., neutrales Pb-Acetat gibt auf Zusatz von NH_3 eine flockige Fällung. $AgNO_3$ wird schon in der Kälte reduziert. Mit 1—5%ig. $FeCl_3$-Lsg. ziemlich beständige Smaragdfärbung, mit 1‰ig. $FeCl_3$-Lsg. vorübergehende Grünfärbung. $CuCO_3$ und Cu-Pulver lösen sich mit blauer Farbe, die Lsgg. oxydieren sich beim Eindampfen. Mit MILLONS Reagens orangerote, mit Diazobenzolsulfosäure rotbraune Fällung. Mit Phosphorwolframsäure färbt sich die Lsg. rotviolett.

Beim Kochen der Aminosäure mit der 5fachen Menge gesättigten salzsaurem A. entsteht das *salzsaure Salz des Dioxyphenylalaninesters*. Schwach rosaviolett

gefärbter, hygroskopischer Sirup, wl. in Ä., ll. in A. — Beim Schmelzen mit KOH bildet sich Protocatechusäure. — Mit Br unter einer Glasglocke aufbewahrt zerfließt die Substanz zu einem gelblichen Sirup. Dieser wurde mit wss. SO_2 aufgenommen, sodaalkalisch gemacht und mit verd. Eg. angesäuert. Es scheidet sich *Tribromdioxyphenylalanin*, $C_9H_8O_4NBr_3$, in fein verflochtenen farblosen Nädelchen ab. F. unter Zers. ca. 200° (unkorr.), wl. in k., ll. in h. W. — Mit J in alkal. Lsg. entsteht ein schwarzes, amorphes in W. wl. Pigment. — *Tribenzoyldioxyphenylalanin*, $C_6H_3(OCO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H = C_{30}H_{22}O_7$, N (509,17) entsteht nach E. Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2451; C. 99. II. 764) beim Benzoylieren in Bicarbonatlösung. Weiße Nädelchen. F. unscharf bei 170°. Wl. in h. W., ll. in Eg. u. in A. Beim Kochen mit NaOH erfolgt Verseifung unter Rotfärbung.

Im Tierkörper (Kaninchen, Mensch) wird die Substanz nur partiell verbrannt. Im Harn wird ein Tl. der Brenzcatechinrk. gebenden Substanz als Ä. l. Prod. (Protocatechusäure?), ein anderer Teil als Ä. unl. ausgeschieden. 1 g per os wurde vom Kaninchen gut vertragen, 2,5 g bewirkten beim Menschen Erbrechen. 2 cg einem Kaninchen intravenös injiziert, erzeugten keine wesentliche Veränderung des Blutdrucks und der Respiration. Auf die Bewegung überlebender glattmuskulärer Organe (Uterus, Darm) wird keine tonus- oder rhythmusverändernde Wrkg. ausgeübt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 276—84. 18/11. [22/10.] 1913. Grenzach. Physiol. chem. Lab. d. Firma F. Hoffmann-La Roche & Co.) Guggenheim.

L. Wacker und W. Hueck, *Chemische und morphologische Untersuchungen über die Bedeutung des Cholesterins im Organismus. IV. Über den Cholesteringehalt des Blutes verschiedener Tiere und den Einfluß künstlicher Cholesterinzufuhr, besonders mit der Nahrung.* In der Weiterführung früherer Arbb. (vgl. Bürger u. Beumer, Berl. klin. Wchschr. 50. 112, Wacker u. Hueck, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 373; C. 1913. I. 1619) wurden folgende Fragen studiert: In welcher Form und welcher Verteilung auf Serum, Fibrin u. Blutkörperchen kreist Cholesterin im Blut? Ist die Menge des Cholesterins eine konstante unter normalen Verhältnissen, oder haben Nahrung, Arbeit und Atmung etc. einen Einfluß darauf? Die ausgeführten Cholesterinbestimmungen ergaben nachstehende Resultate. Das Cholesterin ist im Blute normalerweise so verteilt, daß die zelligen Elemente nur freies — und zwar die weißen Blutkörperchen mehr als die 5fache Menge der roten — das Blutserum dagegen freies u. esterartig gebundenes Cholesterin enthalten. Feuchte rote Blutkörperchen enthalten 0,112% freies und 0,0043% Estercholesterin, feuchte weiße Blutkörperchen bzw. 0,52% u. 0,0013%. Das Verhältnis von freiem *Cholesterin* zum *Cholesterinester* ist bei verschiedenen Tieren annähernd gleich, z. B. beim Kaninchen 1 : 1,7, Kalb 1 : 2,9, Hund 1 : 2,5. Der Gehalt des Blutes an Cholesterin ist beim normalen Tier unter genauer Berücksichtigung der Nahrung, Muskelarbeit, Atmung, Fesselung etc. konstant.

Bei Fütterung von freiem Cholesterin steigt im Blutserum der Gehalt an freiem Cholesterin, aber noch stärker der an Cholesterinester. Es wurde Vermehrung bis zum 22fachen des normalen beobachtet. Bei subcutaner Zufuhr von freiem Cholesterin, sowohl wie von Ölsäurecholesterinester findet im Blutserum ebenfalls eine Vermehrung von freiem u. von Estercholesterin statt. Die Blutkörperchen nehmen an dieser Vermehrung, wenn überhaupt, nur einen verschwindend kleinen Anteil. Bei vermehrter Cholesterinzufuhr läßt sich, besonders deutlich bei wechselnden Tieren eine starke Zunahme des Körpergewichtes konstatieren, die vor allem durch abnormen Fettansatz bedingt ist. Zuerst tritt das an der hypertrophisierenden Nebennierenrinde, dann in der Leber, Niere, im Fettgewerbe etc. in Erscheinung. Bei genügend langer Zufuhr treten sie auch in der Schleimhaut des ganzen Magen-

darmkanals auf und bewirken in der Aorta eine Erkrankung, die in wesentlichen Punkten der menschlichen Arteriosklerose gleicht.

Zur Cholesterinbest. werden 30—50 ccm Blut bei 50—70° mit der 4—5-fachen Menge 95%ig. A. einige Stunden stehen gelassen, filtriert und der Rückstand nochmals mit A. und dann in der Kälte 3mal mit Ä. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wird konz. Die äth. Lsg. wird zur Extraktion des Rückstandes des alkoholischen Filtrats verwendet. Der Rückstand wird nach der Methode von WINDAUS oder (AUTENRIETH u. FUNK, Münch. med. Wchschr. **59**. 2657; C. **1912**. II. 66) analysiert. Um die Lipoide aus Fll. (Blut, Galle etc.) quantitativ zu extrahieren, ist eine einfache Ausschüttlung der Fl. mit Ä., Chlf. etc. zu verwerfen. Das Verhalten der Lipoide bei einer solchen direkten Ausschüttlung weist darauf hin, daß sie an die übrigen kolloidalen Stoffe der betreffenden Fl. mehr in physikalischer Weise gebunden sind, als daß sog. „lockere chemische Bindungen" vorliegen. Beim Ausfallen des Fibrins aus Blutplasma wird kein Cholesterin mitgerissen. Käufliches Fibrin hingegen kann Cholesterin enthalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 416 bis 441. 9/12. 1913. München. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. **Wacker** und W. **Hueck**, *Chemische und morphologische Untersuchungen über die Bedeutung des Cholesterins im Organismus.* V. W. **Hueck**, *Über den Cholesteringehalt des Blutes vom Katzenhai (Scyllium catulus) unter dem Einfluß der Dyspnoe.* Das Blutplasma vom Katzenhai hat einen sehr geringen Lipoidgehalt (0,05%), fast die Hälfte dieser Lipoide (0,02%) besteht aus Cholesterin. Die Verteilung des Cholesterins im Gesamtblut ist derart, daß die roten Blutkörperchen nur freies Cholesterin (0,08%), das Plasma meist ebenfalls nur freies Cholesterin (0,015%) und eine ganz geringe Menge als Ester gebundenes Cholesterin (0,005%) enthalten. Durch die Narkose sowohl als vor allem durch die bei der Luftatmung der Fische bedingte Dyspnoe kann der Gehalt an Cholesterinestern im Plasma innerhalb kurzer Zeit bis über das 10-fache des Normalen steigen, während der Gehalt an freiem Cholesterin höchstens um das Doppelte zunimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 442—49. 9/12. 1913. München. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. **Wacker** und W. **Hueck**, *Chemische und morphologische Untersuchungen über die Bedeutung des Cholesterins im Organismus.* VI. **Edwin Picard**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Cholesteringehalt des Blutes und der Nebennieren.* Während längerdauernder Muskelarbeit sind deutliche Schwankungen im Cholesteringehalt des Blutes, und zwar lediglich in dem des Blutserums u. der Nebennierenrinde, zu beobachten. Der Cholesteringehalt kann, je nach der Dauer u. Intensität der Muskelarbeit, erhöht oder auch erniedrigt werden, wobei Nebennierenrinde u. Blut ein entgegengesetztes Verhalten in ihrem Cholesteringehalt zeigen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 450—60. 9/12. 1913. München. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. **Feulgen**, *Über eine Nucleinsäure aus der Pankreasdrüse. I. Mitteilung.* Die vom Vf. nach einem später mitzuteilenden Verf. isolierte *Pankreasnucleinsäure* unterscheidet sich von der aus der Thymusdrüse gewonnenen echten Nucleinsäure vor allem durch ihr Verhalten gegen Krystallviolett. Während das nucleinsaure Krystallviolett in methylalkoholischer Lsg. sehr leicht etwa die Hälfte seines Farbbasengehaltes unter B. eines sauren Salzes abgibt (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 309; C. **1913**. II. 275), ist das *pankreasnucleinsaure Krystallviolett* eine in Methylalkohol beständige Verb. — Bei der Spaltung der reinen Säure durch H_2SO_4 konnten *Adenin, Cytosin, Thymin, Lävulinsäure* u. P_2O_5 identifiziert werden, dagegen kein Guanin, im Gegensatz zur echten Nucleinsäure, welche reichlich Guanin enthält.

(Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 370—76. 3/12. [6/11.] 1913. Berlin. Physiol. Inst. der Univ.) GRIMME.

Rudolf Kohler, *Weitere Untersuchungen über Komplexbildung in Lösungen von Harnsäure und harnsauren Salzen. Erwiderung auf die Bemerkungen von Ringer zu meinen Arbeiten über die Quadriurate.* Gegenüber den Betrachtungen RINGERS (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 13; C. **1912**. I. 154) führt Vf. aufs neue den Beweis, daß Quadriurate nicht existieren, vor allem wird der experimentelle Nachweis geführt, daß nicht nur bei 18°, sondern auch bei höheren Tempp. (37 u. 70°) die *Löslichkeit von Harnsäure in Urat* nicht nur nicht zunimmt, sondern im Gegenteil abnimmt, wodurch das Nichteintreten der Komplexbildung exakt bewiesen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 259—71. 18/11. [8/10.] 1913. Berlin. I. med. Klinik der Kgl. Charité.) GRIMME.

Henri Fredericq, *Experimentelle Untersuchungen über die Herzphysiologie des Octopus vulgaris.* Die Abhandlung ist hauptsächlich rein physiologischen Inhaltes und lehrt, daß die Anzahl der Ventrikularbewegungen einer von der Pulpa getrennten Herzkammer sich verdoppelt, wenn die Temp. um 10° steigt, daß also die *van't Hoffsche RGT-Regel* auch hier erfüllt ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 758—90. 18/10. 1913. Biologische Station Roskoff.) MEYER.

V. Henriques und **A. C. Andersen**, *Über parenterale Ernährung durch intravenöse Injektion.* Die Verss. der Vfl. bezwecken eine Klärung der Frage, ob die Darmwand unter gewöhnlichen Verhältnissen Albumosen und Peptone in größeren Mengen aufsaugt, oder ob diese Stoffe, um aufgenommen zu werden, erst abgebaut werden müssen, ob die absorbierten Stoffe bereits in der Darmwand zu Proteinen des Blutes aufgebaut werden, oder diese Synthese in anderen Organen stattfindet. Es wurden Nährlsgg., die Traubenzucker, Na-Acetat, Salze, und mit Trypsin und Erepsin verdaute Proteine enthielten, den Versuchstieren (Ziegenböcken) bis zu 20 Tagen lang durch Injektion in die Vena jugularis oder Milzvene eingeführt. Es ergab sich, daß sowohl Zucker als Acetat im Organismus verbrannte, und daß das Tier nicht nur in N-Gleichgewicht kam, sondern sogar recht bedeutende Mengen Stickstoff ablagerte und an Gewicht zunahm. Betreffs der Anordnung des Vers. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 357—69. 3/12. [30/10.] 1913. Kopenhagen. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Donald D. van Slyke, *Gasometrische Bestimmung von aliphatischem Aminostickstoff in kleinen Mengen.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **12**. 275; C. **1912**. II. 1239.) Beschreibung einer Modifikation des vom Vf. schon früher angegebenen App. (l. c. u. Journ. of Biol. Chem. **9**. 185; C. **1911**. I. 263), die eine Mikrobest. ermöglichen. Die Apparatur erlaubt die Best. von 0,5 mg mit einer Genauigkeit von 1%. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 121—24. Okt. [23/9.] 1913. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) FRANCK.

Donald D. van Slyke, *Verbesserte Methode zur gasometrischen Bestimmung freien und gebundenen Aminosäurestickstoffs im Harn.* Fortsetzung von Journ. of Biol. Chem. **12**. 301; C. **1912**. II. 1240. Die früher beschriebene Methode der Best. des totalen Aminosäure-N wird verbessert dadurch, daß das umständlichere Verf. des Vertreibens des NH_3 durch Kochen ersetzt wird durch Eindampfen des alkal. Filtrats zur Trockne. Das Auswaschen des Ca-Salzniederschlages wird vorteilhaft vermieden durch Auffüllen der Mischung zu einem bestimmten Volumen vor dem Filtrieren und Zurückbehaltung eines aliquoten Teiles des Filtrats für den Rest der

Best. Auch wird der vorstehend beschriebene Mikroapp. angewandt. Die freien Aminosäuren können allein für sich bestimmt werden nach Zers. des Harnstoffs durch Sojabohnenurease, die weder gebundenen Amino-N freimacht, noch freien desamidiert. Die Anwendbarkeit der gasometrischen Methode zur Best. von *Hippursäure* wird an Beispielen gezeigt. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 125—34. Okt. [23/8.] 1913. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) FRANCK.

Donald D. van Slyke, *Das Schicksal der Proteinverdauungsprodukte im Körper. II. Bestimmung des Aminostickstoffs in den Geweben.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **12.** 275. 399; **16.** 121; C. **1912.** II. 1239. 1670; C. **1914.** I. 684.) Aus den Geweben werden die Aminosäuren mit h. W., das 1‰ 50%ig. Essigsäure enthält, extrahiert, die Extrakte auf ein ganz kleines Volumen eingedampft und das noch nicht koagulierte Eiweiß mit absol. A. ausgefällt. Das alkal. Filtrat wird vom A. und dem geringen NH_3-Gehalt durch Konzentrieren im Vakuum befreit und im Rückstand des Amino-N nach der Salpetrigsäuremethode in dem vom Vf. angegebenen Mikroapp. (siehe vorige Referate) bestimmt. Aus der Geschwindigkeit, mit der der Amino-N mit der salpetrigen S. reagiert und aus dem relativ geringen Zuwachs, den er durch Salzsäurehydrolyse des Extraktes erfährt, geht hervor, daß der durch die vorstehende Methode bestimmte N fast ausschließlich von den freien Aminosäuren herrührt. Nur wenige % des Amino-N rühren von Proteinen oder ihren Zwischenprodd. oder von Aminen, die nicht aus dem Eiweiß stammen, her. Der Anteil des letzteren kann im Bedarfsfalle leicht bestimmt werden. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 187—95. Nov. [27/8.] 1913. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) FRANCK.

Donald D. van Slyke und **Gustave M. Meyer**, *Das Schicksal der Proteinverdauungsprodukte im Körper. III. Die Absorption der Aminosäuren aus dem Blut durch die Gewebe.* Die Frage: was geschieht aus den Aminosäuren beim Verschwinden aus dem Blutkreislauf wird experimentell durch intravenöse Injektion von Aminosäuren geprüft. Eine halbe Stunde nach der Injektion waren nur noch 5% im Kreislauf, während 11% durch den Urin ausgeschieden wurden. Der Rest verschwand, und zwar weder durch Zerstörung, Synthese noch chemischer Einverleibung in das Zelleiweiß, sondern die Aminosäuren wurden aus dem Blut durch die Gewebe absorbiert, ohne die geringste chemische Änderung zu erleiden. Es besteht jedoch ein annähernd fester Sättigungspunkt für die einzelnen Gewebe, die der Aufnahmefähigkeit derselben eine Grenze setzt. So gelang es nicht den Gehalt der gestreiften Muskeln über 75—80 mg Amino-N pro 100 g Gewebe hinauszusteigern, dagegen schwankt die Aufnahmefähigkeit der inneren Organe etwas mehr, so vermag die Leber zwischen 125—150 mg N aufzunehmen. Die Absorption der Aminosäuren aus dem Kreislauf durch die Gewebe geht sehr schnell vor sich, doch ist sie niemals vollständig. Selbst nach mehrtägigem Fasten enthält das Blut noch 3—8 mg Amino-N in 100 ccm. Die Aminosäuren des Blutes scheinen daher im Gleichgewicht mit denen der Gewebe zu stehen, dennoch ist aber der Aufnahmeprozeß der Aminosäuren durch die Gewebe kein osmotischer, denn die n. Konzentration an Amino-N in den Geweben ist 5—10-mal höher als im Blut, woran auch durch Injektion von Aminosäuren ins Blut nichts geändert wird, da diese dann in stärkerem Maße in die Gewebe gehen. Die absorbierten Aminosäuren können auch nicht in die organische Struktur der Gewebsproteine eintreten, da sie schon durch k. W. oder A. extrahierbar sind, vielmehr nehmen Vff. entweder eine rein mechanische Adsorption oder die B. lockerer molekularer Verbb. zwischen den Aminosäuren u. den Gewebsproteinen an analog den Komplexverbb. zwischen Aminosäuren und anorganischen Salzen (PFEIFFER, Ztschr. f. physiol. Ch. **81.** 329;

C. 1913. I. 242). (Journ. of Biol. Chem. 16. 197—212. November. [27/8.] 1913. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) FRANCK.

Donald D. van Slyke und **Gustave M. Meyer**, *Das Schicksal der Proteinverdauungsprodukte im Körper. IV. Der Ort der chemischen Umwandlung der absorbierten Aminosäuren.* Im Zusammenhang mit den vorstehend referierten Arbeiten wurde die Dauer des Verweilens der absorbierten Aminosäuren in den einzelnen Organen und die Natur der Umwandlungen, die ihr schließliches Verschwinden hervorrufen, geprüft. Glykokoll u. die Aminosäuren aus hydrolysiertem Casein u. aus künstlich verdautem Fleisch verschwinden schnell aus der Leber. Zwar steigt ihr Amino-N-Gehalt durch eine Injektion in den allgemeinen Kreislauf auf das Doppelte, aber er kehrt innerhalb 2—3 Stdn. zur Norm zurück. In der Zeit der Wiederabgabe der absorbierten Aminosäuren durch die Leber fällt der Amino-N-Gehalt in den Muskeln nicht. Auch aus den anderen Organen: Nieren, Darm, Pankreas, Milz verschwinden die absorbierten Aminosäuren nicht so schnell wie aus der Leber. Während des Verschwindens der Aminosäuren aus der Leber steigt der Harnstoffgehalt des Blutes, doch besteht zwischen dem verschwundenen Amino-N der Leber und der Steigerung des Blutharnstoff-N keine Äquivalenz. Man muß also eine Desamidierung der Aminosäuren unter B. von Harnstoff und von NH_3 annehmen, letzteres mußte jedoch gleich weiter verändert werden, da es weder in den Organen noch im Harn nachweisbar ist. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Leber das spezifische Organ für den Abbau der Proteinverdauungsprodd. ist, die nicht für das Zelleiweiß verbraucht werden. Die anderen Organe verwenden die absorbierten Aminosäuren des Blutes zur Synthese ihrer speziellen Proteine. (Journ. of Biol. Chem. 16. 213—29. Oktober. [27/8.] 1913. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) FRANCK.

Donald D. van Slyke und **Gustave M. Meyer**, *Das Schicksal der Proteinverdauungsprodukte im Körper. V. Der Einfluß des Fütterns und Fastens auf den Aminosäuregehalt der Gewebe.* Die Gewebe von Hunden in verschiedenen Ernährungszuständen wurden auf ihren Aminosäuregehalt geprüft. Die freien Aminosäuren der Gewebe verschwanden während des Fastens nicht, vielmehr zeigten sie eher eine Zunahme. Sie scheinen daher Zwischenprodukte nicht nur der Synthese, sondern auch des Abbaus der Körperproteine zu sein. Im hungernden Organismus scheinen sie durch Autolyse des Eiweißes zu entstehen. Aus dem Mangel einer Steigerung des freien Amino-N-Gehaltes bei Verfütterung höherer Proteine läßt sich schließen, daß der im Organismus aufgespeicherte N nicht in der Form vom Verdauungsprodukt-N, sondern als Körpereiweiß-N vorhanden ist. (Journ. of Biol. Chem. 16. 231—33. Nov. 1913. [27/8.] ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) FRANCK.

Ragnar Berg, *Über Mineralstoffwechsel.* Besprechung der Forschungsergebnisse des Gebietes. (Pharm. Zentralhalle 54. 1212—16. 20/11. 1913.) FÖRSTER.

Casimir Funk, *Studien über das Wachstum. I. Mitteilung. Das Wachstum auf vitaminhaltiger und vitaminfreier Nahrung.* Als Versuchstiere dienten 84 14-tägige Hühner der Plymouth Rock-Rasse, welche in 7 Versuchsreihen teils mit SPRATTS Hühnernahrung, teils mit unpoliertem Reis mit oder ohne Zusatz geringer Mengen Hefe oder Spuren Roustumor, teils mit poliertem, weißem Reis gefüttert wurden. Die Hühner mit Fütterung mit unpoliertem Reis sind während 4 Wochen nicht eine Spur gewachsen, während die normal gefütterten Kontrolltiere fast ein doppeltes Gewicht und Größe zeigen. Der Zusatz von Tumorgewebe hatte entschieden einen günstigen Einfluß auf das Wachstum; der beste Effekt wurde mit

Hefe erzielt. Fütterung mit poliertem Reis bewirkte innerhalb 14 Tagen Absterben, ohne sichtbare Beriberisymptome. Vf. folgert aus allem, daß sich eine Wachstumshemmung auch auf vitaminhaltiger Nahrung erzielen läßt, was darauf hindeutet, daß das Wachstumsvitamin nicht identisch ist mit dem Vitamin, welches gegen Beriberi schützt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 352—56. 3/12. [28/10.] 1913. London, Brompton, S. W. Physiolog.-chem. Abteil. des Cancer Hospital. Research Inst.) GRIMME.

Hans Euler und **Harald Cramér**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme.* IX. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Invertasebildung.* (VIII. Mitteilung s. EULER u. JOHANSSON, Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 97; C. **1913**. I. 1710.) Bei diesen Verss. dienten als Kohlenstoffmaterial Mannit, Natriumlactat u. Natriumformiat, als Versuchsmedium diente wiederum vorbehandelte Hefe. Es ergab sich mit Deutlichkeit, daß der Zucker nicht durch die SS. und Mannit ersetzt werden kann, woraus sich folgern läßt, daß die Vermehrung der Invertase nicht durch eine Abspaltung oder Sekretion aus dem Plasma oder sonstigen Zellbestandteilen geschieht, sondern daß es sich dabei um eine Synthese handelt, zu welcher die durch die Gärung zu liefernde Energie ebenso notwendig ist, wie überhaupt zur B. von Protoplasma in Hefezellen. Wurden die Salze statt mit Mannit mit Rohrzucker zusammen verwandt, so ergab das Lactat einen ausgesprochen begünstigenden Einfluß auf die B. der Invertase, während das Formiat entgegengesetzt wirkte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 430—44. 23/12. [13/11.] 1913. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) GRIMME.

Hans Euler und **Harald Cramér**, *Zur Kenntnis der Invertasebildung in Hefe.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Ersetzt man in den Vorbehandlungslsgg. den Rohrzucker oder seine Spaltungsprodd. durch *Mannose*, so beobachtet man ebenfalls eine ganz energische Invertasebildung, die sogar noch die durch Rohrzucker bewirkte bedeutend (ca. 20%) übertrifft. (Biochem. Ztschr. **58**. 467—69. 13/1. 1914. [4/12. 1913]. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) GRIMME.

Johannes Bock, *Über die Wirkung des Stickstoffoxyduls bei hohen Drucken.* Vf. studierte an Ratten den Verlauf der Narkose unter der Einw. von hochkomprimiertem N_2O (Druck = 2000—4000 mm) bei Ggw. verschieden stark (173 bis 984 mm) gespannten Sauerstoffs. Der Zeitpunkt, wo verschiedene Tiere bei demselben N_2O-Druck sterben, ist verschieden, der niedrigste letale N_2O-Druck ist 2200 mm. Es zeigte sich, daß das Herz bei großen tödlichen N_2O-Gaben später gelähmt wird als die Atmung. Der Atmungsstillstand tritt auch bei einer weit über der letalen Dosis liegenden N_2O-Menge nicht gleich ein, sondern erst nachdem das Atemzentrum einige Zeit dem Einfluß des N_2O ausgesetzt war. Die O_2-Spannung ist ohne weitere Bedeutung für den Zeitpunkt des Atemstillstandes. Auch bei der niedrigsten narkotischen N_2O-Dosis scheinen selbst sehr hohe O_2-Drucke keine antagonistische Wrkg. zu haben. Die aus der hochgespannten N_2O-Atmosphäre direkt unter gewöhnlichen Luftdruck gebrachten Tiere starben an Luftembolie. Ersetzt man jedoch das N_2O zuerst durch gleich stark gespannte atmosphärische Luft und läßt dann den Druck rasch auf 1 Atmosphäre sinken, so bleiben die Tiere am Leben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 43—52. 18/12. 1913. Kopenhagen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Yas Kuno, *Über die Wirkung der einwertigen Alkohole auf das überlebende Säugetierherz.* Vf. bestimmte an überlebenden isolierten Kaninchenherzen 1. die Konzentration von Alkohollösungen, durch die der Herzschlag in wenigen Sekunden

zum Stillstand gebracht wurde, 2. jene Konzentration, die auf den Herzschlag eine eben merkliche Wrkg. ausübte. Die Giftigkeit der verschiedenen Alkohole, auf Methylalkohol als 1 bezogen, berechnet sich nach der 1. Methode für C_2H_5OH = $1^1/_3$, für C_3H_7OH = $4^2/_5$, für C_4H_9OH = 10, für $C_5H_{11}OH$ = 39; nach der 2. für C_2H_5OH = 1, für C_3H_7OH = 5, für C_4H_9OH = $7^1/_2$, für $C_5H_{11}OH$ = 75. Die Wrkg. der einwertigen Alkohole auf das Warmblüterherz wächst danach mit der Zunahme des Kp. Die Alkohole wirken auf das Herz niemals erregend, sondern immer nur lähmend. Die Schlagfrequenz wird durch höher konz. Alkohollösungen meist, wenn auch nicht immer, herabgesetzt. Aus den ausfließenden Flüssigkeitsmengen läßt sich schließen, daß die Alkohole erweiternd auf die Coronargefäße wirken. Die Dilatation tritt um so deutlicher hervor, je höher der Kp. des verwendeten Alkohols liegt. Das Herz hat die Fähigkeit, sich leicht an Alkohole zu gewöhnen, so daß bei mehrmaliger Durchspülung eines Herzens u. nachfolgender Auswaschung die Wrkg. jeder späteren Spülung geringer ausfällt, als die der zeitlich vorangehenden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74.** 399—415. 9/12. 1913. Kyoto. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Lamberto Corridi, *Hämatologische Untersuchungen über Salvarsan und Neosalvarsan.* Nach intravenöser Injektion von Salvarsan und Neosalvarsan läßt sich in Versuchen an Kaninchen eine ausgesprochene Leukocytose nachweisen, wobei namentlich die polynucleären Neutrophilen vermehrt erscheinen. Neosalvarsan besitzt nur in hypotonischer, bezw. wss. Lsg. eine hämolysierende Wrkg., isotonische Lsgg. bewirken keine Hämolyse. Dasselbe gilt für Salvarsanlsgg. Hier ist die Hämolyse durch das zur Lsg. verwendete überschüssige NaOH bedingt. Vf. empfiehlt zur intravenösen Injektion von Neosalvarsan dessen Lsg. in 0,4% NaCl. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16.** 452—69. 15/11. 1913. Florenz. R. Istituto di studii superiori. Lab. di Materia medica.) GUGGENHEIM.

E. Impens, *Die Wirkung des Cotoins und ähnlicher Stoffe.* Die spezifische Wirksamkeit des Cotoins liegt in der Herabsetzung des Tonus und der Verminderung der Pendelbewegung der Darmmuskulatur, die er verursacht. — Das *Resaldol* ist der Äthylester der Resorcinbenzoylcarbonsäure u. wird durch Abspaltung des Resorcinmoleküls aus Fluorescein erhalten. Es ist ein leicht gelblicher, schön krystallisierter, in W. wl. Körper vom F. 134°. Er besitzt nicht den pfefferartigen Geschmack des Cotoins und reizt nicht die Schleimhäute. Das Resaldol, welches Vf. benutzte, ist nicht identisch mit der amorphen, von den Farbenfabriken aus Elberfeld stammenden Resorcinverb., welche ebenfalls unter der Bezeichnung Resaldol zur klinischen Prüfung abgegeben worden war. Die hier in Betracht kommende Verbindung steht dem Cotoin ziemlich nahe, hat auf den Darm eine analoge Wrkg. und zeichnet sich vor demselben durch seine Geschmacklosigkeit, sowie durch den Mangel an resorbtiven Nebenwrkgg. und durch seine Reizlosigkeit aus. Vf. empfiehlt es als Antidiarrhoicum. (Münch. med. Wchschr. **60.** Nr. 38. Elberfeld. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Ludwig Weil, *Über Diarrhöe und unsere Antidiarrhoica.* Vf. äußert sich über die physiologischen Vorgänge bei der Diarrhöe und erwähnt als Antidiarrhoica die Darmantiseptica, die Gerbsäurederivate, die Wismutpräparate, sowie das Opium und seine Derivate. Die Alkaloide der Phenanthrengruppe erregen die Pendelbewegung des Darmes u. erhöhen ihren Tonus. Die Körper der Isochinolinreihe setzen dagegen den Tonus herab. Das wichtigste moderne Opiumpräparat ist das *Pantopon*, welchem in letzter Zeit im *Narcophin* und *Laudanon* Kon-

kurrenzpräparate erwachsen sind. Vf. erwähnt noch das *Cotoin* und das *Resaldol* (s. vorsteh. Ref.). (Wünch. med. Wchschr. **60**. Nr. 46. München.) PROSKAUER.

M. Tiffeneau, *Über die aktiven Gruppen in der Adrenalinreihe. Einfluß der Stellung der Hydroxyle auf die Wirksamkeit des o,m-(1,2,3)- und m,p-(1,3,4)-Dioxybenzylamins.* Vf. hat versucht, den Einfluß der 3,4-Stellung der OH-Gruppen auf die physiologische Wrkg. der Adrenalinderivate festzustellen; zu diesem Zweck hat er die pharmakodynamischen Wrkgg. der Chlorhydrate des *1,2,3-* und *1,3,4-Dioxybenzylamins* vom F. 186°, bzw. 172° (DOUETTEAU, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 932; C. **1912**. I. 29) miteinander verglichen. — Giftigkeit. Die toxische Dosis für Mäuse bei subcutaner Injektion beträgt bei beiden Salzen 0,09 g. — Wirkung auf das Herz. Auf das isolierte Frosch- u. Kaninchenherz wirkt die 1,2,3-Verb. weit kräftiger in bezug auf Beschleunigung und Verstärkung des Herzschlages als die 1,3,4-Verb., jedoch wirkt sie auch um so toxischer. — Wirkung auf den Kreislauf. Die 1,3,4-Verb. ruft eine stärkere Gefäßkontraktion und Blutdrucksteigerung hervor, als die 1,2,3-Verb. Die 3,4-Stellung der OH-Gruppen begünstigt demnach die gefäßzusammenziehenden und blutdrucksteigernden Eigenschaften der Adrenalinderivate. (CH. RICHET-Festschrift **1912**. 399—412. Paris. Physiol. Lab. d. med. Fak.; Sep.) DÜSTERBEHN.

H. Busquet und **M. Tiffeneau**, *Über die Rolle des Kaffeins bei der vom Kaffee auf das Herz, die Nieren und das Nervensystem ausgeübten Wirkung.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1912**. II. 1382; **1913**. I. 41.) Nachzutragen ist folgendes. Hinsichtlich der Wrkg. des Kaffeins auf das Herz und die Nieren bestätigen Vff. ihre früheren Beobachtungen unter Hinzufügung der graphischen Darstst. Bezüglich der Wrkg. des Kaffeins u. Kaffees auf das Nervensystem sind Vff. der Ansicht, daß die Wrkg. auf den Gyrus sigmaoideus u. die peripherischen Nerven schwer zu präzisieren ist. Dagegen folgern sie, daß beim Frosch u. Hund das Kaffein die Hauptursache der vom Kaffee erzeugten Überempfindlichkeit des Rückenmarkes ist. (Bull. de la Soc. scient. d'hyg. aliment. Paris. **3**. 577—87; Sep.) DÜSTERBEHN.

Gertrud Gottschalk, *Über die Wirkung des Strophantins auf den Sauerstoffverbrauch des Froschherzens.* Die *Wrkg. des Strophantins auf die Oxydationen des Froschherzens* findet in keinem Stadium im Sinne der Steigerung, sondern wenn überhaupt im Sinne der Hemmung statt. Die Abnahmen der Oxydationen lassen sich als indirekte, durch die Abnahme der mechanischen Funktionen bedingte erklären. Sie sind in dieser Beziehung vergleichbar solchen Abnahmen, die am normalen Herzen durch bloße Änderung der mechanischen Bedingungen hervorgerufen werden können. Dafür, daß die Strophantinkontraktur ein der Kontraktion oder dem Tetanus vergleichbarer, mit hohem Stoffwechsel verbundener Vorgang sei, haben sich in den Verss. keine Anhaltspunkte ergeben. Eine direkte Vergiftung der oxydativen Prozesse (des Oxydationsfermentes) durch Strophantin anzunehmen, liegt kein Grund vor. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 33—42. 18/12. 1913. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Isenschmid, *Über die Wirkung der die Körpertemperatur beeinflussenden Gifte auf Tiere ohne Wärmeregulation. I. Mitteilung. Natrium salicylicum, Antipyrin, Chinin, Morphin.* Bei Kaninchen, die nach operativer Ausschaltung der zentralen Wärmeregulation in gleichmäßiger Temp. gehalten werden, sind die auf toxische Einww. stattfindenden Temperaturschwankungen ein direkter Ausdruck der Schwankung der Wärmebildung, resp. des Energieumsatzes. *Natriumsalicylat* ruft auch in kleineren Gaben regelmäßig eine erhebliche Steigerung der Wärmebildung

hervor, und zwar unabhängig von einer etwa auftretenden motorischen Erregung. *Antipyrin* bringt bei gelähmten Tieren keine Veränderung des Energieumsatzes hervor, bei nicht gelähmten dagegen meist eine geringe Steigerung, welche durch die motorische Unruhe der Tiere genügend erklärt wird. Auf *Chinin* in mittleren Dosen findet in allen Verss. eine Abnahme der Wärmebildung statt. Bei höheren Dosen wird diese Abnahme oft durch die Folgen der motorischen Erregung auf den Stoffumsatz verdeckt. *Morphin* setzt schon in den kleinsten Dosen die Wärmebildung herab. Da diese Wrkg. bei den gelähmten Tieren viel geringer ausfällt, ist sie wahrscheinlich eine Folge der Herabsetzung der Motilität. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 10—32. 18/12. 1913. Frankfurt a. M. Med. Klinik des Städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Hermann Fühner, *Untersuchungen über den Synergismus von Giften. III. Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Narkotica.* (II. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 348; C. **1912**. II. 1836.) Es konnte beim Vermischen starker wss. Lsgg. von Narcoticis (Ä. u. Phenol, Essigäther u. Phenol), sowie beim Durchleiten von Dämpfen leichtflüchtiger Narkotica (Chlf., Ä.) durch Lsgg. wenig flüchtiger (Paraldehyd, Amylenhydrat, Phenol) sichtbar festgestellt werden, daß sich die Narkotica aus ihren wss. Lsgg. verdrängen. In verd. Lsgg. u. bei leichter l. Prodd. läßt sich die Verminderung der Wasserlöslichkeit einerseits durch das Capillarimeter, andererseits durch das Stalagmometer nachweisen. Sie zeigt sich hier im ersteren Falle in einer Erhöhung der Capillaraktivität, indem die Steighöhe des W. durch die Mischungen isocapillarer Narkotica — 25%ig. Chloralhydrat, 15%ig. Urethan, 12%ig. Aceton, 6%ig. Paraldehyd, 5%ig. Ä., 4%ig. Phenol, 22%ig. CH_3OH, 12%ig. A., 5%ig. n-Propylalkohol, 1,6%ig. n-Butylalkohol, 2%ig. Amylenhydrat, 0,05%ig. n-Heptylalkohol, 0,016%ig. Octylalkohol — stärker herabgedrückt wird als durch eine der Lsgg. für sich. Stalagmometrisch indiziert sich die gegenseitige Beeinflussung isocapillarer Lsgg. durch eine Vermehrung der Tropfenzahl. In organischen Lösungsmitteln findet man dagegen bei vielen Narkoticapaaren Löslichkeitserhöhung. Als Folge beider Erscheinungen ergibt sich eine Verschiebung der Teilungskoeffizienten zugunsten des organischen Lösungsmittels. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 53—74. 18/12. 1913. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Gastaldi, *Über das Verhalten einiger jodierter Fettsäuren im tierischen Organismus.* Verss. mit α-Jodstearin- u. α-Jodpalmitinsäure an Kaninchen u. Hunden führten zu folgenden Feststellungen. *α-Jodstearinsäure* u. *α-Jodpalmitinsäure*, sowie deren Ca-Salze u. Amide werden vom Hunde bei oraler Zufuhr schlecht vertragen. Die SS. und Salze werden vom normal ernährten Hund gut resorbiert; bis zu 91% J sind im Harn als anorganisches J nachweisbar. Die Amide werden nicht resorbiert, ihr J findet sich vollständig in den Faeces. Hungernde Tiere zeigen gegenüber den Jodpräparaten eine größere Intoleranz, im Harn wird kein J ausgeschieden. Bei Verabreichung von nur geringen Speisemengen tritt jedoch sofort J im Harn auf. Offenbar ist es nötig, daß durch Speisezufuhr eine Sekretion der Verdauungssäfte angeregt wird, welche dann auch die Resorption der Fettsäuren ermöglichen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 470—80. 15/11. 1913. Turin. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Luzzatto und **G. Satta**, *Über das Verhalten des m-Jodanisols im tierischen Organismus.* (Vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. **13**. 151; C. **1912**. I. 2049.) Aus den an Hunden ausgeführten Stoffwechselversuchen ergab sich, daß oral eingeführtes m-Jodanisol stets als Schwefelsäureäther ausgeschieden wird. In einigen Fällen

findet auch teilweise Paarung an Glucuronsäure statt. Es wurde nicht entschieden, ob die Ätherbildung an der verseiften Methoxylgruppe oder an einer durch Oxydation im Organismus in den Kern eingeführten Hydroxylgruppe stattfindet. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 393—402. 1/11. 1913. Turin. Chem. Abteil. des Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ. und Camerino. Pharmakol. Inst. der Univ.)
GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

N. L. Söhngen, *Einfluß einiger Kolloide auf mikrobiologische Prozesse.* Zahlreiche Verss. über die *Kolloide in dem Ackerboden und in Wachstumsflüssigkeiten*, über den *Einfluß einiger Kolloide* (*Humussäure, koll.* SiO_2 usw.), auf *die N-Bindung durch Azotobakter*, sowie über die *Adsorption von O und N durch koll.* SiO_2 *und* Fe_2O_3 ergaben folgende Resultate. Die Anwesenheit von Kolloiden in einem Wachstumsmedium ist von großer Bedeutung für die darin stattfindenden mikrobiologischen Prozesse. Zufügen von koll. SiO_2 zur BEIJERINCKschen Nährflüssigkeit befördert die N-Bindung durch Azotobakter. Durch Zusatz von koll. Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 u. rohem Humus, welche Stoffe den Bakterien O u. N zuführen, oder von Kolloiden, welche sich auf der Flüssigkeitsoberfläche befinden, wodurch direkte Anregung der Bakterien durch N und O ermöglicht wird, wird ein bedeutend schnelleres Wachstum von Azotobakter erreicht (es wird ungefähr 5mal soviel N gebunden als in Kulturen ohne Kolloid). In der Ackererde findet auf den von O und N umgebenen Kolloiden beträchtliche Entw. von Azotobakter statt.

Über den *Einfluß einiger Kolloide auf die Spaltung durch Bacillus ochraceus* wird folgendes mitgeteilt: In einem Medium, bestehend aus Stärke, anorganischen Salzen u. Leitungswasser, üben koll. SiO_2 u. Humus einen günstigen, koll. Fe_2O_3 und Al_2O_3 einen ungünstigen Einfluß auf die Stärkespaltung aus. Dieser Einfluß ist auf die Wrkg. der Amylase auf die Kolloide zurückzuführen. Das stärkespaltende Enzym des B. ochraceus zeigt große Ähnlichkeit mit der Malzamylase.

Verss. über den *Einfluß von Kolloiden auf die Harnstoffspaltung durch Mikroben, auf die Oxydation des A. durch Essigbakterien, auf die Alkoholgärung, auf die Denitrifikation und Oxydation von Petroleum durch Mikroben* ergaben die nachstehenden Resultate. Die Harnstoffspaltung wird durch negative Kolloide befördert. Die Oxydation von A. durch Essigbakterien wird durch Zugabe von Blutkohle oder Torf beschleunigt, was auch durch Filtrierpapier erreicht wird, indem die O-Zufuhr begünstigt wird. Alkalisalze der Humussäure wirken nachteilig auf die Alkoholgärung. Biokolloide wie Torf, Gartenerde usw. fördern die Gärung. Auf die Denitrifikation üben Kolloide keinen merklichen Einfluß aus. Die Oxydation des Petroleums durch Mikroben wird durch Blutkohle, koll. Fe_2O_3 und SiO_2 beschleunigt. (Chemisch Weekblad **11**. 42—59. 10/1. Delft. Mikrobiol. Lab. d. Technischen Hochschule.)
SCHÖNFELD.

H. Will und **Fritz Noldin**, *Beiträge zur Kenntnis der sogenannten schwarzen Hefen.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 13—16. 10/1. München. Wissenschaftl. Station f. Brauer. — C. **1914**. I. 168.) PROSKAUER.

Hartwig Franzen und **F. Egger**, *Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen.* VIII. Mitteilung. *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Bacillus Plymouthensis in konstant zusammengesetzten Nährböden.* Die in voriger Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 226; C. **1913**. I. 1620) beschriebenen Verss. mit Bacillus Kiliense sind in vorliegender Arbeit der Vff. unter den gleichen Versuchsbedingungen mit *Bacillus Plymouthensis* ausgeführt worden. Aus dem reichhaltigen Tabellenmaterial ergibt sich, daß Ameisensäure schon während der ersten 24 Stdn. bei allen Ver-

suchstempp. vergoren wird. Die Menge der Vergärung wächst mit der Temp., bei 17° 9,95%, bei 21° 16,80% u. bei 27° 21,81, resp. 22,61%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 73—102. 27/10. [17/9.] 1913. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

W. L. Omeliansky und **N. O. Sieber**, *Zur Frage nach der chemischen Zusammensetzung der Bakterienkörper von Azotobacter chroococcum.* Die auf Agarkulturen gezogenen Bakterien wurden in dünner Schicht in Glasschälchen im Brutofen getrocknet u. lieferten dunkelbraune, hornartige Stücke, die sich leicht pulvern ließen. Die nach näher angegebenen Verf. ausgeführte Analyse ergab bei einem Gehalt an W. von 6,63% u. Asche von 4,16% eine verhältnismäßig geringe Menge Eiweiß (ca. 13%), während die Hauptmasse aus Kohlenhydraten besteht. Die Verteilung des Stickstoffs von NH_3, Diaminen u. Monaminen in den Hydrolysierungsprodd. ergab ca. 10% N für NH_3, 26,5% für Diamin und ca. 60% für Monamin. Von den Diaminen nimmt das *Lysin* bei weitem die erste Stelle ein (14,5—14,6%) und übertrifft sogar noch das *Arginin*, während bei anderen tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffen die Verhältnisse meistens umgekehrt liegen. *Histidin* konnte nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Ob die erhaltenen Beziehungen ein konstantes Merkmal für Azotobacter chroococcum darstellen, oder nur von den Kulturbedingungen etc. abhängen, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 445—59. 23/12. [14/11.] 1913. St. Petersburg. Mikrobiolog. und chem. Abt. des Inst. für experim. Medizin.) GRIMME.

F. Münter, *Über Stickstoffumsetzungen einiger Aktinomyceten.* Die untersuchten Aktinomyceten sind alle an der NH_3-Bildung aus organischer Substanz beteiligt. Die größten in den Nährlsgg. gefundenen Ammoniakmengen, entsprechend dem Wachstum der Organismen, traten bei Ggw. von Casein ein. Bedeutend schwächer wurde Leim, schwach Pepton, gering Hornmehl zers. Höhere Wärme beschleunigt zwar die Umsetzung meist, sie erreicht aber bei gewöhnlicher Temp. höhere Werte. Luftabschluß behindert das Wachstum der Aktinomyceten, und dadurch die Zers. der organ. Substanz. An der B. von Fäulnisgerüchen sind die Aktinomyceten nicht beteiligt. — Ammoniakverbindungen bilden eine gute Nährstoffquelle. Bei der Vegetation in Ammoniumsulfatlösung erzeugen die Aktinomyceten nur sehr geringe Mengen Salpeter, entbinden aber keinen N. Der umgesetzte NH_3-N wird fast sämtlich assimiliert. Durch Abstumpfung der entstehenden freien Mineralsäure wird das Wachstum bei erheblich höherer Ammonassimilation befördert. Wurde statt in W. l. N Zeolith-NH_3 gereicht, so zeigten die Kulturen die größte Vegetation und NH_3-Assimilation, obwohl die Kulturen sauer reagierten. In neutralen Nährlsgg. ($CaCO_3$-Gggw.) wuchsen die Aktinomyceten mit glatter Oberfläche, in organisch-sauren mit stark faltiger. Die Größe der N-Zugabe beeinflußt die NH_3-Assimilation nicht.

Eine Salpeterreduktion zu Ammon konnte nicht nachgewiesen werden; der verschwundene Salpeter-N wurde fast sämtlich assimiliert. Eine N-Bindung fand weder in neutraler, saurer, noch alkal. Nährlsgg. statt. In alkal. Lsg. wurde feines dünnes Mycel gebildet, in neutraler Nährlsg. kräftiges Gewebe, und bei saurer Rk. erschien das Mycel stark angeschwollen und mit zahlreichen Involutionen versetzt. Mit anderen, niederen Organismen vermochten sie keinen N zu sammeln, u. wurde die Tätigkeit der Azotobakterien durch ihre Ggw. gehemmt. Noch stärker trat diese Erscheinung in Kombination mit Pilzen, Hefen und mit anderen Aktinomyceten auf. Nur die Aktinomyceten *S·b* vermochten das Wachstum des Azotobakters wenig zu hindern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **39**. 561—83. 6/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Fendler und **W. Stüber**, *Über die hygienische Beurteilung der Aluminiumlegierung „Duralumin" als Material zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirren.* Das Duralumin ist hygienisch nicht anders zu beurteilen als das Aluminium. Es gibt unter den von den Vff. gewählten Bedingungen bei Siedetemperatur Kupfer in nachweisbarer Menge an die Versuchsflüssigkeiten verschiedener Rkk. nicht ab, wie z. B. an 6%ig. Essigsäure oder an 2%ig. Kochsalzlösung. Es wurden auch Verss. bei 4tägiger Einw. von Zimmertemp. angestellt, die ebenfalls ein negatives Resultat ergaben. Was z. B. die von den Vff. mit Tee, Kaffee, Kakao, Milch und Suppe ausgeführten Verss. anlangt, so geht daraus hervor, daß diese Fll. das Duralumin bei ½stündig. Kochen kaum oder gar nicht, bei 4tägiger Einw. von Zimmertemp. nicht in erheblicherem Maße angreifen als Leitungswasser. (Hygien. Rdsch. **24.** 59—62. 15/1. Berlin. Chem. Abtlg. d. Städt. Untersuchungsamtes.) PROSKAUER.

Casimir Funk und **Archibald Bruce Macallum**, *Über die chemische Natur der Substanzen aus alkoholischen Extrakten verschiedener Nahrungsstoffe, die eine Farbreaktion mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure geben.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Zusammenhang mit den Unterss. über die Vitaminfraktion aus Hefe und geschältem Reis (FUNK, Journ. of Physiol. **46.** 173; C. **1913.** II. 895) wandten Vff. die von FOLIN und MACALLUM (Journ. of Biol. Chem. **11.** 265; **13.** 363; C. **1912.** I. 1928) gefundene Rk. der Phosphorwolframsäure mit Harnsäure und die von FOLIN und DENIS (Journ. of Biol. Chem. **12.** 239; C. **1912.** II. 1239) gefundene Rk. der Polyphenole mit Phosphormolybdänsäure auf eine Reihe von Purin-, Pyrimidin- und Tyrosinderivaten, sowie auf alkoh. Extrakte von Nahrungsstoffen an, und geben ihre Resultate in einer im Original nachzusehenden Tabelle. (Biochem. Journ. **7.** 356—58. Juli. [22/5.] 1913. LISTER. Inst.) FRANCK.

Francisco Agcaoili, *Die Zusammensetzung verschiedener Milcharten und ihre Verwendbarkeit zur Säuglingsernährung.* Die große Säuglingssterblichkeit auf den Philippinen wird vor allem auf die sehr mangelhaften Milchverhältnisse zurückgeführt. Kuhmilch ist kaum zu haben, Büffelmilch und Ziegenmilch sind viel zu fett, auch ist ihre Gewinnung viel zu primitiv, um die Übertragung von Krankheitskeimen zu verhindern. Man ist deshalb gezwungen, die Milch in irgendeiner Form aus dem Auslande zu beziehen. Vf. gibt in mehreren Tabellen Analysen von menschlicher, Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch, von zahlreichen Marken sterilisierter und kondensierter Milch, sowohl gesüßt wie ungesüßt, von kondensierter Buttermilch, Schlagsahne und Trockenmilch. Es werden Winke erteilt zur praktischen Verdünnung dieser Sorten als Ersatz für Muttermilch. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (The Philippine Journ. of Science **8.** A. 141—48. Juni 1913. Manila, P. I. Bureau of Science. Lab. f. organ. Chemie.) GRIMME.

E. R. Dovey, *Die Zusammensetzung von Carabaomilch.* Nach einer Zusammenstellung von Analysen von *Büffelmilch* nach der Literatur, bringt Vf. die vollständigen Analysen von 19 Proben garantiert reiner Milch von Carabaobüffelkühen, aus denen sich folgende Mittelwerte ergeben: $D^{17,5}$. 1,0364, W. 78,46%, Trockensubstanz 21,55%, Fett 10,35%, fettfreie Trockensubstanz 11,20%, Protein 5,88%, Casein 5,35%, Albumin 0,53%, Milchzucker 4,32%, Asche 0,844%, davon 0,086% l., Cl 0,029%, CaO 0,274%, P_2O_5 0,310%, Acidität (als Milchsäure) 0,222%, Aldehydzahl 32,2, D_{20}. des Serums 1,0345 mit einer Refraktion von 45,3 (bei 20°), Refraktion

des Fettes bei 25° = 49,7. Das Fett macht ca. 50% der Trockensubstanz aus, das Verhältnis von Milchzucker : Eiweiß : Asche ist ca. 5 : 7 : 1. Es wird vorgeschlagen, als Reinheitskriterien den Mindestwert von 8,5% für fettfreie Trockensubstanz und 8,0% für Fett anzunehmen.

Käse aus Carabaomilch. Die Carabaomilch läßt sich wegen der hohen Durchschnittstemp. des Landes nicht verbuttern, sie wird deshalb vielfach auf Käse verarbeitet. Die primitive Methode der Herst. wird beschrieben. Die Unters. von 3 Proben ergab folgende Werte: W. 50,00—56,00%, Fett 27,14—29,37%, Eiweiß 15,17—15,71%, Essigsäure 0,029—0,112%, Milchsäure 0,195—0,48%, unl. Asche 1,48—1,76%, l. Asche 3,45—4,01%, NaCl 0,43—0447%. Refraktion des Fettes bei 25° = 49,7—50,7. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 151—57. Juni 1913. Manila, P. I. Bureau of Science. Lab. f. organ. Chemie.) GRIMME.

René Ledent, *Zur Verfälschung der Butter mit Cocosfett.* Es wurde eine Anzahl Butterproben, herrührend von mit Cocosölkuchen gefütterten Kühen, untersucht. Sämtliche Konstanten, wie VZ., JZ. usw. (s. Tabellen im Original), zeigten die Anwesenheit von Cocosfett an. Die Extraktion mit A. nach CÉSARO lieferte jedoch keinen Extrakt, welcher nach der mikroskopischen Prüfung als Cocosbutter zu betrachten wäre. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 325—30. Dezember 1913. Lüttich.) SCHÖNFELD.

Hanns Fischer, *Über das indische, japanische und chinesische Bienenwachs.* Weitere ergänzende Mitteilungen hierüber (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 354; C. **1913**. II. 1695.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 473—76. 30/12. [12/11.] 1913.) RÜHLE.

P. Kulisch, *Beiträge zur Kenntnis der Malzweine und zu deren Beurteilung.* Die Malzweine sind billige Ersatzgetränke für Tischweine; sie unterscheiden sich darin wesentlich von den Maltonweinen, die gewisse Dessertweine (Maltontokayer, Maltonsherry, Maltonportwein) ersetzen sollen. Die Darst. der Malzweine geschieht etwa derart, daß das geschrotete Malz mit h. W. wiederholt ausgezogen wird; dabei wird eine Temp. eingehalten, bei der die Diastase des Malzes wirksam ist. Die vereinigten Auszüge werden nach Zusatz von Zucker mittels Hefe vergoren. Die große Mannigfaltigkeit in der chemischen Zus. der im Handel befindlichen Malzweine scheint nicht das Ergebnis gewollter Beeinflussung des Erzeugnisses zu sein, sondern auf ungenügender Beherrschung der Darst. zu beruhen. Die Zus. von 17 Proben Malzweinen, von denen 16 aus dem Verkehre entnommen wurden, während 1 vom Vf. hergestellt wurde, schwankte zwischen folgenden Werten (g in 100 ccm):

Alkohol	4,71 —7,66	flüchtige S. als Essigsäure	0,01—0,15
Extrakt	1,22 —4,65	Milchsäure (in 5 Proben)	0,23—0,37
„ zuckerfrei	1,13 —3,15	reduzierender Zucker	0,10—1,67
Asche	0,056—0,190	Glycerin (in 11 Proben)	0,3 —0,5
Gesamtsäure, als Weinsäure	0,27 —0,61		

Die Dichte von 11 Malzweinen schwankte von 0,9931—1,0076. Alle Malzweine polarisieren deutlich nach rechts. Vf. erörtert eingehend die die Darst. der Malzweine, sowie ihre chemische Zus. und ihre geschmacklichen Eigenschaften betreffenden Fragen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beurteilung nach dem Weingesetze. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 705—27. 15/12. [15/9.] 1913. Colmar i. E.) RÜHLE.

D. Ottolenghi, *Studien über die Reifung und Zersetzung des Fleisches.* Zum Nachweis des *Konservierungszustandes des Fleisches* benutzte Vf. die SÖRENSENsche

Formoltitriermethode, die Methode von v. FÜRTH und LENK (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 189; C. **1912**. II. 1068), die CHODATsche Tyrosinasereaktion (Arch. des sciences physiques et natur **33**. Januar u. März 1912) und die Methode der Gefrierpunktsbest. und elektrischen Leitfähigkeit, sowie die bakteriologische Unters. Die SÖRENSENsche Methode zeigte, daß die *Proteolyse des sterilen Fleisches* sehr langsam und regelmäßig vor sich geht. Das mit Bakterien befallene Fleisch liefert während einer kürzeren oder längeren Periode ähnliche formoltitrimetrische Werte, welche aber dann plötzlich eine Höhe erreichen, wie sie auch bei längerer Beobachtungsdauer am frischen oder aseptischen Fleische nicht eintreten. Ein Fleisch mit 350 mg-% oder mehr Aminosäuren-N, bestimmt in dem im geschlossenen Rohr bei 100° hergestellten wss. Auszuge, muß nach dem Vf. als sehr verdächtig bezeichnet werden. Der Anfang einer bakteriellen Zers. ist jedoch schon durch 300—350 mg NH_3-N indiziert. — Die kryoskopische Methode, sowie die Leitfähigkeitsbestst. ergaben Werte, welche mit den formoltitrimetrischen Resultaten gut übereinstimmen; die Unterschiede zwischen frischem und verdorbenem Fleisch sind jedoch zu klein, um für praktische Unterss. verwertbar zu sein. Δ von frischem Fleisch bewegt sich in nahen Grenzen (0,937—0,975°) und verändert sich bei steril aufbewahrtem Fleisch nur unwesentlich, während bei verdorbenem Fleisch der Wert über 1° geht.

Die Prüfung nach v. FÜRTH und LENK ergab keine praktisch verwertbaren Zahlen. Die Tyrosinasereaktion nach CHODAT gibt mit frischem Fleischsaft rote oder braune Färbungen ohne oder mit ganz geringer Fluorescenz. Längere Zeit autolysiertes Fleisch, das sich in beginnender Zers. befindet, gibt oliv- oder flaschengrüne Färbungen mit rotem Dichroismus. Die Rk. dauert jedoch zu langsam (3 bis 4 Tage), um praktisch brauchbar zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 728—58. 15/12. 1913; Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 403—32. 1/11. 433—51. 15/11. 1913. Siena. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Krimberg und **Leonid Izraïlsky**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. Über das Kreatosin, eine neue Base des Fleischextraktes.* Zur Gewinnung der neuen Base wurden die anderen Fleischbasen aus einer konz. Lsg. von LIEBIGs Fleischextrakt zunächst durch folgerichtigen Zusatz von neutraler Pb-Acetatlsg. u. Phosphorwolframsäure ausgefällt, der letzte Nd. mit $Ba(OH)_2$ zersetzt u. aus dem nach näher beschriebenem Verf. gereinigten Abdampfrückstande des Filtrats in alkoh. Lsg. mit h. konz. Lsg. von $HgCl_2$ in absol. A. das *Kreatosin* zugleich mit *Carnitin* ausgefällt. Nach 24-stdg. Stehen im Eisschrank werden die Krystalle abgesaugt, mit W. in Ggw. von Tierkohle mehrmals ausgekocht und stark konz. Event. ausfallendes Carnitinquecksilberchlorid wird abfiltriert, die Mutterlauge mit wenig W. verdünnt, mit H_2S das Hg entfernt, das Filtrat zur Trockne verdampft, NaCl mit absol. A. entfernt u. die wss. Basenlsg. mit $HAuCl_4$ fraktioniert gefällt. Die erste schmutzigbraune Fraktion (Carnitin·$AuCl_4$) wird entfernt, die später ausfallenden gelben krystallinischen Ndd. werden gesammelt, aus wenig W. auskrystallisiert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Gelbe Krystalle ohne Krystallwasser, F. 128—130°. Die Analyse ergab Werte, die der Formel: $C_{11}H_{28}N_3O_4 \cdot Au_2Cl_8$ entsprechen. — Die Verarbeitung einer zweiten Portion Fleischextrakt ergab die gleichen Resultate. Die Vff. folgern, daß die neue Base *Kreatosin* ein konstanter Bestandteil des LIEBIGschen Fleischextraktes ist. Die nähere Erforschung der freien Base, die Ermittlung ihrer chemischen Struktur und eventuell die Isolierung derselben aus frischen Muskeln ist in Angriff genommen. — Aus den Mutterlaugen der Kreatosingoldverb. konnte noch das *Goldsalz* einer zweiten *noch unbekannten Base* isoliert werden mit 43,71% Au gegenüber 41,76% Au des vorbeschriebenen

Salzes. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 324—30. 18/11. [4/10.] 1913. Charkow. Med.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Robert Cohn, *Über die Verfälschung von Himbeersäften.* Es werden zusammenfassend an Hand der darüber vorliegenden Literatur und der Erfahrungen des Vfs., die Verff. zum *Nachweis einer Verfälschung von Himbeersäften* besprochen. Danach ist den SPÄTHschen Grenzzahlen (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2**. 717) eine allgemeine Gültigkeit nicht mehr zuzuerkennen. Wenngleich Asche und Alkalität der Asche noch die wichtigsten analytischen Werte für die Beurteilung von Himbeersäften bilden, müssen sie noch durch andere Werte ergänzt werden. Insbesondere ist charakteristisch die BUTTENBERGsche Alkalitätszahl (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **9**. 141; C. **1905**. I. 773), d. h. die auf 1 g Asche berechnete Alkalität, ausgedrückt in ccm Normalsäure; sie beträgt, bei allen Fruchtsäften ziemlich gleichbleibend, 10—12. Infolge der, wie die Fruchtsaftstatistik ergeben hat, sehr schwankenden Werte für Asche u. Alkalität, ist der Nachweis einer Wässerung oft sehr schwer zu führen; bisweilen gelingt er durch den Nachweis der HNO_3 (Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 223; C. **1913**. II. 542), von Teerfarbstoffen oder Kirschsaft. Zusatz von Heidelbeersaft ist leicht nach PLAHL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 1; C. **1907**. I. 837) nachzuweisen. Die Prüfung auf Teerfarbstoffe geschieht am besten mittels des Ausfärbeverfahrens. Beim Einstellen stark gewässerter Säfte auf einen normalen Gehalt an Asche und Alkalität kann es gelingen, die Streckung durch Best. der nichtflüchtigen S. (Citronensäure), sowie der P_2O_5 zu erkennen. Außerdem kann hier, da das Einstellen in erster Linie mit wasserlöslichen Salzen, besonders Alkalien, geschehen wird, das Verhältnis der wasserlöslichen Asche: wasserunlöslicher Asche („Aschenverhältniszahl") und das Verhältnis der entsprechenden, auf 100 bezogenen Alkalitäten zueinander („Alkalitätsverhältniszahl"), von Wert sein, ebenso die Best. des Kalium- und Natriumgehaltes der Asche, da den Hauptbestandteil der Fruchtsaftaschen das Kalium bildet. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 452—56. 15/12. 463—73. 30/12. [5/11.] 1913. Berlin.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Rob. Zimmermann, *Über Tenosin.* Die wirksamen Körper des Mutterkorns sind erst in neuerer Zeit genauer bekannt und ihre physiologische Wrkg. studiert worden. Außer dem Imidoazolyläthylamin wurde ein anderes wichtiges Amin, das p-Hydroxyphenyläthylamin, im Sekaleextrakt gefunden; daneben befindet sich eine schwach alkal. reagierende Substanz, das Ergotoxin. Ein weiterer Sekalebestandteil, das Cholin, ist ausgezeichnet durch seine starke Beeinflussung des Kreislaufes. Das Tenosin besteht in 1 ccm aus 0,0005 g β-Imidoazolyläthylamin und 0,02 g p-Oxyphenyläthylamin und besitzt völlig die Wrkgg. des Secale cornutum. Es hat eine absolut konstante Zus. und ist haltbar.

Die chemische Reinheit seiner Bestandteile ermöglicht eine genaue Dosierung und bürgt für sichere Erhaltung der gleichmäßigen Wirksamkeit. (Münch. med. Wchschr. **60**. Nr. 48. Jena. Univ.-Frauenklinik; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Ferdinand Trümmer, *Über Ortizon.* Unter dem Namen Ortizon bringen die Farbenfabriken in Elberfeld ein festes, haltbares H_2O_2-Präparat mit etwa 30% H_2O_2, welches mit Hilfe von Harnstoff hergestellt wird, in den Handel. Die Fabrik hat auch festes Ortizon hergestellt. Die große Bedeutung und vielfache Anwendungsmöglichkeit des H_2O_2 ist bekannt und empfiehlt Vf. das Mittel bei

Blutungen nach Tonsillotomien oder anderweitigen operativen Eingriffen. Die Ortizonwundstifte sind als willkommene Neuerung zu begrüßen. (Münch. med. Wchschr. **60**. Nr. 46. Würzburg. K. Univ.-Poliklinik f. Nasen- u. Kehlkopfkranke; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

J. D. **Riedel**, A.-G., *Phenoval.* Phenoval ist das *Bromvalerylphenetidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, weiße, geschmack- u. geruchlose Nadeln, F. 149 bis 150°, unl. in W., swl. in Ä., leichter in Chlf., Glycerin u. k. A. (1 : 35 bei 20°), sll. (1 : 3) in sd. A. Soll als Schlafmittel und Antineuralgicum, vor allem als Kopfschmerzmittel ohne antipyretische Wrkg. Verwendung finden. (Apoth.-Ztg. **29**. 11—12. 3/1.) DÜSTERBEHN.

Courtot, *Über die unveränderliche Jodtinktur.* BUDDE u. WASTENSON hatten gefunden, daß eine nach der Vorschrift des Vfs. dargestellte Jodtinktur nicht vollkommen haltbar sei, indem sie nach 6 Monaten einen Gehalt von 2 g HJ zeige. Vf. weist darauf hin, daß die auf Grund der von BUDDE und WASTENSON unternommenen Nachprüfungen in Deutschland u. Schweden eingeführte Vorschrift sich von der seinigen dadurch unterscheide, daß die letztere von 1000 ccm fertiger Tinktur, die deutsche u. schwedische aber von 1000 g spreche. Im letzteren Falle sei der Zusatz von 35 g KJ pro 100 g Jod zu gering u. müsse zur Erzielung einer völlig haltbaren Tinktur auf 40 g erhöht werden. (Journ. Pharm. et Chim [7] **9**. 69—71. 16/1.) DÜSTERBEHN.

T. R. **Hodgson** und W. L. **Bailey**, *Mitteilung über Spiritus aetheris nitrosi.* Systematische Unterss. ergaben, daß der Gehalt an *Äthylnitrit* bei Aufbewahrung in nicht verschlossener brauner Flasche in 15 Tagen auf 0,0% zurückging, während in verschlossener Flasche derselbe in 361 Tagen von 2,16 auf 0,91% zurückgegangen war. Die Vft. empfehlen, den Spiritus aetheris nitrosi nur in kleinen Portionen herzustellen und ihn nur höchstens 6 Wochen aufzubewahren. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 28. 10/1.) GRIMME.

Wold. **Thomson**, *Zur Frage der Beständigkeit des Alkaloidgehaltes in den Tinkturen und Weinen der Chinarinde.* Die Verss. des Vfs. mit selbst hergestellten Chinatinkturen und -weinen ergaben, daß der Alkaloidgehalt beständig zurückgeht, vor allem im Chinawein. Das Verf. von FROMME zur Best. des Alkaloidgehaltes (ANSELMINO u. GILG, Kommentar zum D. A.-B. V) versagte bei Weinen, die weniger wie 0,19% Alkaloid enthielten. (Pharm. Zentralhalle **55**. 43—46. 15/1. St. Petersburg. Pharm. Lab. der Militärmedizin. Akad.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

K. **Miyake**, *Der Einfluß von in alkalischen Böden vorkommenden Salzen auf das Wachstum der Reispflanze.* Die untersuchten Alkalisalze wirken sowohl toxisch, wie stimulierend auf das Wachstum von Reiskeimlingen, je nach ihrer Konzentration. Die toxischen Konzentrationen des Magnesiumsulfats u. -chlorids, Calciumchlorids, Natriumchlorids und -carbonats sind größer als $^1/_{100}$-n., während sie für Natriumsulfat und -bicarbonat größer als $^1/_{50}$-n. sind. Lsgg. von $^1/_{500}$-n. $MgSO_4$, $^1/_{1000}$ bis $^1/_{5000}$-n. $MgCl_2$, $^1/_{1000}$ bis $^1/_{5000}$-n. $CaCl_2$, $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$-n. NaCl, $^1/_{100}$ bis $^1/_{500}$-n. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ sind im Maximum der stimulierenden Wrkg. Der toxische Effekt von Salzlsgg., die für sich in Konzentrationen von $^1/_{10}$-n. außerordentlich schädlich sind, verschwindet mehr oder weniger vollständig, wenn man die beiden Salze in

passendem Verhältnis mischt. Diese antagonistische Wrkg. beruht auf der Dissoziation der Salze: zweiwertige Kationen werden merklich durch einwertige Kationen in ihrem Einfluß geschwächt, wobei Ca stärker antagonistisch ist als Mg. Auch ein geringer Antagonismus der Anionen Cl′ u. SO_4'' ist wahrnehmbar. Na- und K-Salze wirken gleichfalls antagonistisch, am stärksten im Verhältnis 5:25. Auch hier ist wieder starke Kation- und schwache Anionwrkg. K-, Mg- und Ca-Salze sind einzeln giftig, doch in geeigneter Mischung untereinander mehr oder minder ungiftig. Die antagonistische Wrkg. des Ca-Ions gegenüber den anderen Metallionen kann durch Sr-Ion oder Ba-Ion nicht ersetzt werden. (Journ. of Biol. Chem. 16. 235—63. November. [29/8.] 1913. Tohoku. Imperial Univ. Sapporo.) FRANCK.

Clodoaldo Tempongko, *Zuckerrohrkulturversuche.* Die Verss. des Vfs. befassen sich mit der Wrkg. der Quelldauer des Saatgutes, der Pflanzweite, der Pflanzmethode und der Düngung auf den Zuckergehalt, das Wachstum, den Umfang der einzelnen Pflanzen, die Blattproduktion, die Blattfarbe und den Zuckerertrag pro 1 ha. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 159—64. Juni 1913. Los Baños, P. J. College of Agriculture.) GRIMME.

F. A. Miller und **R. N. Reed**, *Mitteilungen über die amerikanische Belladonnakultur.* Bericht über Kulturverss. mit Belladonna, mit besonderer Berücksichtigung der Sortenauswahl und Kulturbedingungen zwecks Erreichung eines möglichst einheitlichen und hohen Alkaloidgehaltes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 25—26. Januar 1914. [März 1913.*] Indianopolis. Abt. für Botanik u. analyt. Chemie von ELI LILLY u. Co.) GRIMME.

J. Wolff, *Über die katalytische Wirkung des Eisens bei der Entwicklung der Gerste.* (Forts. von S. 180.) Durch neue Kulturverss. hat Vf. festgestellt, daß das Fe bereits in sehr geringen, durch die üblichen analytischen Methoden kaum nachweisbaren Mengen auf die Entw. der Gerste einwirkt, womit die Rolle des Fe als Katalysator unzweifelhaft erwiesen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1476 bis 1478. [22/12.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Grumme, *Über die Möglichkeit, den Fettgehalt der Milch zu steigern.* (*Tierexperimentelle Studie.*) In Verss. an Ziegen konnte durch Malztroponzulage eine durchschnittliche Vermehrung der Milchmenge um 18%, Erhöhung des prozentualen Fettgehaltes der Milch um fast $^1/_3$ und Steigerung der Tagesleistung an Fett um mehr als die Hälfte gegenüber der gewöhnlichen Fütterung erzielt werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 549—54. 26/11. 1913. Fohrde.) GUGGENHEIM.

E. Grafe, *Beiträge zur Kenntnis der Art der Stickstoffretentionen bei Fütterung von Ammoniumsalzen und Harnstoff.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 347; C. 1913. II. 1315) berichtet Vf. über neuere Verss. mit Schweinen. Für die Art der N-Retentionen kommen hauptsächlich folgende Möglichkeiten in Betracht: NH_3 wird als solcher zurückgehalten oder geht in andere nicht eiweißartige Verbb. irgendwelcher Art über und wird so gestapelt oder bewirkt in irgendeiner Weise eine Ersparung von Körpereiweiß. In lang ausgedehnten Verss. wurden unterhalb der Abnutzungsquote gelegene Eiweißgaben gefüttert unter gleichzeitiger Beigabe von Ammoniumsalzen oder Harnstoff. Traten hierbei positive Stickstoffbilanzen auf, so konnten hiervon wertvolle Aufschlüsse auf den Charakter des retinierten N erwartet werden. In der Tat nahm das Versuchstier

ganz normal an Gewicht zu und verhielt sich überhaupt in jeder Beziehung wie das mit viel Eiweiß gefütterte Kontrolltier, so daß mit größter Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, daß es sich bei den mit NH_4-Salzen u. Harnstoff erzielten dauernden Retentionen um Ansatz eiweißhaltiger Substanzen handelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 389—424. 23/12. [11/11.] 1913. Heidelberg. Med. Klinik.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. von Fedorow, *Weitere krystallochemische Belehrungen an der Hand der Tabellen zur krystallochemischen Analyse.* Vf. beschäftigt sich mit dem Zusammenhang der Krystallform mit dem Grade der Einfachheit in der Zus. der chemischen Molekel und mit den Faktoren, welche die Entstehung der stark negativen oder positiven Komplexe verursachen. Auf die Ausführungen kann im einzelnen nicht eingegangen werden. Aus dem Umstande, daß einerseits die einfachsten Substanzen in Krystallen auftreten, welchen die größte, und andererseits die kompliziertesten Substanzen in Krystallen auftreten, welchen die kleinste Symmetriegröße zukommt, muß geschlossen werden, daß zwischen diesen beiden Faktoren ein inniger Zusammenhang besteht. Bezüglich der chemischen Charakteristik der hoch negativen und hoch positiven Krystalle wird folgendes abgeleitet: Die cyclischen Verbb. der Atome begünstigen die Ausbildung der negativen Komplexe. Da wir die Paralleloeder (dementsprechend auch die Teilungen derselben — die Stereoeder, also Raumeinheiten, welche den einzelnen chemischen Molekeln entsprechen) der hochnegativen Komplexe als plattenförmige charakterisieren müssen, ist auch den chemischen Molekeln solcher Verbb. selbst eine abgeplattete Form zuzuschreiben, d. h. mit anderen Worten, daß die cyclischen Verbb. der Atome die abgeplattete Form der chemischen Molekel begünstigen. Weiter zeigt sich, daß, wenn in einfache cyclische Verbb. zwei Radikale eingetreten sind, die analoge chemische Rolle dieser Radikale die Ausbildung stark positiver Komplexe begünstigt. Erscheinen endlich gleiche identische Radikale in der Zahl 6, so ist dieser Fall günstig für das Erscheinen eines hexagonalen Komplexes. (Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 337—88. 20/1. St. Petersburg.) ETZOLD.

G. Flink, *Beiträge zur Mineralogie Schwedens. II.* Von den zahlreichen aufgeführten Mineralien interessieren namentlich folgende, von denen die ersten beiden neu sind (MAUZELIUS Analytiker): *Weibullit* von Falun, von WEIBULL (Referat Ztschr. f. Krystallogr. **12**. 511) als selenhaltiger Galenobismutit beschrieben, unterscheidet sich von demselben aber scharf u. ist in Quarz, mit Kupferkies, Magnetkies, Pyrit und Gold vergesellschaftet, nicht selten. Zus.: $2PbS \cdot Bi_4S_3Se_3$. Härte höchstens 3, D. 6,97. Farbe stahlgrau. Blätterig mit einer deutlichen und einer weniger deutlichen Spaltbarkeit. — *Platynit* von Falun. Wie Graphit gefärbt. Härte 2—3. Strich glänzend. D. 7,98. Nach den Spaltstücken rhomboedrisch (1 : 1,226) mit sehr deutlicher basischer u. wenig deutlicher rhomboedrischer Spaltbarkeit. Nach Analyse 1. ist die Formel $PbS \cdot Bi_2Se_2$. Kleine Lamellen im Quarz.

	Sb	Bi	Pb	Ag	Cu	Fe	S	Se	Unl.	Summe
1.	—	48,98	25,80	—	0,32	0,30	4,36	18,73	0,36	98,35
2.	18,94	—	62,45	Sp.	1,21	0,07	17,47	—	0,05	100,19.

	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	BaO	FeO	O	CO_2	SO_3	H_2O	Unl.
3.	10,90	0,59	78,98	0,08	1,25	0,07	—	6,96	—	0,06	0,51	—
4.	0,29	23,20	0,21	35,08	0,54	—	—	—	6,91	—	33,69	—
5.	—	—	0,88	7,91	29,28	—	18,74	—	43,59	—	—	0,10.

— *Meneghinit* bildet in Hellfors derbe Massen. Analyse 2. — *Braunit.* Bei Jacobsberg körniger Braunit. In den Spexerydgruben, wo Manganit verwertet wird, findet sich ein sogen. *Mangankiesel* von Zus. 3., der feinkörnige Massen bildet. — *Pyroaurit* von Långban hat Zus. 4. — *Ankerit* von der Knolle- oder Förhoppningsgrube. Kleine, schwachgelbe Krystalle im Quarz. Zus. 5. — *Lantanit* von Bastnäs. Dünne oder dicke und dann stets verzwillingte (110) Tafeln ergaben 0,93961 : 1 : 0,8924. (Arkiv för Kemi, Min. ock Geol. 1910. **3.** Nr. 35. 1—166; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 409—20. 20/1. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

J. B. Umpleby, W. T. Schaller und **E. S. Larsen**, *Custerit, ein neues kontaktmetamorphes Mineral.* (Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 321—31. — C. **1913.** II. 2159.) ETZOLD.

Ch. Palache und **R. P. D. Graham**, *Über die Krystallisation des Willemits.* (Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 332—36. 20/1. — C. **1914.** I. 493.) ETZOLD.

A. Rosati, *Über Maucherit und Placodin.* (Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 389—93. — C. **1913.** II. 1612.) ETZOLD.

A. Rosati und **H. Steinmetz**, *Über Pseudomorphosen von Polianit nach Manganit und über Polianitzwillinge.* Die Pseudomorphosen, bei denen eine Spaltfläche der Polianitsubstanz einer der ursprünglichen Manganitprismenflächen parallel ist, stammen von Platten im böhmischen Erzgebirge. Vom gleichen Fundort stammen auch die Zwillinge. (Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 394—96. 20/1. Rom-München.) ETZOLD.

W. F. Green, *Krystallisation von Kobaltblüte von Kobalt.* An den prismatischen Krystallen wurden zwei neue Formen gefunden und 0,7502 : 1 : 0,7006, β = 105° 1′ bestimmt. Auf Grund der neuen Elemente wird eine Winkeltabelle nach GOLDSCHMIDT gegeben. (Trans. Canadian Institute **8.** 443—50; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 404. 20/1. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

H. F. Keller, *Über eine neue Varietät von Chrysokoll.* Türkisblaue, emailartige Überzüge von Chrysokoll von Huiquintipa, Prov. Tarapacá, Chile, ergaben als Mittel aus zwei Analysen die unten stehenden Zahlen. Das spröde Mineral hat Härte 3,5, D. 2,532. Das Pulver ist blaßgrünlich und wird leicht von SS. zers. Da von dem W. 13,41% unter 125°, dagegen 6,83% erst beim Glühen entweichen, kann das Mineral als saures Metasilicat von Cu mit der Formel $CuH_2(SiO_3)_2 + H_2O$ betrachtet werden.

SiO_2	CuO	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
46,01	28,77	0,52	1,36	1,65	0,92	20,24	99,47.

(Proceed. Amer. Phil. Soc. **48.** 65—66; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 404—5. 20/1. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

Bernardino Lotti, *Das Zinnobererzvorkommen von Pereta in Toskana.* In der Lagerstätte finden sich im Alluvium rundliche, aus Zinnober und Quarz bestehende Knollen, darunter in mehr oder minder lockeren tertiären Schichten Imprägnationen, Inkrustationen und Konkretionen von Hg-haltigen Erzen, so daß der endogene Ursprung erwiesen ist, und man die Spalte, auf der die zinnoberhaltigen Lsgg. ascendierten, im Eocän zu finden hoffen darf. Diese Spalte kann mit dem Quarz-Antimongang von Le Zolfiere identisch sein und sich als gesonderte Lagerstätte erweisen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **22.** 18—21. Januar. Rom.) ETZOLD.

Eberhard Rimann, *Trachyt, Phonolith, Basalt in Deutsch-Südwestafrika.* Die kurz beschriebenen Gesteine wurden in Bastardland gesammelt u. sind bemerkenswert, weil sogenannte jungvulkanische Effusivgesteine in Südafrika zu den größten Seltenheiten gehören, und weil sie als typische Alkaligesteine in dem sonst nur von ausgesprochenen Alkalikalkgesteinen aufgebauten Bastardland außerdem noch auffallen. Über das genauere Alter ließ sich nichts feststellen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 33—37. 15/1. Rio de Janeiro.) ETZOLD.

Ed. Donath und **A. Rzehak**, *Zur Kenntnis einiger Kohlen der Kreideformation.* Die Elementaranalyse ist für die Unterscheidung der Mineralkohlen fast wertlos, da die Verwertbarkeit das ausschlaggebende Merkmal ist. Nach einer kurzen Charakteristik des chemischen Verhaltens der Stein- und Braunkohlen (vgl. dazu besonders DONATH-BRÄUNLICH, Chem.-Ztg. **36**. 373, und DONATH, Österr. Chem.-Ztg. [2] **15**. 128; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **60**. 281; C. **1912**. II. 449) berichtet DONATH über die Resultate der chemischen Prüfung von Kreidekohlen. Danach sind als Steinkohlen zu bezeichnen: die Kohle vom Deisterhauptflöz der Wealdenformation von Barsinghausen, die Tiefbaukohle von Obernkirchen (Schaumburg), die Kohle von Münchehagen (Hannover) und die Kohle von Stranitzen in Südsteiermark. Dagegen weisen vollständig den Charakter von Braunkohlen auf: die Kohle von Obora bei Boskowitz (Mähren), die von Windischgarsten (Oberösterreich) und die aus dem Kohlenrevier des Kreises Löwenberg in Preußisch-Schlesien. Endlich ist die Magerkohle von Obernkirchen (Schaumburg) als Mischkohle zu bezeichnen, wobei die Braunkohle der Steinkohle gegenüber in den Hintergrund tritt, und die Kohle von Osterwald (Kreis Hameln) enthält nach sämtlichen Rkk. als Steinkohle nur geringe Einschlüsse von Braunkohlenmaterial. Zu allen diesen Kohlevorkommnissen gibt RZEHAK geologische Beschreibungen, aus denen DONATH folgert, daß zur Klärung der Frage nach der Unterscheidung der Kohlenarten noch weitere experimentelle Unterss. erforderlich sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie **22**. 1—12. Januar. Brünn.) ETZOLD.

Juan S. Agraz, *Chemische Untersuchung eines Meteoreisens von Durango (Mexiko).* Das oktaedrische Material (D. 7,782) enthielt 96,60 Fe, 0,99 Ni, 2,39 Co und 0,13 C. (Boletin Sociedad Geolog. Mexicana **6**. 9—91; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 405. 20/1. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Arnold Lockhart Fletcher, *Die Fraktionierung von Legierungen und Mineralien im elektrischen Mikroofen.* Der im Original abgebildete *elektrische Mikroofen* besteht aus einem massiven Schieferzylinder von 5—8 cm Durchmesser, in dessen Achse eine Gaszuführung liegt; auf dem oberen Querschnitt enden zwei Stromleitungen, zwischen die ein Kohlestab geklemmt wird, der durch den Strom schnell auf hohe Tempp. gebracht werden kann. Über dem Schieferzylinder bewegt sich gleitend ein Messingmantel, welcher seitlich eine Gasableitung trägt, und der mit einer Glas- oder Quarzscheibe bedeckt wird. In eine Grube des horizontal liegenden Kohlestabes werden 4—5 mg der zu untersuchenden Substanz gebracht und nach Auflegung der Scheibe, die durch Verschiebung des Mantels in einen passenden Abstand gebracht wird, durch den Strom schnell erhitzt. Aus dem Aussehen des an der Scheibe in Luft oder H_2S oder an der mit Jod bedeckten Scheibe entstandenen Beschlages läßt sich an der Hand von Tabellen, die im Original zu finden sind, die Natur des verflüchtigten Stoffes und damit oft die des gesamten

Materials erkennen. Angenäherte quantitative Beststt. sind nur bei hinreichend großem Unterschiede der Flüchtigkeit der Bestandteile durch Wägung des Rückstandes möglich. Zur Vermeidung von Oxydationen kann man den Kohlestab mit losen parallelen Stäben umgeben. Der Vorteil, den der App. bietet, besteht darin, daß man in kürzester Zeit eine qualitative und eine rohe quantitative Analyse (vgl. auch GROVES, TURNER, Journ. Chem. Soc. London **101**. 585; C. **1912**. II. 98) haben kann. Im Original findet man zahlreiche *Analysen von Legierungen*, sowie von Sylvanit und Psilomelan. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 2097—2108. Dez. 1913. Dublin. Royal College of Science for Ireland. Chem. Lab.) FRANZ.

E. Rintz, *Fachgruppe für analytische Chemie. Bericht der Unterkommission für die Bearbeitung der Eisenerzanalyse.* Nachdem verschiedene Mitarbeiter über die von der Unterkommission ausgearbeiteten Vorschriften zur *Eisenerzanalyse* gearbeitet haben (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 512), empfiehlt die Fachgruppe die festgelegte Arbeitsweise zur allgemeinen Annahme. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 9 bis 11. 13/1. 1914. [10/12. 1913.].) JUNG.

Emile Carpiaux, *Über die Zersetzung großer Mengen organischer Substanzen nach dem Kjeldahlverfahren.* Um starkes Schäumen bei der Zers. größerer Mengen organischer Substanzen nach KJELDAHL zu verhindern, empfiehlt der Vf. folgendes Verf.: Ca. 30 g Substanz (Stroh, Heu) werden mit der gleichen Menge konz. H_2SO_4 geschüttelt, bis sich die M. durch Selbsterhitzen zu einem Kohlenblock zusammengeballt hat. Darauf wird mit Hg in H_2SO_4 erhitzt. Der Überschuß an H_2SO_4 (der bei der Analyse lästig wäre) wird durch Zugabe von Zuckerwürfeln zur k. H_2SO_4 entfernt. Die Lsg. dient dann zur Best. von N, P_2O_5 u. CaO. (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 333—34. Dezember 1913. Landw.-chem. Station Gembloux.) SCHÖNFELD.

F. A. Gooch, F. C. Reckert und **S. B. Kuzirian**, *Die Entwässerung und die Abscheidung von Kieselsäure bei der Analyse.* Zahlreiche Verss., deren Resultate in 3 Tabellen zusammengestellt sind, ergaben, daß *Kieselsäure* durch halbstdg. Erhitzen auf einem guten Bunsenbrenner praktisch auf konstantes Gewicht gebracht werden kann. Die Schwierigkeit, gefällte Kieselsäure auf konstantes Gewicht zu bringen, ist nicht auf ein hartnäckiges Zurückhalten von Wasser zurückzuführen, sondern auf die Ggw. von Fremdstoffen, die schwer zu verflüchtigen oder bei Glühtemp. nur langsam veränderlich sind. Bei den beschriebenen Verss. wurde Na_2O aus Natriumchlorid zurückgehalten und nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 u. Flußsäure als Natriumsulfat gewogen; das aus dem Na_2SO_4 berechnete Na_2O dient als Korrektion für das eingeschlossene Fremdmaterial. Bei der Fällung muß man nach der Entfernung der Hauptmenge der Kieselsäure das Filtrat verdampfen, nochmals mit HCl eindampfen und wiederum filtrieren. Die Unlöslichkeit der Kieselsäure hängt im hohen Grade von der Sorgfalt des Trocknens ab. Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid bietet keinen Vorteil gegenüber dem Trocknen bei 110 oder 137°, aber wohl gegenüber dem Trocknen auf dem Dampfbad. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **36**. 598—604. Dez. 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 23 bis 30. 20/1. 1914. [30/11. 1913.] Kent. Chem. Lab. of YALE Univ. New Haven. U. S. A.) JUNG.

Ludwig Weiß und **Waldemar Trautmann**, *Zur Analyse von Ferrozirkon. Erwiderung auf die Antwort der Herren W. Wunder und B. Jannerct.* (Ztschr. f. anal. Ch. **52**. 99; C. **1913**. I. 657.) Die Vff. haben ihre Verss. wiederholt und bestätigen auf Grund der Ergebnisse ihre früheren Behauptungen. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 114—15. 15/12. [7/4.] 1913. Fürth i. B. u. Barmen-R u. [Sept. 1913.] Barmen.) JUNG.

Gustav Wegelin, *Über die volumetrische Bestimmung von Vanadin.* Es wird die Darst. von reinem *Vanadinpentoxyd* beschrieben, welches als Ursubstanz für alle maßanalytische Methoden zur Best. des *Vanadins* dienen kann. Am zuverlässigsten erweist sich die Darst. aus Vanadinoxychlorid durch Hydrolyse. Für Bestst., bei denen es nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt, kann Vanadinpentoxyd auch aus Ammoniumvanadat durch Glühen gewonnen werden, nachdem man dieses zuvor durch viermaliges Umkrystallisieren gereinigt hat. Die Best. des Vanadins durch Titration mit $KMnO_4$ nach vorheriger Reduktion mit schwefliger S. gelingt bei Verwendung einer Menge entsprechend 0,3—0,4 g Vanadinpentoxyd mit einem maximalen Fehler von rund 0,2%. Ein störender Einfl. von Chlor kann durch Zusatz von Mangansulfat vermieden werden. Die Permanganatmethode von MÜLLER u. DIEFENTHÄLER (Ztschr. f. anorg. Ch. **71.** 243; C. **1911.** II. 901) eignet sich sehr gut zur Best. von Vanadin neben Eisen. Größere Mengen von H_2SO_4 beeinträchtigen die Genauigkeit der Best. Die jodometrische Methode von MÜLLER und DIEFENTHÄLER (Ztschr. f. anal. Ch. **51.** 21; C. **1912.** I. 946) ergibt sehr genaue Resultate. (Ztschr. f. anal. Ch. **53.** 81—99. 15/12. 1913. Inst. f. Elektrochem. u. physikal. Chem. Dresden.) JUNG.

E. Bosshard und W. Huggenberg, *Die Bestimmung des freien Ätzalkalis in Seifen.* Die bisher bekannten Methoden sind nach angeführten Verss. zur Best. des freien *Ätzalkalis* in *Seifen* in geringerer Menge nicht geeignet. Ein nach der Vorschrift von DAVIDSOHN u. WEBER (Seifensieder-Ztg. **33.** 770; C. **1906.** II. 1141) abgeändertes Verf. liefert für die Praxis genügend genaue Resultate. 5 g Seife werden in 100 ccm 50%ig. A. in einem Erlenmeyerkolben mit Kühlrohr auf dem Wasserbad gel., rasch gekühlt, die Seife mit 15—20 ccm $BaCl_2$-Lsg. gefällt und nach Zusatz von 2—5 ccm α-Naphtholphthaleinlsg. mit $^1/_{40}$-n. Stearinsäure titriert. Zur Carbonatbest. titriert man, ohne die Seife zu fällen, mit Stearinsäure. Bleibt die mit Phenolphthalein oder Naphtholphthalein versetzte Seifenlsg. auch bei längerem Kochen farblos, kann man die freie Fettsäure direkt mit alkoh. $^1/_{10}$-n. Natronlauge titrieren. (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 11—20. 13/1. 1914. [10/11. 1913.] Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochsch. Zürich.) JUNG.

W. I. Baragiola u. Ch. Godet, *Darstellung der Ergebnisse einer Weinuntersuchung im Sinne der neueren chemisch-physikalischen Lehren.* (Vgl. v. D. HEIDE und BARAGIOLA, Landw. Jahrbb. **39.** 1021; C. **1911.** I. 592.) Vff. geben eine zusammenfassende Darst. einer *Weinunters.*, bei der die im Schweizerischen Lebensmittelbuch vorgeschriebenen Untersuchungsmethoden angewendet sind, u. deren Resultate in einer chemisch-analytischen Bilanz u. chemisch-physikalischen Bilanz nach QUARTAROLI, bezw. VON DER HEIDE und BARAGIOLA, und nach DUTOIT u. DUBOUX aufgestellt worden sind. Die beiden chemisch-physikalischen Bilanzen gelangen auf ganz verschiedenen Wegen zu Schlußwerten, die einander sehr nahe stehen. Es spricht dies für die Zuverlässigkeit der angewandten Methoden und die Richtigkeit der Deutung dieser Analysenwerte. (Ztschr. f. anal. Ch. **53.** 100 bis 114. 15/12. 1913. Chem. Abt. d. Schweizerisch. Versuchsanst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Wädenswil.) JUNG.

Adolf Jolles, *Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Albumin im Harne.* Erwiderung auf die Abhandlung von OTTO MAYER (Ztschr. f. angew. Ch. **26.** 639; C. **1913.** II. 2062). (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 20—22. 13/1. 1914. [28/11. 1913.] Wien.) JUNG.

Herm. Pfau, *Die mikroskopische Prüfung auf Harnzylinder.* Vf. macht auf zahlreiche Unstimmigkeiten in einer gleichlautenden Arbeit KÜHLS (Zentralbl. für

Pharmazie **1913**. Nr. 4) aufmerksam und gibt Winke zur Identifizierung der wichtigsten Harnzylinder. (Pharm. Zentralhalle **55**. 67—69. 22/1. Basel, Albanvorst. 42. Physiol.-chem. u. bakteriol. Lab.) GRIMME.

John R. Blockey, *Die Bestimmung der Äthylacetatzahlen von Gerbematerialien.* Es wird an Hand einer Abbildung ein App. zur Best. der Äthylacetatzahl nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Er ist im wesentlichen eine Abänderung des gewöhnlichen SOXHLETschen App., mit dem Unterschiede, daß der Heber nicht am Boden des Gefäßes ansetzt, sondern seitlich oberhalb der auszuziehenden Fl.; der dadurch verfügbare Extraktionsraum beträgt etwa 30 ccm. Das unten mit dem App. verbundene Kochgefäß enthält etwa 25 ccm Äthyl- oder Amylacetat. Dessen Dämpfe steigen durch das seitliche weite Rohr in den Rückflußkühler und fallen aus diesem in einen Trichter zurück, dessen Spitze kurz umgebogen ist und auf dem Boden des Extraktionsraumes aufsteht. Die Tropfen des Extraktionsmittels steigen in der zu extrahierenden Fl. hoch, sammeln sich oberhalb dieser an, bis sie durch den seitlichen Ansatz wieder in das Extraktionsgefäß zurücklaufen. (Collegium **1913**. 634. 6/12. [27/10.] London. S. E. Leathersellers Coll.) RÜHLE.

J. L. van Gijn und **H. van der Waerden**, *Pentosebestimmungen in Gerbmaterialien mit besonderer Berücksichtigung von Quebracho- und Mangroveextrakt.* Vff. haben festgestellt, daß Quebrachoextrakt fast frei von Pentosanen u. Pentosen ist und keine Methylpentosen enthält, während in Mangrovenextrakt stets nur größere Mengen Methylpentosen vorkommen. Vff. haben dies zum Nachweise von Mangroveextrakt in Quebrachoextrakt benutzt, der auf dem Unterschiede des Furfurolphloroglucids und des Methylfurfurolphloroglucids beruht; ersteres ist schwarz, letzteres rot und außerdem im Gegensatze zu ersterem l. in A. von 96% bei 60°. Es wird wie folgt verfahren: 10 g des Extraktes bringt man mit einigen Glasperlen in einen Siedekolben und fügt etwas Paraffin zur Verhütung des Schäumens zu. Liegt sulfitierter Extrakt vor, so setzt man zur Zers. der SO_2 genügend $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zu, außerdem 100 ccm 12%ig. HCl und erhitzt während $^1/_4$ Stde. gelinde am Rückflußkühler. Liegt kein sulfitierter Extrakt vor, so fügt man nur die HCl zu und erhitzt sofort im Ölbade von 145°. Für jede während 10 Min. übergehende 30 ccm Destillat setzt man 30 ccm 12%ig. HCl zu. Die Dest. ist zu beenden, wenn ein Tropfen des Destillates mit Anilinacetat nur sehr geringe Rosafärbung gibt. Meist genügen 420 ccm Destillat. Das Destillat bringt man auf ein bestimmtes Volumen, filtriert und setzt zu einem bestimmten Teile des Filtrates einen Überschuß von Phloroglucin, in 12%ig. HCl gelöst. Den Nd. läßt man 15 bis 24 Stdn. absitzen, filtriert dann durch einen gewogenen GOOCHschen Tiegel mit Asbesteinlage, wäscht aus und trocknet bei 98—99° während 3 Stdn. Dann wird bei 60° mit 30 ccm A. von 96% behandelt, mit 50 ccm A. nachgewaschen und getrocknet. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge des Methylfurfurolphloroglucids. — Ggw. von Myrobalanenextrakt stört diesen Nachweis nicht. (Rapporte u. Mitteilungen **1913**. Nr. 6. Abt. Handel des Ministeriums f. Landw., Ind. u. Handel; Collegium **1913**. 639—45. 6/12. Waalwyk [Niederl.] Lab. d. Reichsvers.-Stat. f. Lederind.) RÜHLE.

B. Kohnstein, *Zur Erkennung der Rindengerbstoffe von den Früchten- und Holzgerbstoffen.* Es werden alkoh. Auszüge des Gerbmateriales hergestellt, derart, daß von einem etwa 10%ig. 30 g, von einem etwa 40%ig. Materiale 10 g auf 1 l A. genommen werden. 5 ccm dieser Lsg. werden mit $2^1/_2$ ccm konz. HCl gekocht. Die dabei auftretenden Färbungen, sowie diejenige des ursprünglichen alkoh. Auszuges lassen Schlüsse zu auf die Art des untersuchten Gerbmateriales. Diese

werden ergänzt durch die Färbungen, die entstehen, wenn man einen Tropfen des mit HCl gekochten alkoh. Auszuges auf mit wenig W. benetztes festes KOH gibt. Ferner kann man auch die mit $2^1/_2$ ccm HCl gekochten 5 ccm alkoh. Extraktes mit Ä. ausschütteln, k. W. zur Abscheidung des Ä. hinzufügen, den klaren Ä. abheben und mit NH_3 versetzen; nach einigem Umschütteln wird die untere ammoniakal. Lsg. je nach der Art des Farbstoffes eine gewisse Färbung angenommen haben. (Collegium **1913**. 587; C. **1913**. II. 2184.) (Collegium **1913**. 645—48. 6/12. [16/11.*].)
RÜHLE.

Erwin Schwenk, *Bemerkungen zu der Abhandlung: Ein Vorschlag zur maßanalytischen Bestimmung des Zuckers usw. der Herren W. Appelius und R. Schmidt.* Vf. kann die Brauchbarkeit des von APPELIUS und SCHMIDT angegebenen Verf. (Collegium **1913**. 308; C. **1913**. II. 390) bestätigen; das Verf. ist aber nicht neu, sondern bereits von SCHOORL (Ztschr. f. angew. Ch. **1899**. 633) angegeben worden. (Vgl. nachf. Ref.) (Collegium **1914**. 37—38. 3/1. Wien. K. K. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

W. Appelius und **R. Schmidt**, *Erwiderung auf die obigen Bemerkungen des Herrn Erwin Schwenk zur maßanalytischen Bestimmung des Zuckers in Gerbmaterialien, Ledern usw.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. haben nicht beabsichtigt, fremdes geistiges Eigentum anzutasten, und haben nur unterlassen, zu ihrem Vorschlage Literaturangaben zu machen, weil wohl jeder Fachmann weiß, daß die Anregung zu dieser maßanalytischen Best. des Cu nicht von den Vff. stammt. (Collegium **1914**. 38—39. 3/1.) RÜHLE.

Johannes Paessler, *Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder.* Vorläufige Mitteilung. Bei der Anwendung von Neradol D geben die üblichen quantitativen Verff. zur Best. der freien Schwefelsäure im Leder unrichtige, zu hohe Werte. Neradol D enthält im Gegensatz zu den natürlichen pflanzlichen Gerbstoffen selbst schwefelhaltige Verbb., welche auch bei der Gerbung aufgenommen werden. Es hat sich deshalb nach der Einführung des Neradols D in die Gerberei als notwendig erwiesen, ein neues Verf. zum Nachweise der freien Schwefelsäure im Leder festzulegen, worüber eine Mitteilung in Aussicht gestellt wird. (Collegium **1913**. 648—49. 6/12. [21/11.] 1913.) BLOCH.

W. Moeller, *Freie Schwefelsäure im Leder.* Die Notwendigkeit der Ausarbeitung eines einwandfreien Verf. zur Best. der freien Schwefelsäure im Leder (vgl. vorstehendes Ref.) bestand schon lange vor Einführung des Neradols in die Lederindustrie. Es kommt bei Ausarbeitung des neuen Verf. nicht darauf an, das Verhalten des Neradols dabei zu studieren, sondern alle anderen bisherigen Fehlerquellen (nach SODY, Gerber-Courier **1913**. Nr. 37, schwankender Schwefelgehalt der Hautsubstanz, Selengehalt der Gerbereiwässer, sulfathaltiges Salz der Rohhäute, Schwefelnatrium des Äschers, Sulfit-, Bisulfit- und Sulfatgehalt der Gerbextrakte, sulfurierte Gerböle, Schwefelfarbstoffe, Sulfitcellulose usw.) ebenfalls zu berücksichtigen. (Collegium **1913**. 649—50. 6/12. [29/11.] 1913. Hamburg.) BLOCH.

A. Stephan, *Ausführung des Antiformin-Ligroinverfahrens mittels des „Tb.-Kollektors“.* Durch den vom Vf. konstruierten Tb.-Kollektor wird das Antiformin-Ligroinverf. zum *Nachweis der Tuberkelbacillen* im Sputum etc. vereinfacht und insofern verbessert, als es nunmehr möglich ist, die trübe, bacillenhaltige Mittelschicht restlos u. frei von Alkali u. störenden Beimengungen auf den Objektträger zu bringen. Der App. besteht aus einem graduierten Zylinder, der unten einen Ablaßhahn trägt und oben durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen

wird. Ein zylindrisches Metallgefäß dient zur Aufnahme des h. W., zum Auskochen des App. mit Sodalsg. und zur Aufbewahrung des Kollektors. Man bringt zuerst das Sputum oder den abgesetzten Teil des Harns in den Kollektor, liest das Vol. ab, gibt das halbe Vol. Antiformin (alkal. Eau de Javelle) hinzu und verdünnt bei Sputum das Gemisch mit W. auf das doppelte Vol. Man läßt $^1/_2$—1 Stde. stehen, setzt 5 ccm Lg. hinzu u. schüttelt, bis eine dichte Emulsion entstanden ist. Der App. wird jetzt in h. W. gebracht, derart, daß die Lg.-Schicht nicht in das Bad eintaucht. Sobald sich die Antiforminschicht geklärt hat, wird sie abgelassen, und die trübe Mittelschicht langsam in ein kleines Porzellanschälchen und von dort in üblicher Weise auf den Objektträger gebracht. (Apoth.-Ztg. **29**. 58—59. 17/1. Vortr., gehalten im Verein der Ärzte Wiesbadens am 18/9. 1913.) DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka, *Fingerabdruckverfahren bei Leichen, die längere Zeit in Wasser gelegen haben.* Angaben über Richtlinien, die in diesem Falle zum Ziele führen können. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 5—6. 15/1. [7/1.] München.) RÜHLE.

Bertram Hopkinson, *Eine Methode zur Messung von Drucken, die bei der Detonation starker Explosionen oder beim Aufschlagen von Kugeln auftreten.* Eine Stahlstange wird als ballistisches Pendel aufgehangen. An dem einen Ende wird ein Stück Eisen magnetisch festgehalten. Gegen das andere Ende wird eine Kugel abgefeuert, oder in seiner Nähe wird etwas Schießbaumwolle zur Explosion gebracht. Wenn man dann mit Endstücken verschiedener Länge arbeitet und das Moment bestimmt, mit dem jedes Stück von der Eisenstange wegfliegt, so kann man nach einer nicht angegebenen Theorie sowohl die *Dauer des Stoßes*, als auch den *maximalen Druck* bestimmen, der bei der Explosion oder bei dem Aufschlagen der Kugel entwickelt wurde. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **89**. 411—13. 1/1. 1914. [17/10.—27/11. 1913*].) MEYER.

Technische Chemie.

Adolf Schram, *Die chemische Industrie im Jahre 1913.* Bericht der Österreich. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 3—6. 1/1.) FÖRSTER.

P. Rohland, *Die Abwasserfrage.* Kurze, zusammenfassende Besprechung der in Frage kommenden Verhältnisse (vgl. Vf. S. 193 u. 304). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 1—4. 15/1. [3/1.] Stuttgart.) RÜHLE.

E. Grandmougin, *Hydrogenisation der Fette.* Nach einer theoretischen Einleitung wird über die bisher bekannt gewordenen Verff. zur *Fetthärtung* berichtet. (La Technique Moderne **5**. 375—81. Sep.) FRANCK.

A. P. Laurie, W. F. P. Mc Lintock und **F. D. Miles**, *Ägyptisches Blau.* Nach VITRUVIUS stellten die Ägypter durch Zusammenschmelzen von Kupferfeilspänen, Sand und Soda im Schmelzofen einen schönen blauen Farbstoff her, der sich an einigen Stellen bis heute erhalten hat, und dem FOUQUET (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 325) die Formel $CaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$ zuschreibt. W. J. RUSSELL hat dann diesen Farbstoff durch Zusammenschmelzen von Kupfercarbonat, Calciumcarbonat, Quarzsand und Flußmitteln wie Soda oder Pottasche dargestellt. U. Mk. zeigt das ägyptische Blau krystallinische Struktur und Doppelbrechung.

Eine Unters. der Entstehungsbedingungen dieses Farbstoffs ergab, daß die günstigste Temp. für die Schmelzen bei 850° liegt, also weit unterhalb der Schmelz-

temp. der Komponenten. Die zu erhitzenden Mischungen bestanden aus 36 g feinem Quarzsand, 8,6 g Kupfercarbonat, 7,2 g Calciumcarbonat und 4 g Flußmittel oder aus 15 g Sand, 3,6 g Calciumcarbonat, 4,3 g Kupfercarbonat und 6 g Flußmittel. Die Gemische wurden verschieden lange Zeit auf Tempp. von 760—1400° erhitzt. Aus den Verss. geht hervor, daß das Flußmittel (Soda oder Pottasche) zur B. des Farbstoffs nicht unbedingt notwendig ist, aber seine Entstehung erleichtert. Die FOUQUETsche Formel dürfte richtig sein; allerdings scheint das Cu und das Ca in geringer Menge durch etwas Alkali vertreten werden zu können.

Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahles des künstlichen Prod. ist 1,6053, der des ordentlichen Strahles 1,6354, identisch mit den von FOUQUET an altem Material gefundenen Werten. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 418 bis 429. 1/1. 1914. [29/10.—4/12. 1913*].) MEYER.

Oskar Simmersbach, *Neuere Untersuchungen über den Schwefelgehalt in Kohle und Koks.* Nach dem Vorschlage von A. L. MC CALLUM (Canadian Mining Journ. 1909. 531) fraktionierte der Vf. die *Steinkohle* nach dem spezifischen Gewicht und untersuchte dann, wie sich die einzelnen Klassen beim Verkoken verhalten. Es wurde westfälische Rohkohle von $D.^{15}$ 1,317 (bei 2—8 mm Korngröße) mit einer Chlorcalciumlsg. von $D.^{15}$ 1,354 behandelt; ein kleiner Teil der Kohle sank in der Fl. unter, wurde gesammelt, mit W. gewaschen u. ergab Fraktion 1. Die Chlorcalciumlsg. wurde darauf bis $D.^{15}$ 1,334 verd. und der bei der vorigen Konz. oben schwimmende Teil damit behandelt. Es sank wieder ein Teil unter, welcher mit W. gewaschen wurde u. Fraktion 2 ergab. Die anderen Fraktionen (bis 8) wurden in derselben Weise mit $CaCl_2$-Lsgg. von der D. bis 1,264 herab hergestellt; die D. der untersinkenden Kohle ging damit von 1,690 auf 1,274 herab. Es zeigt sich die auffällige Erscheinung, daß die bezüglichen spezifischen Gewichte der Kohle höher sind, als diejenigen der Lsgg., in denen sie noch schwammen, was wohl auf das „scheinbare spezifische Gewicht", den Auftrieb der in den Poren u. Spaltrissen der Kohle eingeschlossenen Luft oder sonstigen Gase zurückzuführen ist. — Von den einzelnen Fraktionen und von der Rohkohle wurden nun Asche, Eisen in der Asche, Gesamtschwefel und Koksausbeute bestimmt und vom Koks wiederum Asche, Eisen und Gesamtschwefel. Man erhält so eine Reihe von Fraktionen an Kohle u. daraus hergestelltem Koks, bei denen mit dem spezifischen Gewicht der Aschengehalt, sowie der Eisengehalt fällt. Mit abnehmendem spez. Gewicht der Kohle fällt im Koks der Gehalt an Kieselsäure (von 43,76 auf 31,29%), Tonerde (von 30,02 auf 10,45%) u. Manganoxyduloxyd (von 0,44% auf 0); es steigt der Gehalt an Kalk (von 1,87 auf 12,31%), Magnesia (von 1,15 auf 2,08%) und Alkalien (aus der Differenz bestimmt; von 0,69 auf 1,66%), weniger deutlich der Gehalt an Eisenoxyd (von 21,24 auf 40,73%) und Phosphorsäure (von 0,83 auf 1,48%). Ähnlich sinkt auch der Gehalt an Gesamtschwefel, doch werden die Unterschiede bei den leichteren Fraktionen sehr klein. Die Koksausbeute nimmt mit fallendem Aschengehalt und fallendem spezifischen Gewicht ab. Dagegen steigt der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen mit sinkendem spezifischen Gewicht.

Der durch Verkoken der einzelnen Fraktionen gewonnene Koks wurde ebenfalls analysiert und die erhaltenen Zahlen wurden auf „angewendete trockene Kohle" umgerechnet. Bei der Kohle mit fallendem Asche- und Eisengehalt erhält man abnehmende Gehalte an anorganischem u. steigende Gehalte an organischem Schwefel. Beim Koks nehmen die Gehalte an Gesamtschwefel ab, aber die Zahlen weisen keine charakteristische Reihenfolge auf. Ebenso weisen die Zahlen für „flüchtigen Schwefel" mit keiner Reihe irgendwelche Gesetzmäßigkeit auf. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die bisher übliche Berechnungsart des sogenannten anorganischen und organischen Schwefels keine brauchbaren Resultate

ergibt u. wenn man bisher dies nicht beachtete, so lag das daran, daß Schwefelbeststt. u. eine Verteilung von Schwefel auf anorganischen, organischen u. Sulfatschwefel ausschließlich von Koks gemacht wurden, wo der Fehler nicht besonders in die Erscheinung tritt.

Die Zahlen für Eisen im Koks stellen sich, auf die gleiche Basis „angewendete Kohle" umgerechnet, bedeutend höher, als die für Eisen in der zugehörigen Kohle. Der Eisenüberschuß zeigt in den leichteren Fraktionen die Tendenz, mit fallendem Eisengehalt, also bei Überschuß an Kohlenstoff, zu steigen. Es scheint, als ob beim Verbrennen der Kohle flüchtige Eisenverbb. entstehen — vielleicht Eisencarbonyl — welche sich beim Verbrennen von Koks nicht mehr, oder doch in weit geringerem Maße bilden. Vermutlich werden durch den Verkokungsprozeß die in der Kohle vorhandenen, dieser B. fähigen Eisenverbb. in Eisensilicate übergeführt oder auf andere Weise zers., so daß beim Verbrennen des Kokses keine flüchtigen Eisenverbb. in verhältnismäßig größerer Menge auftreten können. Daß eine *B. von Eisencarbonyl* oder ähnlichen Verbb. *im Koksofen* tatsächlich stattfindet, geht daraus hervor, daß bei Koksofensteinen sich der anfänglich gleichmäßig verteilte Eisengehalt nach längerer Betriebsdauer verändert u. z. B. nach der Heizwandseite zu erheblich anwachsen kann.

Diese Tatsache dürfte an sich genügen, die Berechnungsart des anorganischen und organischen Schwefels umzustoßen. Auch andere in den letzten Jahren angegebene Verff., welche besprochen werden, halten der Kritik nicht stand, z. B. das Verf., durch Lösen des Pyriteisens ein Maß für den anorganischen Schwefel zu bekommen, weil eben beim Veraschen der Kohle ein Teil des Eisens sich verflüchtigt. Durch Behandeln von Koks mit Zink u. HCl kann ein Teil des Schwefels als H_2S freigemacht werden, und dabei wird auch der nicht an anorganische Bestandteile gebundene Schwefel in Mitleidenschaft gezogen. Eine Best. des anorganischen Schwefels in der Kohle bei Ggw. von Zink läßt sich daher nicht ermöglichen.

Aus diesen Erwägungen heraus wird folgendes Verf. zur *Best. des Sulfid- und Sulfatschwefels, sowie der Phosphorsäure im Koks* aufgestellt: 5 g trockener Koks werden nach dem Passieren eines Siebes mit 100 Maschen auf einen Zoll in einem Kolben, wie er zur Best. des Schwefels im Stahl verwendet wird, mit 100 ccm HCl von 10% Gehalt (D. 1,05) 1 Stde. lang in langsamem CO_2-Strom in gelindem Sieden erhalten, die abziehenden Gase werden durch vorgelegte Cadmiumacetatlsg. geleitet. Nach 1 Stde. ist der gesamte H_2S in CdS übergeführt und alles Sulfat gel. Die Cadmiumlsg. wird zuerst mit 40,0 ccm $^1/_{100}$-n. Jodlsg., dann mit einigen ccm konz. HCl versetzt und mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. zurücktitriert:

$$\frac{\text{ccm verbr. } ^1/_{100}\text{-n. Jodlsg. } 100 \cdot 0{,}00032}{5{,}0 \text{ (angew. Koks)}} = \% \text{ Sulfidschwefel.}$$

Die salzsaure Lsg. im Zersetzungskolben wird durch ein Filter in ein 0,5 l-Becherglas decantiert, das Kokspulver im Kolben 5-mal mit je 50 ccm W. und 10 ccm 10%ig. HCl aufgekocht u. die Lsg. nach dem Absetzen ebenfalls durch das Filter gegeben. Der Koks auf dem Filter wird mit h. W. ausgewaschen und die gesamten Filtrate auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Die Lsg. wird dann mit NH_3 abgestumpft, bis eben ein bleibender Nd. entsteht, und der Nd. mit 20 ccm 10%ig. HCl gel. Dann wird in der sd. Lsg. mit sd. Chlorbariumlsg. gefällt u. der $BaSO_4$-Nd. auf dem Wasserbade digeriert:

$$\frac{\text{gef. } BaSO_4 \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{5{,}0 \text{ (angew. Koks)}} = \% \text{ Sulfatschwefel.}$$

Das Filtrat wird mit NH_3 abgestumpft und mit HNO_3 und Molybdänlsg. ver-

setzt (40 ccm), der Nd. mit einer Lsg. von 5 g KNO_3 in 1 l W. ausgewaschen, bis das Filtrat neutral durchläuft. Das Filter wird dann in das Becherglas zurückgegeben u. mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. KOH der Nd. auf dem Filter u. an den Wandungen des Bechergläses in Lsg. gebracht. Dann wird mit Phenolphthalein und $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 oder HNO_3 zurücktitriert:

$$\frac{\text{verbr. ccm } ^1/_{10}\text{-n. KOH } 0{,}0013435 \cdot 100}{5{,}0 \text{ g (angew. Koks)}} = \%\ \text{Phosphor.}$$

Wenn nun noch der Gesamt-S nach ESCHKA bestimmt wird, ergibt sich der Gehalt an organischem S aus der Differenz:

Organ. S = Ges.-S — (Sulfid-S + Sulfat-S).

Nach dem von SOMMER ausgearbeiteten Verf. ergaben westfälischer, oberschlesischer, Saar- und Connelsville (Bechive)-*Koks* nachstehende Werte:

	Westfalen		N.-Schlesien		O.-Schlesien		Saar		Connelsville	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Sulfid-S %	0,139	0,124	0,103	0,112	0,136	0,120	0,094	0,096	0,065	0,063
Sulfat-S %	0,027	0,023	0,169	0,169	0,178	0,176	0,044	0,041	0,022	0,015
Organ. S %	0,902	0,972	0,693	0,766	0,417	0,446	0,492	0,493	0,668	0,665
Ges.-S nach ESCHKA %	1,068	1,119	0,965	1,047	0,731	0,742	0,630	0,630	0,735	0,743
Phosphor %	0,021	0,016	0,011	0,011	0,016	0,014	0,012	0,014	0,011	0,010

Beziehungen zwischen den flüchtigen Bestandteilen der Kohle u. dem Schwefelgehalt des Kokses lassen sich nicht aufstellen. (Stahl u. Eisen **33.** 2027—30. 4/12. 2077—79. 11/12. 1913.) BLOCH.

Amé Pictet und **Maurice Bouvier**, *Über den Vakuumteer.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 1436—39. [22/12.* 1913.]. — C. **1913.** II. 2182.) BUSCH.

E. O. Sommerhoff, *Über Grundwasser und die katalytische Wirkung einzelner Metallkolloide in sehr verdünnter Lösung.* Die früher an konz. Lsgg. gewonnenen Anschauungen (Collegium **1913.** 533; C. **1913.** II. 1711) hat Vf. auch auf verd. Lsgg. übertragen, bei denen auch in einzelnen Fällen ein teilweiser Übergang von in krystalloider Form enthaltenen Molekülen zu kolloidal komplexen Molekülen stattfinden kann, die sich den üblichen Rkk. mehr oder weniger entziehen. Eine Anwendung finden diese Anschauungen des Vfs. bei der *Reinigung von Grundwasser*; solches scheint Kalk- und Magnesiumsalze zum Teil in komplexkolloidaler Form enthalten zu können, so daß deren Ausfällung nicht quantitativ erfolgt, sofern die Kolloide nicht durch Eindampfen der Lsg. zerstört werden. Ggw. solcher Erdmetallkolloide im W. kann für die Seidenfärberei und die Gerberei von Bedeutung sein; zum Teil macht sich eine Beschleunigung des Vorganges bemerkbar, indem die Erdmetallkolloide als Koagulationselektrolyte wirken, und die kolloidal aufgenommenen Gerbstoffe innerhalb der Haut oder Seidenfaser rasch während des Waschens zu koagulieren vermögen. Diese Einw. des W. läßt sich nicht durch Zusatz von krystallisiertem $MgSO_4$ zu reinem, weichem W. nachmachen. Die B. solcher kolloidalen Kalk- und Magnesiasalze wird begünstigt, wenn organische Kolloide, wie Humussäuren, die als Schutzkolloide dienen, vorhanden sind. Eine schädigende Wrkg. der Ggw. der Erdmetallkolloide erblickt Vf. in deren Eigenschaft, als Sauerstoffüberträger zu dienen, infolgedessen es zu örtlichen Gewebsstörungen oder zu Fleckenbildung auf Seiden- und Hautstücken kommen kann.

Vf. erinnert hierzu an die vor etwa 10 Jahren beobachtete B. roter Flecken auf weißer chargierter Seide, die ohne Zweifel auf einer katalytischen Oxydationswrkg. beruhten, verbunden mit örtlicher Eiweißzersetzung, wobei wahrscheinlich auch rhodanammoniumähnliche Verbb. entstanden, die mit einer Spur Eisen die Flecken gaben. (Collegium **1913**. 635—38. 6/12. [29/10.] Turin.) RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Über das Löslichmachen von „Gerbmehlen" (Phlobaphenen) durch Hydrolyse mit schwefliger Säure und über die Wirkung von Dextringlucosezusätzen zu den Gerbstoffglucosiden.* Vf. erörtert im Anschlusse an seine frühere Arbeit über das Löslichmachen von Quebrachogerbstoff mittels Na-Disulfit (Collegium **1913**. 484 u. 531; C. **1913**. II. 1711 u. 1708) die Wrkg. der SO_2. Es erscheint ihm wahrscheinlich, daß in der h., reinen Quebracholsg. stärke- u. celluloseartige Körper enthalten sind, die sich in der Kälte teilweise als sogen. Phlobaphene ausscheiden und bei längerer Einw. der SO_2 zu Dextringlucose hydrolysiert werden. Dafür spricht die in l. Gerbstoffextrakten stets vorhandene Glucose u. deren Eigenschaft, swl. Gerbstoffe bei leichtem Erwärmen, wie Rohrzucker, schnell leichter l. zu machen. Ggw. eines großen Überschusses von Glucose in Tanninextrakten verklebt die Hautporen schon bei der Vorgerbung, wohl weil Zucker die Gelatinierfähigkeit der Leime herabsetzt, also ein Antikoagulationsmittel ist. Um diese Wrkg. aufzuheben, ist es nötig, eine große Menge eines aussalzend wirkenden Koagulationselektrolyten, wie Na-Sulfit, zuzusetzen. (Collegium **1914**. 3—5. 3/1. [2/1.].) RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Alkoholgerbung und photochemische Autoxydationen.* I. Wirkung des Sprits auf die Haut (Verharzung). A. wirkt nach den Verss. des Vfs. bei Ggw. von viel Luft u. Licht ähnlich, nur schwächer, wie Formaldehyd u. Luft. Die Wrkg. des A. beruht auf seiner Oxydation und einer anschließenden Selbstoxydation sowohl des wahrscheinlich entstandenen Acetaldehyds als auch der Hautalbumine (vgl. Vf., Collegium **1913**. 416; C. **1913**. II. 1083). Die Annahme, daß die gerbende Wrkg. des A. auf Wasserentziehung beruhe, ist unwahrscheinlich, da Vf. auch mit 10%ig. A. eine ziemliche gerbende Wrkg. nachweisen konnte. Die Gerbung ist, wie auch die Verleimung des Hautgewebes, ein Oxydationsvorgang der Haut, der bei der Gerbung zu höhermolekularen „verharzten" Albuminkörpern, die selbst in sd. W. unl. sein können, führt, während bei der Leimung infolge gleichzeitiger Hydrolyse niedermolekulare ll. Prodd. entstehen. — II. Wirkung des Weines auf die Haut und die Fleischalbumine. Bei der Gerbung mit Wein bei Ggw. von viel Luft findet eine Oxydation in doppelter Richtung statt: einerseits werden die Albumine oxydiert, andererseits wird der Wein zu Essigsäure oxydiert, wobei sowohl die Tannine, als auch die Albumine katalytische Wrkgg. als Pseudobakterien ausüben. Ggw. von Bakterien ist unwesentlich. Die katalytische Wrkg. der Tannine erfolgt nur dann günstig, wenn sich das Tannin im kolloidalen Quellungszustande befindet. (Collegium **1914**. 5—7. 3/1. [2/1.] Turin.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 4f. Nr. 269643 vom 8/6. 1910. [28/1. 1914].

Cerofirm-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühstrümpfen mit Fixierung der seltenen Erden durch Fällungsmittel.* Zur Imprägnierung der Gewebe wird eine Lsg. von Thoracetat in Ameisensäure unter Zusatz eines festen Cersalzes oder einer Cerlsg., mit oder ohne Zusatz von anderen organ. SS. oder Salzen, benutzt.

Kl. 8m. Nr. 270059 vom 19/11. 1912. [5/2. 1914].

Kurt Biltz, Neukirchen, Pleiße, b. Crimmitschau i/S., *Verfahren zur schnellen Erzeugung von Anilinschwarz auf kaltem Wege auf Baumwolle*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Baumwolle zuerst etwa 1 Stde. lang mit einer aus Lsgg. von Anilinsalz, chlorsaurem Natrium, Salmiak, Kupfersulfat u. essigsaurer Tonerde bestehenden Flotte unter Zusatz von Oxalsäure (etwa 1—2%, berechnet auf das Gewicht der zu färbenden Baumwolle) imprägniert, hierauf das imprägnierte Gut ausschleudert, dann ohne Behandlung im Trockenraum etwa 3 Stdn. lang mit einer aus Natriumbichromat, Anilinsalz u. Schwefelsäure bestehenden Chromflotte unter Zusatz von Oxalsäure (etwa 5%, auf das Gewicht der zu färbenden Baumwolle berechnet) imprägniert, hierauf die Chromflotte ablaufen läßt und zum Schluß das abgetropfte Material in eine Nachbehandlungsflotte einbringt, welche Ferroammoniumsulfat, Natriumbichromat, Kupfersulfat und Schwefelsäure enthält.

Kl. 8m. Nr. 270060 vom 1/4. 1913. [5/2. 1914].

Kurt Biltz, Neukirchen, Pleiße, b. Crimmitschau i/S., *Verfahren zur schnellen Erzeugung von Anilinschwarz auf kaltem Wege auf Baumwolle.* Die in dem Patent 270059 (s. vorst. Ref.) nacheinander angewendeten Chromentwicklungs- und Nachbehandlungsflotten werden hier gleichzeitig verwendet.

Kl. 12d. Nr. 268881 vom 8/12. 1912. [7/2. 1914].

Léonie von Jaraczewski, Öls, Schlesien, *Verfahren zur Herstellung eines Filterstoffes aus Faserstoffen und Kohle*, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem gut durchlässigen, feinfaserigen Stoffe (z. B. Barchent) in einem h. Wasserbade Knochenkohle niedergeschlagen wird, und auf diesen Nd. ein zweiter Nd. aus faserigen Filtermaterialien (z. B. Asbest) aufgebracht wird, der auf nassem Wege und durch Pressung mit den Fasern des Faserstoffes durch die Kohle hindurch verfilzt wird.

Kl. 12g. Nr. 269553 vom 19/10. 1912. [29/1. 1914].

Alfred Pollak, Maisons Alfort b. Paris, *Verfahren zur Durchführung chemischer Reaktionen und wärmetechnischer Prozesse, bei dem miteinander oder mit Gasen zu behandelnde Lösungen oder Suspensionen in einem Reaktionsraum fein zerstäubt und gleichzeitig das zur Reaktion selbst oder nur zur Erwärmung der Reaktionsstoffe dienende heiße Gas oder Gasgemenge in diesen eingeführt werden.* Es wird das zur Durchführung des Verf. verwendete Gas nach Abscheidung von mitgerissenen festen Teilchen und Feuchtigkeit in stetem Kreislauf erhalten. Hierbei wird die Gasführung so reguliert, daß im Arbeitsraum ein gewisser Unterdruck erzeugt wird u. aufrechterhalten bleibt. Als Spezialfall einer Konzentrierung oder Trocknung unter Vermeidung jeder Oxydation wird die Herst. trockener, verwendungsfertiger *Küpenpräparate* angeführt. Man bedient sich dabei irgend eines neutralen Gases. Ferner wird die Konservierung empfindlicher Pflanzenauszüge, Fruchtsäfte oder Organauszüge, überhaupt solcher Lsgg., welche durch ihren Gehalt an Enzymen u. Katalysatoren einer raschen Trocknung unter Luftabschluß unterworfen werden sollen, sowie die Erzeugung von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsalzen erwähnt.

Kl. 12g. Nr. 270061 vom 29/11. 1912. [5/2. 1914].

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Entwässerung kolloidaler Stoffe*, wie beispielsweise Treber, Brennerei- und Brauereischlempe, Hefe, Scheideschlamm, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Stoffe vor der Abpressung mit Kalk unter gleichzeitiger Zuführung feinverteilter Luft, Sauerstoff oder Ozon innig mischt.

Kl. 12g. Nr. 270062 vom 17/11. 1912. [6/2. 1914].

Arthur Wilhelmi, Beuthen, O.-S., *Mit Feuergasen beheizte Einrichtung zur Umsetzung von Gasen mittels Kontaktstoffe.* Zum Zwecke des leichten Auf- u. Abmontierens, Neufüllens u. dgl. sind auf der ringförmig gestalteten Feuerung ein gleichfalls ringförmiger Kontaktbehälter und ein abnehmbarer, ihn mit Zwischenraum umgebender Seiten- und zum oberen Abschluß dienender Deckelteil derart aufgesetzt, daß die Heizgase frei in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden aufsteigen, bezw. oben sich wenden und im inneren Hohlraum zum Abzug herabfallen können.

Kl. 12i. Nr. 269656 vom 22/10. 1912. [28/1. 1914.]

Traine & Hellmers, Cöln, **H. Weyer**, Dellbrück, und **Fr. Brandenburg**, Lendersdorf b. Düren, *Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure durch Glühen von Calciumnitrat und Behandeln der dabei entstehenden nitrosen Gase mit feuchtem Sauerstoff oder feuchter Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß dem schmelzenden oder geschmolzenen Nitrat vor oder während der Zers. ein indifferenter, feuerbeständiger Stoff, z. B. gebrannter Kalk, zugesetzt wird.

Kl. 12k. Nr. 269658 vom 10/5. 1913. [29/1. 1914].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung des Gaswassers*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil seines flüchtigen Ammoniaks in einem Verdampfungsgefäß durch die Abwärme der Retortenöfen abgetrieben und der Rest der flüchtigen Ammoniumverbb. durch stärkeres Erhitzen des Gaswassers in einem zweiten Gefäß entfernt wird, während das von diesem zweiten Verdampfungsgefäß abfließende, abgetriebene Gaswasser seine Wärme an ein Säurebad für die abgetriebenen flüchtigen Ammoniakverbb. abgibt und danach in die Wasserschiffe der Retortenöfen geleitet wird, um unter dem Roste zu verdampfen.

Kl. 12k. Nr. 270192 vom 17/8. 1912. [7/2. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Abscheidung des synthetisch hergestellten Ammoniaks aus den unter Druck stehenden Gasgemischen mit Hilfe flüssiger Absorptionsmittel.* Es hat sich gezeigt, daß man ammoniakhaltige, unter Druck stehende Gasgemische, die man als schwer kondensierbar bezeichnen kann, vorteilhaft in der Weise mit flüssigen Absorptionsmitteln, insbesondere W., behandelt, daß man die Gase gemeinsam mit den Absorptionsmitteln im Gleichstrom durch Rohre hindurchführt. Man kann vorteilhaft so verfahren, daß man die Gase mehrmals mit dem Absorptionsmittel behandelt, derart, daß zunächst eine bereits angereicherte Lsg. mit dem Gasstrom in Berührung gebracht wird, worauf man die Fl. vom Gas trennt und letzteres z. B. in einer zweiten oder eventuell noch weiteren Apparatur mit weniger konz. Lsg., bezw. frischem Absorptionsmittel behandelt.

Kl. 12m. Nr. 269692 vom 22/3. 1912. [29/1. 1914].

Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Radiothor oder radiothorhaltigen Stoffen, die zur Herstellung von thor-X-haltigen Lösungen verwendet werden.* Bei dem Verf. werden die radiothorhaltigen Stoffe in Hydroxyde übergeführt, die nicht voluminös sind, vielmehr sehr hohe Dichte besitzen. Dabei haben diese Hydroxyde die Eigenschaft, an äußerst geringe Wassermengen quantitativ das *Thor-X* abzugeben. Es wird hierdurch möglich, das Thor-X ohne Ammoniumsalze u. in äußerst konz. Lsgg. zu gewinnen. Die radiothorhaltigen Substanzen werden zu diesem Zwecke auf chemischem Wege

möglichst vollkommen von allen Verunreinigungen befreit, insbesondere von Barium, Calcium, Eisen, Blei, Phosphorsäure und womöglich von Ceriterden. Die Lsg. des so gereinigten radiothorhaltigen Materials wird sodann mit chemisch reinem Ammoniak niedergeschlagen, vollkommen ausgewaschen u. in verd. Salpetersäure gelöst. Die überschüssige S. wird durch Verdampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockne entfernt. Der Rückstand wird in dest. W. gelöst und wiederum mit einem Überschuß an chemisch reinem Ammoniak versetzt. Die radiothorhaltigen Substanzen fallen als Hydroxyde aus, und die überstehende Fl. wird, ohne daß der Nd. entfernt wird, unter Umrühren bis zur Trockne vorsichtig eingedampft. Nach vollständigem Erkalten zerreibt man den Rückstand mit dest. W. oder verd., kohlensäurefreier Kochsalzlsg., läßt absitzen und hebert die überstehende trübe Lsg. ab. Dieses wiederholt man so lange (zweckmäßig in einem hohen, schmalen Zylinder), bis alle Ammoniumsalze ausgewaschen sind, und die radiothorhaltigen Oxyde sich klar absetzen. Auf die gewonnenen Hydroxyde wird W. oder verd. kohlensäurefreie Kochsalzlsg. aufgegeben und das Gemenge so lange stehen gelassen, bis sich eine genügende Menge Thor-X gebildet hat. Durch Schütteln erhält man dann eine mit Thor-X angereicherte Lsg., die z. B. zu therapeutischen Zwecken verwendet wird. Man hat festgestellt, daß die besten Resultate erreicht werden, wenn die Lsg. vor dem Gebrauch ein bis zwei Tage über dem Radiothor stehen gelassen wird. Bei kürzerer Zeitdauer werden schwächere Lsgg. erhalten, bei längerer hingegen nehmen die rationellen Ausbeuten infolge des gleichzeitig stattfindenden Zerfalles ab.

Kl. 12m. Nr. 269794 vom 11/2. 1913. [30/1. 1914].

Chr. Aug. Beringer, Charlottenburg, *Verfahren zur Oxydation von Aluminiumsulfit zu Aluminiumsulfat mittels Luft.* Aluminiumsulfit wird durch den Sauerstoff der Luft unter höherem Druck u. bei höherer Temp. zu *Aluminiumsulfat* oxydiert, indem man die Aluminiumsulfitlauge durch App. gehen läßt, welche in der Art der Ammoniakwäscher eine innige Berührung der Lauge mit dem Sauerstoff der Luft ermöglichen.

Kl. 12o. Nr. 269657 vom 19/12. 1912. [28/1. 1914].

Sprengstoffwerke R. Nahnsen & Co., Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von Monochlorhydrin aus Glycerin und Salzsäure* im Vakuum, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glycerin in dampfförmigem Zustande mit Salzsäuregas zur Rk. bringt. Die Umsetzung des Glycerindampfes mit Salzsäure zu Monochlorhydrin erfolgt sehr glatt. Man läßt aber zweckmäßig das Reaktionsgemisch ein längeres, auf etwa 170—180° erhitztes Rohrsystem passieren. Von den geringen Mengen der sich dabei bildenden polymeren Prodd. und färbenden Substanzen befreit man das Reaktionsprod. dadurch, daß man es durch eine auf etwa 150° erhitzte Destillierblase schickt, die dann alles höher Siedende zurückhält. Durch eine geeignete Kühlvorrichtung kann man das übergehende *Monochlorhydrin* von den niedriger sd. Bestandteilen, W., Salzsäure und Spuren von Dichlorhydrin, befreien.

Kl. 12o. Nr. 269699 vom 8/10. 1912. [29/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gemischten Arsen-Phosphor-, Arsen-Arsen-, Arsen-Antimon-, Arsen-Selen- und Arsen-Tellurverbindungen.* Es wurde gefunden, daß man durch Einw. von Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Selen-, Tellurwasserstoff auf aromatische Arsendichloride zu Verbb. gelangen kann, welche neben Arsen noch das der betreffenden Wasserstoffverb. zugrunde liegende Element enthalten. Als Arsendichloride können z. B. das Phenylarsendichlorid, $C_6H_5AsCl_2$, sowie alle seine Derivate, wie Amino-,

Oxy-, Nitrosubstitutionsprodd. usw. verwendet werden. Die neuen Substanzen dienen therapeutischen Zwecken. — Beim Durchleiten von *Phosphorwasserstoff*, PH_3, durch eine Lsg. von *p-Aminophenylarsendichloridchlorhydrat* in A. scheidet sich ein hellgelbes Pulver aus, ll. in W., durch Alkalien fällbar. — Aus *3-Amino-4-oxyphenylarsendichlorid* (in A.) und *Phosphorwasserstoff* wird durch Zusatz von Ä. ein hellgelbes Pulver erhalten, ll. in W., Alkali und verd. Salzsäure. — Eine Lsg. von *3-Nitro-4-aminoarsendichlorid* (erhalten aus 3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure mit Phosphortrichlorid, ein gelbes, in A. und Alkalien ll. Pulver) liefert mit Phosphorwasserstoff ein gelbes Pulver, l. in verd. Salzsäure. — Die alkoh. Lsg. von *Phenylarsendichlorid* gibt mit *Arsenwasserstoff* ein gelbes, in W., A., Ä. unl. Pulver. — Das Prod. aus *p-Aminophenylarsendichlorid* u. *Arsenwasserstoff* ist ein dunkelgelbes Pulver, ll. in Pyridin und verd. Salzsäure. — Wird eine alkoh. Lsg. von *3-Amino-4-oxyphenylarsendichloridchlorhydrat* mit Arsenwasserstoff behandelt und mit Ä. versetzt, so entsteht ein gelbbrauner, in W., Alkali u. verd. Salzsäure ll. Körper. — Wird *p-Aminophenylarsendichloridchlorhydrat* mit *Antimonwasserstoff* behandelt, so erhält man eine dunkelbraune, gemischte Arsen-Antimonverbb., in verd. Salzsäure zll. — Läßt man auf *p-Aminophenylarsendichloridchlorhydrat* in A. einen kräftigen Strom von *Selenwasserstoff* einwirken, so scheidet sich ein gelborangefarbiges Pulver aus, zwl. in verd. Salzsäure und W.; das Prod. besitzt folgende Konstitution: $HCl \cdot H_2N-C_6H_4-AsSe$. Behandelt man *p-Aminophenylarsendichloridchlorhydrat* mit *Tellurwasserstoff*, so erhält man eine rotbraune Arsen-Tellurverb. von analoger Zus., wl. in verd. Salzsäure.

Kl. 12o. Nr. 269700 vom 19/10. 1912. [29/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269699; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gemischten Arsen-Phosphor-, Arsen-Arsen-, Arsen-Antimon- und Arsen-Selenverbindungen.* Man gelangt zu den Arsen-Phosphor-, Arsen-Arsen-, Arsen-Antimon- und Arsen-Selenverbb. des Hauptpat. auch, wenn man die Wasserstoffverbb. des Phosphors, Arsens, Antimons u. Selens statt auf die Arsendichloride auf die Arsenoxyde einwirken läßt. Als Arsenoxyde können alle Verbb. der Formel RAsO verwendet werden, wobei R einen aromatischen Rest bedeutet. Es eignen sich Phenylarsenoxyd, seine Substitutionsprodd., wie Amino-, Nitro-, Oxyphenylarsenoxyde usw. Die Arsen-Tellurverbb. sind nach vorliegendem Verf. nicht rein zu erhalten, da die Arsenoxyde auf den Tellurwasserstoff oxydierend wirken. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von *Phosphorwasserstoff* auf *Phenylarsenoxyd* und auf *3-Nitro-4-aminophenylarsenoxyd* (erhalten durch Reduktion von 3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure; gelbes, in Alkali mit braunroter Farbe l. Pulver), ferner von *Arsenwasserstoff* und von *Antimonwasserstoff* auf *3-Amino-4-oxyphenylarsenoxyd*, sowie von *Selenwasserstoff* auf *p-Aminophenylarsenoxyd.*

Kl. 12o. Nr. 269743 vom 12/9. 1912. [29/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen.* Es wurde gefunden, daß man zu gemischten *Arsenostibenoverbb.* von der Formel $X^{I} \cdot As : Sb \cdot X^{II}$ gelangen kann, wenn man aromatische Arsine mit Antimonverbb. der allgemeinen Formel $(Halogen)_2SbX$ (wobei X = anorganischer oder organischer Rest) umsetzt. Als Arsine können beispielsweise die in der Patentschrift 251571 (C. **1912**. II. 1415) beschriebenen verwendet werden; als Antimonverbb. kommen z. B. Antimontrichlorid, -tribromid, -trijodid, Phenylstibindichlorid, Tolylstibindichlorid usw. in Betracht. Die Rk. spielt sich in den verschiedensten Lösungsmitteln ab, wie W., A. Die neuen Prodd.

dienen therapeutischen Zwecken. — Eine Lsg. von *3-Amino-4-oxyphenylarsin* in Methylalkohol wird mit etwas methylalkoh. Salzsäure und mit einer methylalkoh. Lsg. von *Antimontrichlorid* versetzt. Die Farbe wird intensiv braunrot, und bei Zusatz von Ä. wird ein braunrotes Pulver gefällt, das sich leicht etwas nach Braun verfärbt; sll. in W., Ätzalkalien, verd. Salzsäure, Glycerin, Glykol, Methylalkohol, Äthylalkohol; die wss. Lsg. gibt bei Zusatz von verd. Schwefelsäure einen wl. Nd. des Sulfats. — Aus *3-Amino-4-oxphenylarsin* und *Phenylstibindichlorid* erhält man das Kondensationsprod. $C_6H_5 \cdot Sb : As \cdot C_6H_3 < {}^{OH}_{NH_2 \cdot HCl}$, ein gelbbrauner, flockiger Nd., sll. in W., Alkali, verd. Salzsäure, Glycerin, Glykol. — *p-Acetaminophenylarsin* (erhalten durch Reduktion von p-Acetaminophenylarsinsäure mit Zinkstaub u. Salzsäure; weißes, in verd. Salzsäure und Methylalkohol l. Pulver) gibt mit *Antimontribromid* ein rotbraunes, in W. und verd. Salzsäure l. Prod. von der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As : SbBr$.

Kl. 12o. Nr. 269744 vom 27/9. 1912. [29/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269743; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen*, darin bestehend, daß an Stelle von Antimonhalogenverbb. hier Antimonsauerstoffverbb. verwendet werden, z. B. Brechweinstein, Antimonylchlorid und Phenylstibinoxyd. — Das Kondensationsprod. aus *3-Amino-4-oxyphenylarsin* und *Brechweinstein* (in h. Eg.) hat wahrscheinlich die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot SbO : As \cdot C_6H_3 < {}^{OH}_{NH_2 \cdot HCl}$; es ist ein gelber, flockiger Nd., sll. in W., Alkali und verd. Salzsäure; die salzsaure Lsg. gibt bei Zusatz von Schwefelsäure einen Nd. des wl. Sulfats, auf Zusatz von Dimethylaminobenzaldehyd einen solchen der wl. SCHIFFschen Base. — Die Lsg. von *Antimonylchlorid* in h. Eg. gibt mit *Anthranilsäuremethylesterarsin*, $AsH_2 \cdot C_6H_3 < {}^{NH_2}_{CO_2CH_3}$ (erhalten aus Anthranilsäuremethylesterarsinsäure durch Reduktion mit Zink und Salzsäure; gelbes, wl. Pulver), eine *Arsenostibenoverb.* als braunes Pulver, wl. in W. u. Methylalkohol. — *Phenylstibinoxyd* liefert mit *p-Oxyphenylarsin* ein braunes, in Alkali l. Prod. von der Formel $C_6H_5 \cdot Sb : As \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Kl. 12o. Nr. 269745 vom 27/9. 1912. [29/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269743; früheres Zus.-Pat. 269744; s. vorst. Reff.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsen-Wismutverbindungen.* Es wurde gefunden, daß die Wismutverbb. $(Halogen)_2BiX$, wie z. B. Wismuttrichlorid, Wismuttribromid, Wismuttrijodid usw., an Stelle der Antimonverbb. verwendet, ähnliche Doppelverbb. entstehen lassen. Die neuen Prodd. dienen therapeutischen Zwecken. — Wird die Lsg. von *3-Amino-4-oxyphenylarsin* in Methylalkohol mit einigen Tropfen methylalkoh. Salzsäure und wasserfreiem *Wismuttrichlorid* versetzt, so färbt sich die Lsg. schwarz, u. auf Zusatz von A.-Ä. scheidet sich ein schwarzer Nd. aus, in W. zwl., die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen; die Verb. wird von Alkalien u. SS. allmählich unter Entfärbung zers. — Das Prod. aus *Wismuttribromid* und *p-Acetaminophenylarsin* (dargestellt durch Reduktion von p-Acetaminophenylarsinsäure mit Zink und Salzsäure) ist ein schwarzes Pulver, wl. in W., wird durch Alkalien und SS. allmählich zers.

Kl. 12o. Nr. 269833 vom 18/2. 1912. [30/1. 1914].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., **Emil Franke** und **Walter Kirchner**, Grünau, *Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch*

Erhitzen der entsprechenden Formiate. Es wurde gefunden, daß weder die Beimengung von Chemikalien, noch ein Vakuum, noch Überhitzung bis 570° unter allmählichem Eintragen des Formiats erforderlich sind, um ein vorzügliches *Oxalat* mit höchster Ausbeute zu erhalten, daß es vielmehr gelingt, das *Formiat* bei der verhältnismäßig niedrigen Temp. von 385—400° glatt zu zerlegen. Das einzige Erfordernis ist nur genaueste Einhaltung der Temp. durch Anwendung eines mit Heißwasserheizung geheizten App., da bei 370° nur noch Schmelzung und langsame Zerlegung des Formiats in Carbonat unter ganz geringer B. von Oxalat eintritt.

Kl. 12o. **Nr. 269937** vom 7/9. 1912. [4/2. 1914].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Persäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Aldehyde* mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasmischungen behandelt und dabei durch Abkühlung u. Fernhaltung schädlicher Verunreinigungen, wie z. B. W. oder Manganverbb., die Reduktion der gebildeten Persäure durch den Aldehyd hemmt. Zweckmäßig unterstützt man die Sauerstoffabsorption durch Bestrahlung mit einer an chemisch wirksamen Strahlen reichen Lichtquelle, z. B. einer Quarz- oder Eisenbogenlampe, wodurch die Absorption erheblich beschleunigt wird. Um die gebildete Persäure vom etwa noch vorhandenen Aldehyd zu trennen u. der Einw. desselben zu entziehen, verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man den Aldehyd aus dem Reaktionsprod. durch Abblasen oder durch Dest. — bei möglichst niedriger Temp. — entfernt; oder man führt die Persäure in ein Salz über, z. B. mit Calciumcarbonat. Auch durch Ausfrieren oder auf irgend eine andere Weise kann die Isolierung der Substanz geschehen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetpersäure* aus *Acetaldehyd* und von *Propionylpersäure* aus *Propionaldehyd.* Die Persäuren oder ihre Salze können als äußerst energisch wirkende Oxydationsmittel, besonders für Bleich- und Desinfektionszwecke, sowie zur Darst. anderer, aktiven Sauerstoff enthaltender Verbb., beispielsweise auch Wasserstoffsuperoxyd, verwendet werden.

Kl. 12o. **Nr. 269996** vom 4/9. 1912. [3/2. 1914].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Gewinnung von Aldol aus Acetaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *Acetaldehyd* unter Ausschluß von W. Alkali- oder Erdalkalimetalle oder deren in Aldehyd l. Verbb., z. B. Alkoholate und Cyanide, in trockenem Zustande in Mengen unter 5% (auf Acetaldehyd berechnet) zur Einw. bringt und das gebildete *Aldol* im Vakuum abdestilliert.

Kl. 12o. **Nr. 270049** vom 18/10. 1910. [5/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 250356; frühere Zus.-Patt. 253707. 253708 u. 267260; C. 1914. I. 88.)

Nathan Grünstein, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und seinen Kondensations- und Polymerisationsprodukten aus Acetylen.* Es wurde gefunden, daß man das in die saure Quecksilberlsg. eingeleitete *Acetylen* quantitativ in *Acetaldehyd* überführen kann, wenn man das Abdestillieren der erhaltenen Prodd. im Vakuum vornimmt, so daß die Temp. auch während des Destillationsprozesses niedrig gehalten werden kann. Zweckmäßig arbeitet man hierbei in der Weise, daß man kurze Zeit Acetylen einleitet und dann sofort im Vakuum abdestilliert, damit der gebildete Acetaldehyd nur kurze Zeit der kondensierenden Einw. der S. ausgesetzt wird.

Kl. 12p. Nr. 269746 vom 8/4. 1913. [31/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 266788; C. 1913. II. 1784.)

Karl Heinrich Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetraminmethylrhodanid.* Es wurde gefunden, daß man zu Hexamethylentetraminmethylrhodanid auch gelangt, wenn man die Methylester der Rhodanwasserstoffsäure und anderer Säuren statt auf Hexamethylentetramin auf ein Gemisch der Lösungen von 6 Molekülen Formaldehyd u. 4 Molekülen Ammoniak einwirken läßt. Es kommen hierbei die im Hauptpatent angeführten Ester, in erster Linie also Chlor-, Brom-, Jodmethyl und Dimethylsulfat in Betracht. Sofern nicht Methylrhodanid angewendet wird, erfolgt die Abscheidung des Hexamethylentetraminmethylrhodanids durch Zugabe eines Rhodansalzes. Statt Formaldehyd können auch dessen polymere Modifikationen, wie Trioxymethylen und Paraformaldehyd, verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 269747 vom 12/11. 1912. [31/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrosulfazon*, darin bestehend, daß man Sulfazon bei niederer Temp. in konzentriert schwefelsaurer Lsg. mit nitrierenden Mitteln behandelt. Das *Nitrosulfazon*, Krystalle aus A., ist l. in h. W., Sodalsg., Natronlauge; es zieht in saurer Lsg. auf Wolle; es liefert bei der Reduktion Aminosulfazon.

Kl. 12p. Nr. 269748 vom 16/11. 1912. [31/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Sulfazonsulfosäure*, darin bestehend, daß man *Sulfazon* bei mittlerer Temp. mit anhydridhaltiger Schwefelsäure behandelt. Das Kaliumsalz der *Sulfazonsulfosäure* bildet farblose Prismen aus W., ll. in W.

Kl. 12p. Nr. 269842 vom 21/1. 1913. [2/2. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld. *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*, darin bestehend, daß man Diazoniumsalze der o-Aminomethylanthrachinone oder deren Derivate in schwachsaurer Lsg. erwärmt oder mit Mineralsäure bindenden Mitteln behandelt, oder daß man o-Aminomethylanthrachinone bei Abwesenheit von Mineralsäuren mit salpetriger Säure behandelt. Die neuen Prodd., die wahrscheinscheinlich Indazolderivate sind, dienen zur Herstellung von Farbstoffen. Bei Erhitzen des Diazosulfats des *1-Amino-2-methylanthrachinons* erhält man ein gelb gefärbtes Prod., das sich aus einer Mischung von Nitrobenzol u. Pyridin oder aus Schwefelsäure umkrystallisieren läßt, swl. in organischen Fll., l. in H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. Das Prod. aus dem Diazosulfat des *1-Amino-2-methyl-4-chloranthrachinons* bildet gelbe Nadeln aus Schwefelsäure. Bei der Einw. von Pyridin auf das Diazosulfat des *1-Amino-2-methylanthrachinons* erhält neben der swl. Verb. ein Prod., gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 260°, ll. in organischen Fll. Ausschließlich erhält man diese Verb., wenn man das trockene Diazosulfat mit Pyridin behandelt, oder wenn man 1-Amino-2-methylanthrachinon in Eisessiglsg. mit salpetrige Säure abgebenden Mitteln behandelt.

Kl. 12q. Nr. 269751 vom 17/10. 1912. [30/1. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Betainchlorhydrat*, darin bestehend, daß man salzsauren *Aminoessigsäuremethylester* mit Methylalkohol erhitzt. Die Ausbeute an *Betainchlorhydrat* beträgt 70—80% der Theorie.

Kl. 12q. Nr. 269886 vom 11/10. 1912. [2/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 206456, frühere Zus.-Patt. 216270 und 235430; C. 1911. II. 172.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxyarsenobenzol*, darin bestehend, daß man *3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure* oder das entsprechende Arsenoxyd mit Zinnchlorür, gegebenenfalls unter Zusatz von Jodwasserstoffsäure, reduziert. Das *3,3'-Dinitro-4,4'-dioxyarsenobenzol* bildet ein gelbes Pulver, unl. in W., wl. in organischen Fll., ll. in Natronlauge, Soda.

Kl. 12q. Nr. 269887 vom 9/1. 1913. [4/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 206456; frühere Zus.-Patt. 216270. 235430. 269886, s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxyarsenobenzol*, darin bestehend, daß man *3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure* oder das entsprechende Arsenoxyd mit unterphosphoriger Säure reduziert.

Kl. 18a. Nr. 269927 vom 25/4. 1912. [2/2. 1914].

Charles John Reed, Philadelphia, *Verfahren zur elektrolytischen Fällung von Eisen aus seiner Sulfatlösung.* Die Lsg. wird unter Benutzung einer Anode aus schwammigem Blei elektrolysiert.

Kl. 18b. Nr. 269029 vom 2/3. 1912. [9/1. 1914].

Paul Peters Reese und **Samuel Sigourney Wales**, Munhall, Pennsylvanien, V. St. A. *Herstellung von Stahl unter Zugabe von Mangan zum Eisenbade zur Verzögerung der Verbrennung seines Kohlenstoffs.* Die Zuschläge von Mangan erfolgen erst nach der Zugabe des Eisenerzes zur geschmolzenen Beschickung in aufeinanderfolgenden Mengen so, daß der erforderliche Grad der Entkohlung des Eisenbades erst erreicht wird, wenn es die geeignete Abstichtemp. angenommen hat.

Kl. 21b. Nr. 270244 vom 4/2. 1912. [7/2. 1914].

Rudolf Pörscke u. **Erwin Achenbach**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für alkalische Sammler.* Es werden feingepulverte Metalle oder Gemenge feingepulverter Metalle verschiedener Art, insbesondere Eisen und Cadmium, mit Ammoniakwasser im Überschusse so lange gekocht u. eingedampft, bis sich eine trockene Mischung von Metallpulver und Metallverbb. gebildet hat, welche geformt, zu Elektroden gepreßt u. einer reduzierenden Elektrolyse im alkal. Bade ausgesetzt wird.

Kl. 21f. Nr. 269498 vom 6/10. 1910. [24/1. 1914].
(Die Priorität der amerikanischen Anmeldungen vom 6/10. 1909 und 23/2. 1910 ist anerkannt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wolframdrähten für Glühkörper elektrischer Glühlampen*, dadurch gekennzeichnet, daß zusammenhängende Wolframkörper wiederholt andauernd mechanisch bearbeitet werden, bis sie bei gewöhnlicher Temp. biegsam und ziehbar sind.

Kl. 21f. Nr. 269890 vom 8/5. 1912. [2/2. 1914].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühlampen mit Gasfüllung*, in welchen poröse Körper, die gasabgebende Stoffe enthalten, untergebracht sind, dadurch gekennzeichnet, daß der gasabgebende Stoff nicht unmittelbar in die Poren des porösen, zweckmäßig nach bekannten keramischen Methoden in bestimmter Form, z. B. Röhrchenform, und mit bestimmter

Porosität hergestellten Körpers gebracht, sondern in letzterem durch chemische Umwandlung eines anderen Stoffes erzeugt wird, mit dessen Lsg. oder Suspension die porösen Körper gefüllt werden. Man kann z. B. mit Hilfe einer mit Kupferchlorid imprägnierten porösen M. aus Kieselsäure in der Lampe einen Chlordruck erzeugen.

Kl. 21g. Nr. 269436 vom 22/5. 1912. [22/1. 1914].

Heinrich Greinacher, Zürich, *Ionenmeßapparat* nach der Methode des konstanten Ausschlags. Die Schaltung ist derart gewählt, daß der eine Pol der Batterie geerdet, ihr zweiter Pol an die eine Belegung des Luftwiderstandes angeschlossen ist, dessen andere Belegung mit dem Elektroskop und dem Zerstreuungsstift verbunden ist, während die Wandungen des Zerstreuungsgefäßes das Erdpotential erhalten.

Kl. 21g. Nr. 269595 vom 14/12. 1912. [28/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 247491; C. 1912. II. 167.)

Radiogen-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Radioaktives Präparat.* Die in den porösen Behälter aus inertem Material eingebettete aktive Substanz besteht aus einem Stoff, z. B. Radiothorium, dessen erstes Zerfallprod., z. B. Thorium X, die Muttersubstanz der Emanation der betr. Substanz ist, wobei die Muttersubstanz der Emanation eine von der in dem Behälter vorhandenen aktiven Grundsubstanz verschiedene Löslichkeit besitzt.

Kl. 21g. Nr. 269836 vom 5/5. 1912. [3/2. 1914].

Robert Fürstenau, Berlin, *Vorrichtung zur Messung der Röntgenstrahlenmenge.* Die Röntgenstrahlung wird von einer Auffangvorrichtung aus geeignetem Material aufgefangen und das Potential der letzteren infolge der Strahlenwirkung entsprechend der auffallenden Röntgenstrahlenmenge verändert.

Kl. 22a. Nr. 269665 vom 9/7. 1912. [28/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelben, zur Farblackdarstellung geeigneten Hydrazonfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man zu sehr farbkräftigen grünstichiggelb- bis orangegefärbten Pigmenten gelangt, wenn man nitrierte Phenylhydrazine mit *Acetessiganilid* und seinen Derivaten kondensiert. Vor den Kondensationsprodd. aus 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Acetessigester zeichnen sich die neuen Prodd. durch gute Lichtechtheit, Ölunlöslichkeit, Wasserechtheit, gute Deckkraft und besonders reine Nuancen aus. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *2,4-Dinitrophenylhydrazin* mit *Acetessiganilid* und mit *p-Chloracetessiganilid.*

Kl. 22a. Nr. 269799 vom 13/10. 1912. [30/1. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Es wurde gefunden, daß man wertvolle Azofarbstoffe erhält, wenn man die Diazoverbb. von Aminodiarylsulfonen, Aminodiarylsulfoxyden oder Aminoarylsulfiden mit Alkylbenzylanilinsulfosäuren umsetzt. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle in gelben bis rotorangen Tönen, welche ein gutes Egalisierungsvermögen besitzen, und die sich vor den bekannten Farbstoffen aus Alkylbenzylanilinsulfosäuren durch eine bessere Wasch- u. Walkechtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kombination von *Äthylbenzylanilinsulfosäure* (aus Äthylbenzylanilin) mit *p-Tolyl-p-aminodiphenylsulfoxyd* (aus p-Toluolsulfinsäure u. Anilin), dem daraus durch Reduktion entstehenden *p-Tolyl-p-aminophenylsulfid* und mit *m'-Amino-p'-methyldiphenylsulfon.*

Kl. 22a. Nr. 269849 vom 20/4. 1912. [2/2. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen.* Die Aminobenzoylaminoverbb. des Pat. 250342 (C. **1912.** II. 1168) lassen sich dadurch in direkte Baumwollfarbstoffe, welche durch Nachbehandeln mit Formaldehyd waschecht werden, überführen, daß man sie tetrazotiert und mit Resorcin, m-Diamin oder m-Aminophenol oder ihren Derivaten kuppelt. Man erhält so lebhafte gelbe bis orangerote Farbstoffe. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Natriumsalze von *m,m-Diaminodibenzoylaminostilbendisulfosäure* und von *p,p-Diaminodibenzoyldiaminodiphenylharnstoffdisulfosäure.*

Kl. 22b. Nr. 269800 vom 5/10. 1912. [31/1. 1914].

Alfred Schaarschmidt, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß die o-Nitrile der Dianthrachinonylamine sowie der Dianthrachinonylthioäther, welche z. B. durch Erhitzen der o-Cyanhalogenanthrachinone mit Aminoanthrachinonen, bezw. Anthrachinonmercaptanen in hochsiedenden Lösungsmitteln bei Ggw. von säurebindenden Mitteln erhalten werden, bei der Behandlung mit kondensierenden Mitteln, wie z. B. konz. Schwefelsäure, glatt in die als Küpenfarbstoffe wichtigen Dianthrachinonylacridone-, bezw. -thioxanthone übergehen. Das *o-Nitril* des *Dianthrachinonimids*, aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* beim Erhitzen mit *1-Aminoanthrachinon* und Natriumacetat in Nitrobenzol bräunlichorange Nadeln, liefert beim Erwärmen mit H_2SO_4 ein Acridon, das Baumwolle aus violetter Küpe rotorange anfärbt. Das o-Nitril aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* und *2-Aminoanthrachinon* liefert ein Acridon das Baumwolle orangegelb färbt. Die Patentschrift enthält weitere Beispiele für die Kondensation der Dinitrile aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* und *1,5-*, *1,8-*, *1,4-Diaminoanthrachinon* zu den *Trianthrachinonyldiacridonen*, der Nitrile aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* u. *4-Amino-1-(N)-methylanthrapyridon*, oder *Aminobenzanthron* zu Acridonen, der Nitrile aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* u. *1-* oder *2-Thioanthrachinon* zu *Dianthrachinonthioxanthonen*, und des Nitrils aus *1-Cyan-2-bromanthrachinon* und *1,5-Dithioanthrachinon* zum *Trianthrachinonyldithioxanthon.*

Kl. 22b. Nr. 269801 vom 29/12. 1912. [31/1. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß heteronucleare Diaminoanthrachinone mit Benzochinon und seinen Halogenderivaten, insbesondere Chloranil, kondensiert werden. *1,8-Diaminoanthrachinon* liefert beim Erhitzen mit *Benzochinon* in Eg. einen Küpenfarbstoff, dunkelbraunes Pulver, unl. in W., SS., Alkalien, organischen Fll., swl. in h. Nitrobenzol, h. Anilin, l. in H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe, der Baumwolle in reinbraunen Tönen anfärbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *1,5-Diaminanthrachinon* u. Benzochinon und aus *2,6-Diaminoanthrachinon* und *Chloranil.*

Kl. 22b. Nr. 269802 vom 8/1. 1913. [31/1. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe.* Es wurde gefunden, daß durch Einw. von Cyaniden auf Aminoacridiniumfarbstoffe schwach gefärbte Verbb. entstehen. Durch Oxydation liefern diese Prodd. basische Farbstoffe die sich durch prächtige rote bis violette Nuancen und außerordentliche Ergiebigkeit vor den gelb färbenden Ausgangsmaterialien auszeichnen. *3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid* liefert in mit Soda neutralisierter wss. Lsg. mit Cyankalium u. bei darauffolgender Oxydation des Cyanids einen Farbstoff, messingglänzende, bräunliche Nadeln aus Wasser, l. in

Wasser, in H_2SO_4 mit citronengelber Farbe, der tannierte Baumwolle u. Seide in lebhaften roten Tönen anfärbt. Der aus *3,6-Tetramethyldiamino-10-methylacridiniumchlorid* auf gleiche Weise gewonnene Farbstoff bildet grüne Krystalle, ll. in A., Methylalkohol, in H_2SO_4 mit gelber Farbe, er färbt tannierte Baumwolle und Seide violett.

Kl. 22b. Nr. 269850 vom 21/9. 1912. [3/2. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acridonen und Thioxanthonen der Benzanthronreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu neuen wertvollen Prodd. gelangt, wenn man die Halogenbenzanthroncarbonsäuren, welche Halogen und Carboxylgruppe in benachbarter Stellung enthalten oder deren im Kern oder in der Carboxylgruppe substituierten Abkömmlinge mit aromatischen Amino- oder Mercaptoverbb. kondensiert u. die entstandenen Kondensationsprodd. entweder direkt oder nach intermediärer Darst. von Derivaten den zur B. von Acridonen, bezw. Thioxanthonen der Anthrachinonreihe geeigneten Kondensationen, die leicht u. glatt verlaufen, unterwirft. Das Kondensationsprod. aus *Chlorbenzanthroncarbonsäure* und *Sulfanilsäure*, braunrotes Pulver, l. in W., liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und darauffolgendem Erwärmen mit H_2SO_4 ein Acridonderivat, wl. in W.; die Lsg. in H_2SO_4 ist blutrot mit orangefarbener Fluorescenz; es färbt Wolle in saurem Bade orange. Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht ein Küpenfarbstoff, der Baumwolle blau färbt. Die *Chlorbenzanthroncarbonsäure* wird durch Erhitzen von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit H_2SO_4 u. Glycerin erhalten, sie krystallisiert aus Eg. in hellgelben Nadeln, wl. in A., Bzl., l. in Nitrobenzol und Eg., l. in H_2SO_4 mit gelbroter Farbe u. grüngelber Fluorescenz. Das Kondensationsprod. aus *Chlorbenzanthroncarbonsäure* u. *2-Naphthylamin-5-sulfosäure*, dunkelbraunes Pulver, l. in W., liefert ein Acridonderivat, l. in H_2SO_4 mit bläulichroter Farbe, das Wolle in saurem Bade gelbbraun färbt. Das Kondensationsprod. aus *Chlorbenzanthroncarbonsäure* und *3-Aminodiphenylketon-2'-carbonsäure*, braunrotes Pulver, liefert ein Acridonderivat, gelbbraunes Pulver, swl. in organischen Fll., das Baumwolle aus der Küpe orangegelb färbt. Das Kondensationsprod. aus *Chlorbenzanthroncarbonsäure* und *β-Mercaptoanthrachinon* liefert ein Thioxanthonderivat, unl. in organischen Fll., l. in H_2SO_4 mit gelbroter Farbe und orangefarbener Fluorescenz, das Baumwolle aus der Küpe gelb färbt.

Kl. 22b. Nr. 269894 vom 4/1. 1913. [3/2. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Pyridonfarbstoffen*, darin bestehend, daß man α-Pyridone mit sekundären oder tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart wasserentziehender Mittel kondensiert. *Methylchinolon* liefert beim Erwärmen mit *Dimethylanilin* und Phosphoroxychlorid einen Farbstoff, orange Nadeln aus A. + Ä., mit 1 Mol. Krystallalkohol, F. 214°, der Wolle und tannierte Baumwolle orangerot färbt. *N-Methylanthrapyridon* liefert beim Erhitzen mit *Dimethylanilin* und Phosphoroxychlorid einen Farbstoff, blaue Krystalle aus W., F. 227°, der Wolle und tannierte Baumwolle blau färbt. Die entstehenden Farbstoffe aus *4-Brom-1-N-methylanthrapyridon*, F. 237°, u. *N-p-Tolylanthrapyridon*, F. 267°, färben ebenfalls blau. Das Prod. aus *N-Methylanthrapyridon*, *Diphenylamin* und Phosphoroxychlorid, blaue Krystalle aus Chlf., unl. in W., färbt tannierte Baumwolle blau.

Kl. 22g. Nr. 269475 vom 16/5. 1913. [28/1. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268626; C. **1914**. I. 317.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Reinigung und Erneuerung von Fresken, Aquarellen, Stereochromien, mit Casein-*

farben oder in Tempera gemalten Bildern oder Photographien. Es werden organische Körper, z. B. Benzylalkohol, Benzoesäurebenzylester, Benzoesäureäthylester, Chlorhydrin, Glycerinacetat, ölsaures Äthyl, Phthalsäuredimethylester verwendet.

Kl. 22g. Nr. 270336 vom 1/5. 1913. [7/2. 1914].

Max Wolff, London, *Verfahren zur Herstellung von Druckerschwärze aus Torf.* Es werden von seinen wss. Bestandteilen durch Auspressen befreiter Torf oder ähnliche vegetabilische, verkohlte Stoffe, sowie durch trockene Destillation von Pflanzenstoffen gewonnene Kohle (sogenanntes vegetabilisches Schwarz) in eine aus Silicaten der Alkalien, vorzugsweise aus Natronsilicat, bereitete h. Lauge eingerührt u. darin bis zur Aufschließung der Torffasern o. dgl. gesotten, worauf nach Abseihung der Fl. das so gewonnene Pigment durch Zusatz von geeigneten Ölen (Leinöl, Harzöl u. dgl.) auf die gewünschte Konsistenz gebracht u. erforderlichenfalls auch vermahlen wird.

Kl. 22i. Nr. 270200 vom 29/1. 1913. [7/2. 1914].

Alexander Bernstein und **Arnold Bernstein**, Chemnitz, *Verfahren zur Herstellung von Caseinleimen.* Es wird Casein zuerst mit freier Harzsäure oder viel freie Harzsäure enthaltenden Harzen in h. W. unter Rühren behandelt, worauf die schleimige M. durch Zusatz von Alkali in den Zustand einer kolloidalen Lösung übergeführt wird.

Kl. 23b. Nr. 270074 vom 25/5. 1912. [5/2. 1914].

A. Burkhardt, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur möglichst vollkommenen Abscheidung der bei der Reinigung von Mineralölen und Teerölen mit Schwefelsäure entstehenden sogenannten Säureharze*, dadurch gekennzeichnet, daß man durch das auf üblichem Wege erhaltene Öl-Schwefelsäure-Reaktionsgemisch direkt oder nach erfolgter Trennung der ausgefällten Säureharze so lange einen indifferenten Gasstrom bei gewöhnlicher Temp. hindurchleitet, bis sämtliche Schwefligsäuregase ausgetrieben sind.

Kl. 26d. Nr. 269764 vom 4/6. 1912. [30/1. 1914].

Heinrich Frank, Ellerbek b. Kiel, und **Karl Kallenbach**, Gaarden b. Kiel, *Verfahren der Wiederbelebung verbrauchter Gasreinigungsmasse.* Die Masse wird an zwei räumlich voneinander getrennten Stellen mit Preßluft behandelt u. zwischen den beiden Stellen durch ein Schüttelsieb von gröberen Knollen befreit.

Kl. 29b. Nr. 269787 vom 16/12. 1908. [30/1. 1914].

Glanzfäden-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Kupfersalze für Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupfersulfatlsg. zunächst eine zur vollständigen Fällung des Kupferhydroxyds, $Cu(OH)_2$, ungenügende Menge Alkalihydroxyd und darauf Alkalibicarbonat zugesetzt wird.

Kl. 29b. Nr. 270051 vom 12/3. 1911. [6/2. 1914].

La Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet, Besançon, Doubs (Frankr.), *Verfahren zum raschen Verspinnbarmachen von rohen Cellulosexanthogenatlösungen.* Die überschüssige Base wird durch Umsetzen mit neutralen Salzen chemisch gebunden.

Kl. 30h. Nr. 269852 vom 26/10. 1912. [31/1. 1914].

Franz Michel, Luxemburg, *Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff, besonders für Bäder, aus Peroxyden oder Persalzen durch katalytische Zersetzung*, dadurch

gekennzeichnet, daß man Verbb. der Elemente der Chromgruppe, wie Molybdän, Wolfram, Uran, Chrom und Vanadin, in Kombination mit Jodverbb. auf die Persauerstoffverbb. einwirken läßt.

Kl. 30h. Nr. 270010 vom 5/3. 1913. [2/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254769; C. 1913. I. 361.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung wirksamer Impfstoffe aus Bakterien.* Es wurde gefunden, daß eine wesentlich schnellere Aufschließung der Bakterien eintritt, wenn man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten verd. SS. solche mit Zusatz von Kochsalz benutzt, z. B. eine 0,5—1%ige Milchsäure mit einem Zusatz von etwa 0,85% Kochsalz.

Kl. 40a. Nr. 269774 vom 26/7. 1912. [29/1. 1914].

Carl Paul Debuch, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Rösten von Pyriten zwecks Erzielung hoher Abröstung und Sulfatisation der Begleitmetalle, wie Kupfer, Zink und Blei*, dadurch gekennzeichnet, daß die Röstung für einen Teil der Materialien unterbrochen und zusammen mit dem in ein weiteres Stadium der Röstung getretenen Material beendet wird. Zweckmäßig wird zur Dämpfung der bei der Röstung entstehenden hohen Tempp. dem Pyrit während des Röstprozesses Material beigemengt, das an der Röstung nicht teilnimmt.

Kl. 40c. Nr. 269712 vom 19/11. 1912. [29/1. 1914.]

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen oder Alkalimetallegierungen durch schmelzflüssige Elektrolyse* von Alkalicarbonat unter Verwendung von Kohle als lösliches Anodenmaterial. Wenn man mit reiner Soda allein arbeitet, so entweicht bei der hierbei bedingten hohen Temp. (F. der Soda über 800°) das Natrium dampfförmig und muß durch Kondensation in fl., bezw. feste Form übergeführt werden. Man kann das Auftreten dampfförmigen Alkalis vermeiden und das Metall in fl. Form abscheiden, indem man durch Zusatz von Salzen den F. der Alkalicarbonate herabdrückt. Als solche Zusätze kommen vom technischen Standpunkte aus hauptsächlich Chlornatrium u. Chlorkalium in Betracht. So schmilzt z. B. ein Gemisch von 55% Natriumcarbonat und 45% Natriumchlorid bereits bei ungefähr 600°.

Kl. 42i. Nr. 269862 vom 23/2. 1913. [2/2. 1914].

Karl Bomhard, Charlottenburg, u. **Georg König**, Berlin-Südende, *Verfahren und Vorrichtung zum Messen der Dichte von Gasen.* Es wird ein Körper in dem Gase in Drehung oder sonstige Bewegung versetzt und das zu seiner Drehung erforderliche Drehmoment, bezw. die zu seiner sonstigen Bewegung erforderliche lebendige Kraft gemessen.

Kl. 53i. Nr. 269813 vom 23/3. 1913. [31/1. 1914].

Georg Frerichs, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Extraktes aus Tomaten.* Der Saft der Tomaten wird durch Hefe vergoren und dann in bekannter Weise eingedickt.

Kl. 78c. Nr. 269826 vom 29/10. 1912. [31/1. 1914].

Sprengstoff A.-G. Carbonit, Hamburg, *Herstellung von Sprengstoffen.* Das *Hexanitrosulfobenzid*, welches dargestellt wird durch Behandlung einer Suspension von Hexanitrodiphenylsulfid in Salpetersäure mit Oxydationsmitteln, die in Ggw. dieser Säure Sauerstoff abspalten, eignet sich außerordentlich gut als Sprengstoff. Er stellt feine gelbe Krystalle dar, welche nicht die Haut angreifen, nicht gelb

färben, keine Salze bilden und Metalle nicht angreifen. Hexanitrosulfobenzid ist in W., A. u. Bzl. wl.; Verpuffungstemperatur 250 bis 255°.

Kl. 80b. Nr. 269600 vom 13/10. 1912. [28/1. 1914].

Société de Produits céramiques de Massy, Paris, *Verfahren zur Erzielung ausschlagfreier, reinfarbiger Tonwaren unter Anwendung leichtlöslicher Schwermetallsalze.* Die leichtlöslichen, je nach der zu erzielenden Farbe gewählten Schwermetallsalze werden in dem Wasser, in dem die Tonmasse eingesumpft wird, aufgelöst.

Bibliographie.

Achalme, P., Electronique et Biologie. Edutes sur les actions catalytiques, les actions diastastiques et certaines transformations vitales de l'énergie; photobiogenèse; électrobiogenèse; function chlorophyllienne. Paris 1913. gr. in-8. XVI et 728 pg. Mark 15.

André, G., Chimie Agricole. Tome I: Chimie végétale. Paris 1913. 8. XII et 560 pg. av. 14 figures.

Becher, S., und **Demoll, R.**, Einführung in die mikroskopische Technik für Naturwissenschaftler u. Mediziner. Leipzig 1913. 8. VI u. 183 SS. mit 14 Figuren. Mark 2,50.

Bradbury, R. H., Inductive Chemistry. New York 1913. 8. 447 pg. with plates and figures. cloth. Mark 6.

Clifford, W. K., Der Sinn der exakten Wissenschaft, in gemeinverständlicher Form dargestellt. Deutsche Übersetzung nach der 4. englischen Auflage von **H. Kleinpeter.** Leipzig 1913. 8. IX u. 281 SS. mit 100 Figuren. Mark 6.

Donau, J., Arbeitsmethoden der Mikrochemie, mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichtsanalyse. Stuttgart 1913. gr. 8. 70 SS. mit 35 Figuren. Mark 2.

Harloff, W. H. T., and **Schmidt, H.**, Plantation White Sugar Manufacture. Translated from the 2. Dutch edition by **J. P. Ogilvie.** London 1913. 8. with figures. cloth. Mark 7,80.

Lommel, E. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 22. Auflage, neubearbeitet von **W. König.** Leipzig 1913. gr. 8. X und 652 SS. mit 1 farbigen Tafel und 439 Figuren. Mark 6,60.

Muspratt, Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewebe. Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie. Begründet von F. Stohmann und B. Kerl. 4. Auflage, herausgegeben von **H. Bunte.** (11 Bände.) Bd. 11. Lieferung 1—3. Braunschweig 1913. 4. S. 1—192. Jede Lieferung Mark 1,20.

Die Artikel „Wasser und Wasserstoff" werden einen besonderen Band bilden, den Band 11 (etwa 20 Lieferungen). — Bd. 1—8 (Äther bis Vanadium). 1886—1905. 15863 SS. mit 1 kolor. Spektraltafel und 4996 Figg. Mark 312. — Von Bd. 9 erschien bisher Lieferung 1—12, von Bd. 10 (mit dem Generalregister) Lieferung 1—13. — Ergänzungsbände in Vorbereitung.

Tillmans, J., Water Purification and Sewage Disposal. London 1913. 8. 160 pg. with figures. cloth. Mark 7,80.

Schluß der Redaktion: den 2. Februar 1914.