Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. Nr. 6. 12. August.

Apparate.

Otto Ruff und **Georg Lauschke**, *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen. IV. Über die Herstellung von Zirkongegenständen.* (III. Ruff, Wunsch, Ztschr. f. anorg. Ch. **85.** 292; vgl. auch Ztschr. f. anorg. Ch. **86.** 389; C. **1914.** I. 1160. 1787.) Es wird gezeigt, inwieweit die Vorgeschichte des *Zirkondioxyds* und das bei der Formgebung verwendete Verf. für die Beschaffenheit der aus Zirkondioxyd gebrannten Gegenstände von Bedeutung sind; denn deren Festigkeit, Schwindung u. Porigkeit werden nicht bloß durch die Brenntemp., sondern auch durch die Vorgeschichte des verwendeten Oxyds und die Art der Formgebung bestimmt. Ein plastisches, bei niedrigerer Temp. erzeugtes Zirkondioxyd veranlaßt eine stärkere Schwindung u. geringere Porigkeit, als ein weniger plastisches, bei höherer Temp. geglühtes. Das letztere liefert ohne Zugabe von Klebestoffen unbequem zu verarbeitende MM. und wird am besten von Hand verformt. Klebestoffe vergrößern die Porigkeit; das Formen von Hand gibt gleichmäßigere, dichtere und festere Scherben, als das Formen in der Schlag- oder Rohrpresse. Von den Klebestoffen wirken Mehl u. Rohrzucker ungünstiger als Stärke, u. Stärkekleister ungünstiger als trockene Stärke. — Das erste der verwendeten Oxyde, bezeichnet als ZrO_2 I, war ähnlich dem, von den in früheren Arbeiten gebrauchten, aus wss. Lsg. als hydratisches Oxyd gefällt u. bei 900—1000° geglüht worden; das zweite „ZrO_2 II" war ebenso gewonnen, aber bei etwa 1400° 10 Stunden lang geglüht worden und das dritte „ZrO_2 III roh" war mit dem „natürlichen Oxyd" der früheren Arbeiten identisch.

Je nach den Ansprüchen, die an die Tiegel gestellt werden, wird man verschiedene Oxyde brauchen können. Zirkondioxyd II liefert Tiegel von größerer Feuerbeständigkeit, Zirkondioxyd I liefert Tiegel mit geringerer Porigkeit. Bis etwa 1900° gut brauchbare Tiegel kann man auch aus rohem Zirkondioxyd bekommen; bei höherer Temp. sind derartige Tiegel aber nicht mehr verwertbar, da sie erweichen, blasig werden und aus ihnen die Kieselsäure verdampft. Für die Formgebung der weniger plastischen Oxyde ist es von Vorteil, wenn den Oxyden vor der Verarbeitung 1% trockener Stärke zugesetzt wird; der Stärkezusatz erhöht aber die Porigkeit des Scherbens. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87.** 198—208. 26/5. [31/3.] Anorg. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) Bloch.

Robert Reindel, *Segerkegel und Pyrometer.* Entgegnung auf den Artikel von Rieke und Betonung des Wertes der Segerkegel (vgl. Sprechsaal **47.** 322; C. **1914.** I. 2129). (Sprechsaal **47.** 375—76. 28/5. Selb i. Bayern.) Bloch.

G. A. Stokes, *Ein einfacher Apparat zum Ausziehen von Fett.* Die Substanz befindet sich in einer Hülse aus fettfreiem Papier, die mit einem Draht umwickelt ist. Das andere Ende des Drahtes wird durch den Kork, der das Kölbchen mit der Extraktionsfl. mit dem Rückflußkühler verbindet, geführt. Zu Beginn der

Extraktion taucht man die Hülse in die Extraktionsfl. ein; beim Beginne des Siedens zieht man sie über deren Oberfläche, so daß die Substanz in der Hülse immer mit den h. Dämpfen in Berührung kommt. Der App. von KALUSKY (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 623; C. **1913**. I. 89) gestattet nicht das Heben und Senken der Hülse. (The Analyst **39**. 295—96. Juli. [6/5.*].) RÜHLE.

Alcan Hirsch, *Elektrische Öfen zur Stahlerhitzung.* Eine eingehende Besprechung der verschiedenen *Widerstandsöfen* nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 533—41. Juli. [25/5.] New York. 50 East 41. Street.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Radioatome: ihre Atomgewichte und Valenzen.* (Vgl. Chem. News **109**. 143; C. **1914**. I. 1799.) Nach früheren Ausführungen des Vfs. bestehen die *Radioelemente* wahrscheinlich aus „assoziierten" Atomen, die in bezug auf das At.-Gew. verschieden sind. Man kann annehmen, daß beispielsweise bei der Abzweigung der Thoriumreihe beim *Thorium C* eine tatsächliche Trennung der vorher vergesellschafteten Atome stattfindet, und daß die entsprechenden Endprodd. aus den nunmehr getrennten Atomen mit ganzzahligen At.-Geww. bestehen. Da die Prodd. Th D und Th C_2 zueinander im Verhältnis 0,35 : 0,65 stehen, müßte das *Thorium* ein Gemisch von $Th^{II}_{235,5}$ und $Th^{I}_{231,9}$ sein, im Mittel also ein At.-Gew. 232,428 haben, was mit dem jetzt angenommenen Wert 232,42 gut übereinstimmt. Ähnliche Überlegungen werden auf die übrigen Radioelemente angewendet; insbesondere wird die Frage nach der Verschiedenheit der als Endprodd. radioaktiver Umwandlungen resultierenden *Bleie* und der Zus. des gewöhnlichen Bleies erörtert. (Chem. News **109**. 241—42. 22/5. [15/4.].) BUGGE.

H. E. Armstrong und **E. E. Walker**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXIX. Die Verschiebung des Gleichgewichtes in Lösungen durch „starke" und „schwache" störende Agenzien.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London **90**. Serie A. 101; C. **1914**. I. 1989.) Es hatte sich in einer früheren Unters. (Proc. Royal Soc. London **88**. Serie A. 246; C. **1913**. I. 1803) herausgestellt, daß das optische *Drehungsvermögen der Fructose* in wss. Lsg. von aufgelösten Salzen und Nichtelektrolyten beeinflußt wird. Diese Verschiebung des Gleichgewichtes der beiden isodynamischen Formen der Fructose wird an einer größeren Anzahl von aufgelösten Stoffen weiter verfolgt. Es ergibt sich, daß die Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester, Nitrile, Amide die Drehung vermehren, während die Zuckerarten, Phenole, Harnstoff und einige Harnstoffderivate, ferner die untersuchten anorganischen Salze die Drehung vermindern. Isomere Verbb. beeinflussen die Drehung in gleich starker Weise. Eine Anhäufung von Sauerstoff in den Verbb. macht die Drehung positiver, und Stickstoff scheint in gleicher Weise zu wirken. Zur Erklärung der verschiedenen Wrkg. der gel. Stoffe wird angenommen, daß die beiden Formen der Fructose verschieden stark hydratisiert sind, und daß sie durch die gel. Stoffe auch verschieden stark dehydratisiert werden. (Proc. Royal Soc. London **90**. Serie A. 375—93. 1/7. [7/5.—28/5.*].) MEYER.

E. N. da C. Andrade, *Das Fließen von Metallen unter dem Einfluß großer konstanter Kräfte.* Es sollte geprüft werden, ob die früher beim Blei empirisch gefundenen Gesetze (Proc. Royal Soc. London **84**. Serie A. 1—12; C. **1910**. II. 850; Physikal. Ztschr. **11**. 709; C. **1910**. II. 1112) auch für andere Metalle gelten.

Auch hier gilt die Gleichung $l = l_0 (1 + \beta t^{1/2}) e^{k \cdot t}$, wo l die Länge des Drahtes nach Belastung während einer Zeit t, und β und k Konstanten sind. Die Formel gilt auch für destilliertes Quecksilber im festen Zustande. (Proc. Royal Soc. London 90. Serie A. 329—42. 1/7. [5/2.—7/5.*].) MEYER.

D. Reichinstein, *Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. III.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **19.** 672. 914; C. **1913.** II. 1276; **1914.** I. 443.) Die *anodische Passivität der Metalle* besteht nicht in einer gewöhnlichen Reaktionsträgheit; kennzeichnend ist vielmehr die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Vermehrung der Konzentration eines der Reaktionsteilnehmer abnimmt. Ähnliche Erscheinungen liegen auch bei vielen rein chemischen Reaktionen vor; so nimmt z. B. das Leuchten des P mit wachsender O-Konz. nach Durchlaufen eines Maximums ab. Zur Erklärung hatte der Vf. früher angenommen, daß in einem konstanten Elektrodenvolumen eine Verdrängung des einen Reaktionsteilnehmers (z. B. des Metalls) durch den anderen (O_2) eintritt. Diese Hypothese wird durch weitere Verss. über die *Auflösung* von *Nickel* in H_2O_2-*haltiger* H_2SO_4 gestützt. Diese Rk. läßt sich durch folgendes Schema darstellen: a) Adsorption von H_2O_2, b) $H_2O_2 = H_2O + O$, c) $2O = O_2$, d) $Ni + O + 2H^{\cdot} = Ni^{\cdot\cdot} + H_2O$. Die Rkk. b, c, d verlaufen langsam; die Passivierung wird durch Anhäufung von O_2, der als Ballast wirkt, im Elektrodenvolumen hervorgerufen. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 406—17. 1/7. [16/5.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

S. Smith, *Anfangsstadien der Ionisation durch Stoß.* Wenn sich negative *Ionen*, die durch die Einw. von ultraviolettem Licht in Freiheit gesetzt werden, unter dem Einfluß eines gleichförmigen elektrischen Feldes von der Ausgangselektrode fortbewegen, findet eine Streuung des Elektronenbündels statt, deren Betrag von dem Verhältnis Z/k abhängt (Z = angewandte elektrische Kraft, k = Verhältnis des Partialdruckes der Ionen zu dem einer gleichen Anzahl von Molekülen des umgebenden Gases). Wird Z/p (p = Druck des Gases) groß genug, so erzeugen die negativen Ionen in dem Gas durch Stoß Ionen. Bei geeigneter Versuchsanordnung lassen sich, wie Vf. zeigt, die ersten Anzeichen für die B. von Ionen durch Stoß für kleine Werte von Z/p entdecken. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] **27.** 963—76. Juni. Oxford. Exeter Coll.) BUGGE.

W. Schottky, *Über Raumladungswirkungen bei Strömen positiver Ionen im hohen Vakuum.* (Vgl. S. 4 und 289.) Die für den Stromübergang zwischen einem Glühdraht und einem koaxialen Zylinder früher entwickelte Formel wird für positive Ionen bei Stromstärken von etwa 10^{-6} Amp. pro cm eines Glühdrahts aus unpräparierter Kohle bestätigt. Dabei ergibt sich das At.-Gew. der positiven Ionen > 17 bei einwertiger, > 34 bei zweiwertiger Ladung. (Physikal. Ztschr. **15.** 656 bis 657. 1/7. [16/5.] Steglitz.) BYK.

R. D. Kleeman, *Der Zerfall eines Ionenhaufens in einem Gas unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **17.** 263; C. **1913.** II. 1541.) Vf. weist experimentell nach, daß negative *Ionenhaufen* („ion clusters") in einem Gas durch Bombardement mit neutralen Molekülen allmählich zum Zerfall in freie Ionen gebracht werden. Die durchschnittliche Lebensdauer eines negativen Ionenhaufens in *Luft*, die nicht besonders getrocknet ist, betrug z. B. bei Atmosphärendruck $4{,}2 \times 10^{-7}$ Sek.; die entsprechende Lebensdauer in *Kohlendioxyd* war von derselben Größenordnung. Ein elektrisches Feld von geeigneter Stärke ist imstande, den Zerfall von Ionenhaufen zu beschleunigen. Diese Erscheinung ist nicht etwa

auf die Neubildung von Ionen durch den Stoß positiver Ionen zurückzuführen. An Hand von Kurvenmaterial wird der Effekt eingehend diskutiert, insbesondere in Hinsicht auf die „mittlere freie Weglänge des Zerfalles". (Philos. Magazine [6] **27**. 917—42. Juni. [20/1.] Cambridge.) BUGGE.

E. Wedekind, *Magnetochemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. Oktober 1911 bis 1. April 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 287—99. 1/6. Straßburg.) BLOCH.

Paul Pascal, *Die diamagnetischen Eigenschaften der einem periodischen Gesetz folgenden Elemente.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 37; C. **1914**. I. 854.) Für jedes Element läßt sich ein atomistischer Magnetisierungskoeffizient χ_A bestimmen, welcher in den einfach gebauten Verbb. des Elements konstant bleibt u. häufig sogar identisch ist mit demjenigen Wert, welchen ein direktes Studium des Elements liefert. In der folgenden Tabelle sind die Elemente, bei welchen eine Übereinstimmung des natürlichen Diamagnetismus und desjenigen der Verbb. festgestellt worden ist, kursiv gedruckt:

	$-10^{-6}\cdot\chi_A$		$-10^{-6}\cdot\chi_A$		$-10^{-6}\cdot\chi_A$		$-10^{-6}\cdot\chi_A$
H . .	2,93	Al . .	ca. 13,2	As . .	ca. 43	*Te* . .	37,5
Li . .	4,20	Si . .	20,0	Se . .	23,1	*J* . .	44,6
Be . .	8,55	*P* . .	26,3	Br . .	30,5	Cs . .	41,0
B . .	7,30	*S* . .	15,0	Rb . .	27,2	Ba . .	38,2
C . .	6,00	*Cl* . .	20,1	Sr . .	24,5	*Au* . .	45,8
N . .	5,57	K . .	18,5	Ag . .	31,0	*Hg''* .	33,4
O . .	4,61	Ca . .	15,9	Cd . .	20,0	*Tl* . .	40,3
F . .	5,95	Cu' . .	ca. 18	In . .	15	Pb . .	45,8
Na . .	9,2	Zn . .	13,5	*Sn''''* .	30,3	*Bi* . .	192
Mg . .	10,1	*Ga* . .	16,8	*Sb'''* .	74,0		

Trägt man die At.-Geww. als Abszissen, die Logarithmen von χ_A als Ordinate ein, so erhält man eine Reihe regelmäßiger, gebrochener Linien, welche periodisch wiederkehren und ein völlig gleiches Aussehen besitzen, wenn man von einigen Elementen mit kleinem At.-Gew. ($<$20) absieht, die stets eine Gruppe für sich bilden.

Die homologen Punkte auf diesen gebrochenen Linien (Fig. im Original) korrespondieren genau mit den homologen Elementen einer und derselben natürlichen Familie, auch bilden alle analogen Punkte gerade Linien. — Die magnetischen Elemente sind vorläufig bei Seite gelassen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1895—97. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Zahn, *Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte. Berichtigung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14**. 926; C. **1913**. II. 1643.) Eine der in der früheren Arbeit vom Vf. abgeleiteten Formeln ist unrichtig, weshalb auch die aus dieser gezogenen Schlüsse entfallen. (Physikal. Ztschr. **15**. 663—65. 1/7. [27/5.].) BYK.

Jacques Duclaux, *Der Mechanismus der Lichtstrahlung und das Entropiequantum.* Die Änderungen der Energie eines Systems sind nicht kontinuierlich, sondern erfolgen sprungweise. Dies geht aus der PLANCK-EINSTEINschen Quantentheorie hervor und aus einer Ableitung, die sich auf das PICTET-TROUTONsche Gesetz stützt (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 142; C. **1913**. I. 764). Im ersten Falle ändert sich die Energie eines strahlenden Systems um Elemente von der

Größe $h\nu$, wo h das Wirkungsquantum und ν die Frequenz der betrachteten Strahlung ist. Im zweiten Falle ist das Energiequantum gleich dem Prod. aus dem Entropieelemente, das ebenfalls eine universelle Größe ist, und der absoluten Temp. Es wird gezeigt, daß die numerischen Werte dieser beiden Energieelemente unter allen Umständen identisch sind. Es folgt ferner aus dem Vergleich der beiden Ableitungen, daß die Ursache der Strahlung in der Betätigung der Bindungen zwischen den Atomen zu suchen ist. Die Schlüsse, die aus dieser Annahme gezogen werden, müssen im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1879—82. [22/6.*].) MEYER.

G. H. Livens, *Über eine Theorie der optischen Drehungsaktivität.* Vf. baut die schon früher (vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 535; C. **1913**. II. 1545) entwickelten Anschauungen zu einer Theorie des *optischen Drehungsvermögens isotroper Medien* aus. Eine auszugsweise Wiedergabe dieser Theorie, welcher im wesentlichen die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der gewöhnlichen Dispersion und Absorption im Medium zugrunde liegt, ist im Referat nicht möglich. (Philos. Magazine [6] **27**. 994—1009. Juni. [4/2. und 22/4.]; Physikal. Ztschr. **15**. 667—68. 1/7. [27/4.] Sheffield. Univ.) BUGGE.

J. Stark und G. Wendt, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1914**. 63—70. [20/12.* 1913.]. — C. **1914**. I. 1732.) SACKUR.

H. Wilsar, *Beobachtungen über die Abhängigkeit des Starkeffektes von der Spannung, Feldrichtung und Wellenlänge.* In Fortführung der Verss. von STARK und seinen Mitarbeitern (vgl. vorsteh. Ref.) wurden folgende Ergebnisse erhalten: Für *Wasserstoffserienlinien* wurde die von STARK gefundene lineare Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke im Intervall von 12000—63000 Volt/cm bestätigt. Der bei beschleunigendem Felde konstatierte Intensitätsunterschied der P-Komponenten kehrt sich bei verzögerndem Felde um. Die Trennung der P-Komponenten der einzelnen Linien ist um so stärker, je kürzer die Wellenlänge ist, und zwar umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1914**. 85—94. [21/2.*] Göttingen. Physik. Inst. der Univ. Abteil. f. Experimentalphysik.) SACKUR.

E. Oettinger, *Optik des gesamten Spektrums.* Bericht über Fortschritte vom 1. August bis 31. Dezember 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 273—86. 1/6.) BLOCH.

J. Laub, *Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. III.* (Vgl. S. 292.) Die Erscheinnngen deuten auf eine sehr regelmäßig geordnete Lagerung der Moleküle an den Rändern hin, für deren Entstehung Vf. drei verschiedene Möglichkeiten diskutiert. (Physikal. Ztschr. **15**. 665 bis 667. 1/7. [19/4.] Buenos Aires. Departemento de Fisica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

W. Nernst, *Über die Anwendung des neuen Wärmesatzes auf Gase.* Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Quantentheorie auch auf die Translationsenergie der Gase anzuwenden ist, und daß auch die spez. Wärme der Gase am absol. Nullpunkt verschwindet. Nimmt man ferner an, daß die Entartung bei um so höheren Tempp. beginnt, je dichter das Gas ist, so läßt sich zeigen, daß die idealen Gase am absolutem Nullpunkt der Temp. einen Druck besitzen müssen. Dann wird es

überaus wahrscheinlich, daß auch das neue Wärmetheorem für Gase anwendbar ist. Würde man das Gesetz der Entartung der Gase kennen, so könnte man die Dampfdruckkonstante berechnen. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 357—60. 15/6. [21/5.*] La Plata. Physik. Inst. d. Univ. Vorgelesen auf d. Hauptversamml. d. Deutschen Bunsengesellschaft Leipzig.) SACKUR.

P. Sabatier, *Über die Katalyse.* Vf. bespricht in einem Vortrage vor dem „KINGS College" der Univ. London den Begriff, die Allgemeinheit, den Verlauf der Katalyse, die verschiedenen Arten der Katalyse und der Katalysatoren, die Rolle der M. des Katalysators und speziell die Katalysen durch Metalle. Bemerkt sei, daß nach neueren Unterss., welche Vf. in Gemeinschaft mit ESPIL vorgenommen hat, die Ggw. einer Spur von Halogen oder S im H keineswegs die *Aktivität des Ni* augenblicklich vernichtet, wie früher angenommen worden ist. Die Inaktivierung des Ni geht vielmehr ziemlich langsam vor sich. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 185—93. 21/6.) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

K. W. Meißner, *Sauerstoff in der Sonne.* (Vgl. C. RUNGE und F. PASCHEN, Physikal. Ztschr. **14**. 1267; C. **1914**. I. 221.) Vf. wiederholt die Messungen von RUNGE und PASCHEN unter Anwendung größerer Dispersion. Außer den von diesen als O_2-Linien nachgewiesenen Linien 7772, 7774, 7775 Å.-E. des Fe-Bogens findet Vf. hier auch die O_2-Linie 8446, deren Struktur die eines Dupletts ist. Daß dieses im Sonnenspektrum vorkommende Duplett nicht etwa eine atmosphärische Linie ist, geht daraus hervor, daß entsprechend dem DOPPLERschen Prinzip eine Verschiebung desselben eintritt, je nachdem das Licht vom West- oder Ostrande der Sonne herrührt. Benutzt man *Schwefelkies* als Anode, einen gewöhnlichen Fe-Stab als Kathode, so erhält man ein Triplett, das einer Nebenserie des S angehört. (Physikal. Ztschr. **15**. 668—70. 1/7. [Mai.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Albin Kurtenacker, *Kinetik der Jodat-Nitritreaktion.* Zum Studium der Rk. zwischen *Jodsäure* und *salpetriger Säure* dienten Lsgg. von KJO_3 und KNO_2, die mit H_2SO_4 angesäuert wurden. Die Konzentrationsverhältnisse wurden so gewählt, daß sowohl Nitrit, wie S. stets in großem Überschuß gegenüber dem Jodat vorhanden waren; die maximal anwendbare Menge KJO_3 war dadurch bestimmt, daß während der Rk. die Ausscheidung von festem J vermieden werden mußte. — Bezüglich der Versuchsanordnung mußte besonders auf die leichte Zersetzlichkeit der freien salpetrigen S. und die dadurch bedingte Abnahme ihres Wirkungswertes Rücksicht genommen werden; die Abnahme ist am raschesten u. unregelmäßigsten sofort nach Herst. der Lsg., die weitere Zers. erfolgt ziemlich gleichmäßig u. läßt sich leicht zeitlich verfolgen; es wurde deshalb nach Freisetzung der HNO_2 bis zur Einleitung der Rk. durch Jodatzusatz regelmäßig $^1/_2$ Stde. verstreichen lassen. Die Temp. betrug stets 21,0°. — Die Kontrolle des Reaktionsverlaufes geschah durch Best. des jeweiligen Jodatgehaltes von Proben auf jodometrischem Weg; hierbei war auf die gleichzeitige Ggw. von Nitrit, Jod und Hypojodit Rücksicht zu nehmen. Folgendes Verf. bewährte sich: Die Probe wird mit überschüssiger Harnstofflsg. bis zur Verflüchtigung des J gekocht; durch den Zusatz der Harnstofflsg. wird die Rk. zwischen Jodat und Nitrit sofort infolge Zers. der HNO_2 zum Stillstand gebracht; ebenso wird die unterjodige S. unter Entw. von N reduziert. Nach Enfernung des J wird abgekühlt, mit Jodkaliumlsg. versetzt u. das ausgeschiedene J mit $^1/_{100}$-n. Natriumthiosulfatlsg. titriert.

Die Hauptergebnisse der Unters. sind folgende: Die Reduktion der Jodsäure durch salpetrige S., deren Gesamtverlauf der Gleichung:

$$2JO_3' + 5NO_2' + 2H^{\cdot} = J_2 + 5NO_3' + H_2O$$

entspricht, geht in folgenden 2 Stufen vor sich:

$$JO_3' + 2NO_2' = JO' + 2NO_3' \qquad (A)$$
$$2JO' + NO_2' + 2H^{\cdot} = J_2 + NO_3' + H_2O. \qquad III.$$

Die Kinetik der Rk. A wurde untersucht; letztere stellt ein typisches Beispiel einer durch ein Reaktionsprod. katalytisch beschleunigten Rk. dar. Die Kinetik der Rk. III. konnte aus Mangel an geeigneten analytischen Methoden nicht untersucht werden; es konnte jedoch sichergestellt werden, daß ihre Geschwindigkeit stets bedeutend kleiner ist als die der ersten Rk. — Die Geschwindigkeit der Rk. A wurde unter wechselnden Versuchsbedingungen gemessen. Die unter Abänderung der Konzentration der reagierenden Stoffe ausgeführten Verss. ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Jodat-, der Nitrit- und der Wasserstoffionenkonzentration ist. Das die Rk. katalytisch beschleunigende Reaktionsprod. ist, wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, die unterjodige S.; Nitrationen bewirken schwache Verzögerung der Rk. — Unter Vernachlässigung der durch Rk. III. bedingten Zers. der unterjodigen S. wurde eine Geschwindigkeitsgleichung empirisch aufgefunden, die die Versuchsergebnisse ziemlich befriedigend darstellt; hierbei mußte die Frage offen gelassen werden, ob die katalytische Wrkg. der HJO durch die undissoziierte Verb. oder durch das Ion JO′ verursacht wird. Unter der letzteren Annahme hat die Gleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2[JO'])[H^{\cdot}][JO_3'][NO_2'].$$

Die Ergebnisse der kinetischen Unters. der Rk. A zwingen zu der Annahme, daß die Reduktion des Jodats zu Hypojodit stufenweise erfolgt, indem sich vorübergehend jodige S. bildet nach:

$$JO_3' + NO_2' = JO_2' + NO_3' \qquad I.$$
$$JO_2' + NO_2' = JO' + NO_3'. \qquad II.$$

Die geschwindigkeitsbestimmende Rk. ist Rk. I., die Rk. II. verläuft unmeßbar rasch. — Chlor- und Bromionen wirken auf die Jodat-Nitritrk. sehr stark katalytisch beschleunigend, und zwar Bromionen ungefähr 20-mal stärker als Chlorionen. Die katalytische Wrkg. ist nur in einem beschränkten Konzentrationsgebiet der Halogenionenkonzentration proportional; in Ggw. größerer Mengen von Halogenionen kommt es zwischen diesen und der primär gebildeten unterjodigen S. zur Einstellung eines Gleichgewichtes: $HJO + HCl(Br) \rightleftharpoons JCl(Br) + H_2O$. Da die gebildeten Jodhalogenverbb. katalytisch unwirksam sind, wird die Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr verringert, je mehr das Gleichgewicht von links nach rechts verschoben wird. (Monatshefte f. Chemie **35**. 407—61. 8/5. 1914. [18/12.* 1913.] Brünn. Lab. f. anorg., physikal. u. analyt. Chem. d. Deutschen Techn. Hochschule.) HÖHN.

John Eggert, *Über die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallsalzlösungen.* Um die Reaktionsgeschwindigkeit reduzierbarer oder oxydierbarer Metallsalzlsgg. mit H_2 oder O_2 zu studieren, wurde folgendes Verf. angewendet. Das die Lsg. (z. B. eine Ferro- oder Ferrisalzlsg.) enthaltende Gefäß wurde mit einer Gasbürette verbunden und mittels eines als Katalysator dienenden geeigneten platinierten Rührers elektromagnetisch gerührt. Der Rührer

tauchte hierbei abwechselnd in die Gas- und Flüssigkeitsphase. Die Absorptionsgeschwindigkeit erwies sich der Oberfläche des Pt und seiner Aufenthaltszeit im Gasraum proportional; demnach ist für die Geschwindigkeit des Vorganges maßgebend die Geschwindigkeit, mit der das nicht gelöste Gas vom Pt okkludiert wird. Unter gleichen Bedingungen ist dann die Absorptionsgeschwindigkeit von H_2 konstant und von der Natur u. Konzentration des gelösten Metallsalzes innerhalb gewisser Grenzen unabhängig (*Eisen-*, *Titan-*, *Uran-*, *Molybdän-*, *Vanadinsalze*). Gegen Ende der Rk. nimmt die Geschwindigkeit allerdings ab, anscheinend nach einem Exponentialgesetz; in diesem Falle macht sich auch ein spez. Einfluß des Metallsalzes bemerkbar. In konz. Lsgg. übt auch die Viscosität der Lsg. einen spezifischen Einfluß aus.

Ähnliche Verhältnisse wie bei der Reduktion liegen auch bei der Autoxydation vor, doch treten hier die Materialeinflüsse stärker hervor. In alkal. Lsgg., die durch den Zusatz von Tartrat homogen gehalten werden, steigt die Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich in der Reihenfolge V^{III}, Mo^{III}, Co^{II}, Sn^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 370—81. 15/6. [1/5.] Berlin. Physik. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

R. W. Wood und **G. Ribaud**, *Die Magnetooptik des Joddampfes.* (Vgl. WOOD, SPEAS, Philos. Magazine [6] **27**. 531; C. **1914**. I. 1732.) (Vgl. folgende Referate.) Die *magnetische Drehung der Polarisationsebene* in der Nähe der Absorptionsbanden ist entweder anormal, indem sich das Vorzeichen beim Überschreiten der Bande ändert, oder das Vorzeichen ist auf beiden Seiten der Absorptionsbande das gleiche (wie bei den D-Linien des Natriums und den *Jodlinien*). Drehungen vom letzteren Typus lassen sich durch die Zerlegung der Linien durch ein Magnetfeld in ein Zeemanduplett erklären. Es ist daher wahrscheinlich, daß beim Jod ein geringer Zeemaneffekt auftritt; aber es ist zweifelhaft, ob seine Entdeckung möglich sein wird, da er von der Größenordnung der Breite der Linien oder noch kleiner ist. Vff. teilen verbesserte Methoden zur Unters. der magnetischen Drehung des *Natriumdampfes* mit, die bessere Resultate ergeben werden, da das Drehungsvermögen dieses Dampfes im Rot und Orange etwa 10 mal so groß ist wie das des Jods. (Philos. Magazine [6] **27**. 1009—18. Juni. Paris. École. Norm. Sup.) BUGGE.

R. W. Wood und **L. Dunoyer**, *Die getrennte Erregung der Emissionszentren der D-Linien des Natriums.* (Vgl. vorst. und folg. Ref.) Im wesentlichen schon S. 297 referiert. (Philos. Magazine [6] **27**. 1018—25. Juni. Sorbonne. Lab. BOUTY.) BUGGE.

L. Dunoyer und **R. W. Wood**, *Photometrische Untersuchung der Oberflächenresonanz von Natriumdampf.* (Vgl. vorsteh. Referate.) Vff. untersuchen das Zerstreuunggsvermögen sehr verd. *Natrium*dampfes für monochromatisches Licht und vergleichen es mit dem einer weißen, matten Oberfläche von Magnesiumoxyd. Über die wahrscheinliche Breite der Resonanzlinien vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1068 u. 1265; C. **1914**. 2032 u. 2140. (Philos. Magazine [**27**. 1025—35. Juni. Paris. Sorbonne. Lab. BOUTY.) BUGGE.

Roland Edgar Slade, *Studien über Ammoniumlösungen. Eine Berichtigung.* In der früheren Mitteilung (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1974; C. **1912**. I. 393) ist in der Gleichung für e der Wert $e_0 = -0{,}486$ durch ein Versehen um 0,170 zu groß angegeben; bezieht man ferner nach AUERBACH (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 13; C. **1912**. I. 543) die Potentialdifferenz auf die H-Elektrode bei der Versuchstemp., so erhält man für 25°: $e = -0{,}654 - 0{,}059 \log \{p_{NH_3} \cdot p^{1/2}_{H_2} / [NH_4^+]\}$ und hieraus

$e = -0{,}551$ Volt für $p_{H_2} = 1$ und $[NH_4^{\cdot}] = 1$; betrachtet man die Elektrode als H-Elektrode, so wird $e = -0{,}550$ Volt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1351—53. Mai. London, Gover St. Univ. College.) FRANZ.

Charles Edward Roberts, *Die Legierungen von Aluminium und Silicium.* Die Aufnahme des thermischen Diagramms der *Al-Si-Legierungen* führt zu dem schon von FRAENKEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 154; C. **1908**. II. 143) erhaltenen Resultat. Daß keine Verb. der beiden Elemente entsteht, wird auch durch das Ausbleiben einer SiH_4-Entw. bei Einw. von SS. auf die Legierungen und durch das Ergebnis der mkr. Unters. der Struktur der Legierungen bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1383—86. Mai. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Johannes Wolf, *Zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus den Elementen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 159; C. **1913**. II. 1649.) Es wurde das *Verhalten des Aluminiumnitrids bei hohen Tempp.* bei Unter-, Atmosphären- und Überdruck beobachtet und die Möglichkeit erwiesen, direkt aus den Elementen ein nahezu chemisch reines Nitrid darzustellen. Aluminiumnitrid sublimiert nicht unzers., sondern dissoziiert nahe bei 1850° und Atmosphärendruck in Stickstoff. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß Aluminiumnitrid zwischen seiner Entstehungs- und Dissoziationstemp. nur in krystalliner Modifikation existiert. Der *Schmelzpunkt des Aluminiumnitrids* liegt nahe bei 2150—2200°. — Zu den Verss. wurde der früher beschriebene elektrische Vakuumofen (vgl. WOLF, MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 1; C. **1914**. I. 597) benutzt. In diesem wurde auf ein Aluminiumnitrid mit 31,6% N-Gehalt, welches nach dem früher angegebenen Verf. hergestellt worden war, bei höherer Temp. N einwirken gelassen. Erhalten wurde ein Nitrid von 98,9%. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 120—28. 26/5. [8/4.] Inst. f. Elektrochemie u. physik. Chemie Techn. Hochschule Dresden.) BLOCH.

O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, *Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Urans X.* Es wird das magnetische β-Strahlenspektrum des U X (Uran X_1 + Uran X_2) aufgenommen und die Geschwindigkeit der β-Strahlengruppen bestimmt. (Physikal. Ztschr. **15**. 649—50. 1/7. [27/5.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.; Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) BYK.

Frederick Soddy und Henry Hyman, *Das Atomgewicht des Bleies aus Thorit von Ceylon.* Die Analyse von *Thorit* von Ceylon ergab: 61,95% ThO_2, 11,91% SiO_2, 5,18% Fe_2O_3, 4,99% Ce_2O_3, 3,92% ZrO_2, 0,66% P_2O_5, 0,80% Al_2O_3, 0,85% U_3O_8, 0,40% CaO, 0,39% PbO, 7,06% H_2O und 1,80% unl. Rückstand; nach der Menge des Radiums im Mineral müßten 1,9% U_3O_8 vorhanden sein. Da das Verhältnis von Uran zu Thor nicht größer als 0,03 ist, so müßte das *Blei*, falls es vollständig radioaktiven Ursprungs wäre, ungefähr das At.-Gew. 208,2 (Chem. News **107**. 97; C. **1913**. I. 1379) haben. Durch vergleichende Titration von gewöhnlichem $PbCl_2$ und von $PbCl_2$ aus dem Thorit nach dem Verf. von BAXTER und WILSON konnte nun ein Unterschied von passender Größenordnung in der erwarteten Richtung (207,1 : 208,4) festgestellt werden. Spektrographisch ließ sich feststellen, daß von den Pb-Linien die Linie 4760,1 beim Pb aus Thorit viel schwächer als bei gewöhnlichem Pb und oft sogar unsichtbar ist. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1402—8. Mai. Glasgow. Univ. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Raphael Ed. Liesegang, *Silberchromatringe und -spiralen.* Soll in einer Alkalibichromat enthaltenden Gelatinegallerte durch eindiffundierendes Silbernitrat das Silberchromat rhythmisch gefällt werden, so ist neben einem gewissen Gelatose-

gehalt auch eine geringe Menge S. in der Gallerte notwendig. Schlechtere Sorten von Handelsgelatine enthalten beides in annähernd richtigem Verhältnis. Nach einer Reinigung der Gelatine durch Auswaschen muß man S., und bei „härteren" Gelatinesorten auch Gelatose zusetzen. Als sichere Unterlage für Vergleichsarbeiten werden zwei Rezepte, ein chromatarmes u. ein chromatreiches angegeben:

	I	II
10%ig. Gelatinelsg.	50 ccm	50 ccm
10%ig. Gelatoselsg.	20 „	—
Wasser	30 „	50 „
10%ig. Ammoniumbichromatlsg.	3 Tropfen	14 Tropfen
5%ig. Citronensäurelsg.	5 „	11 „

Durch Vermehrung des H-Ionengehaltes kann man auch in chromatreicheren Gallerten große Abstände der Ringe veranlassen. Ursache dafür ist die erhöhte Löslichkeit des Silberchromats. Zufällige kleine Störungen bewirken zuweilen die Ausbildung von Spiralen statt der konzentrischen Ringe. Beobachtungen während der Entstehung derselben zeigen, daß oft im voraus Teilstücke des Liniensystems angelegt werden, die sich erst später mit dem Ende der zusammenhängenden Spirale verbinden. Dies beseitigt das Bedenken, daß man hier nicht mit rhythmischen Fällungen rechnen dürfe. Die OSTWALDsche Übersättigungstheorie kann also auch auf die Spiralen angewendet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **88.** 1—12. 23/6. [17/3.] Neurolog. Inst. Frankfurt a. M.) MEYER.

H. Pélabon, *Über die thermoelektrische Kraft der Zinnselenide.* (Vgl. S. 197.) Aus den Messungen der thermoelektrischen Kraft von Zinn-Selenmischungen gegen Platin geht die Existenz der *Verb. SnSe* hervor, während für die auf anderem Wege festgestellte Verb. $SnSe_2$ kein Anhalt gefunden wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1897—1900. [22/6.*].) MEYER.

Henry Vincent Aird Briscoe und Harry Frank Victor Little, *Das Atomgewicht des Vanadiums.* Die Unterss. gingen vom *Vanadyltrichlorid,* $VOCl_3$, $Kp._{760}$ 126—127°, aus, das nach BERZELIUS aus Vanadinsäure gewonnen u. in einem neu angegebenen App. unter Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert und in Glaskugeln gefüllt wurde. Neun Beststt. des Verhältnisses $VOCl_3 : 3Ag$ wurden durch Zers. des $VOCl_3$ mit NH_3, Ansäuern mit HNO_3 u. Titration mit Ag-Lsg. nach RICHARDS und WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. **27.** 459; C. **1905.** II. 16) unter Benutzung eines modifizierten *Nephelometers* und zwei Beststt. des Verhältnisses $VOCl_3 : 3AgCl$ durch Wägung des gefällten AgCl ausgeführt. Das Mittel von sieben anzuerkennenden Beststt. der ersten Reihe beträgt 0,53555 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $3,3 \times 10^{-6}$, woraus $V = 50,946$ ($Cl = 35,460$), $= 50,955$ ($Cl = 35,457$) folgt; die beiden anderen Verss. ergeben im Mittel 0,40307 oder $V = 50,952$ ($Cl = 35,457$). Eine kritische Betrachtung der Resultate ergibt als wahrscheinlichen Wert $V = 50,96$ ($Cl = 35,457$) (vgl. MC ADAM, Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 1603; C. **1911.** I. 293). (Journ. Chem. Soc. London **105.** 1310—34. Mai. South Kensington. Royal College of Science. Imp. College of Science and Technol.) FRANZ.

Organische Chemie.

E. Chablay, *Über die Verwendung der Metallammoniumverbindungen in der organischen Chemie. Einwirkung der Metallammoniumverbindungen auf die Halogenderivate der Methankohlenwasserstoffe. Anwendung zur Bestimmung der Halogene*

in den organischen Verbindungen. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 24; **1906**. I. 540; **1913**. I. 1003.) Nachzutragen ist folgendes. Monosubstituierte Halogenderivate. Die Rk. zwischen Natriumammonium und *Chlormethyl* verläuft, wie bereits LEBEAU angegeben hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1264; C. **1905**. II. 25), unter intermediärer B. von Natriumamid in folgendem Sinne:

$$CH_3Cl + Na_2N_2H_6 = NaCl + CH_4 + NH_2Na + NH_3,$$
$$CH_3Cl + NH_2Na = NaCl + CH_3 \cdot NH_2.$$

Jodmethyl reagiert mit fl. NH_3 bei —80° sehr lebhaft unter B. von *Tetramethylammoniumjodid:* $4CH_3J + 4NH_3 = 3NH_4J + (CH_3)_4NJ$, mit Natriumammonium in der gleichen Weise wie Chlormethyl. — Aus *Isoamylchlorid* und Na-Amid in Ggw. von fl. NH_3 erhält man Isoamylen und Isoamylamin, aus *β-Hexyljodid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_3$, *β-Hexylen*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, farblose Fl. von charakteristischem Geruch, Kp. 68—69°, und ein sich bei der Dest. zers. Öl, aber kein Amin, aus *sekundärem Octyljodid*, $CH_3 \cdot CHJ \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, *n. Octylen*, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, Kp. 122—123°, und ein sich bei der Dest. zers. Öl, aber kein Amin.

Die Einw. des *Äthyljodids* auf Natriumammonium liefert etwa 75% *Äthan*, 4% Äthylen, 21% Äthylamin und Na-Amid. Die Hauptreaktion ist die folgende:

$$\text{(A)} \quad C_2H_5J + Na_2N_2H_6 = C_2H_6 + NaJ + NH_2Na + NH_3.$$

Außerdem treten die beiden Nebenrkk. B auf:

$$\text{(B)} \begin{cases} C_2H_5J + NaNH_2 = NaJ + C_2H_5NH_2, \\ C_2H_5J + NaNH_2 = NaJ + C_2H_4 + NH_3. \end{cases}$$

Diese Nebenreaktion B kann eine vollständige oder eine teilweise oder gleich Null sein. Vollständig ist sie beim Chlor- und Jodmethyl, wo sie zur Rk. C, d. i. die Summe von A und B, führt:

$$\text{(C)} \quad 2C_2H_5J + Na_2N_2H_6 = C_2H_6 + C_2H_5NH_2 + 2NaJ + NH_3.$$

Hier fehlt also das Na-Amid und der Äthylen-KW-stoff. Die Nebenreaktion B ist gleich Null beim n. Propylchlorid, Isobutylchlorid und Isoamylchlorid, wenn ein Überschuß von Alkylhalogenid sorgfältig vermieden wird. Es tritt hier lediglich die Hauptreaktion A ein. Partiell endlich verläuft die Nebenreaktion B bei allen höheren Homologen des Jodmethyls. Man findet hier unter den Reaktionsprodd. stets eine gewisse Menge von Na-Amid, die sich nicht mehr mit Hilfe einfacher Koeffizienten ausdrücken läßt. Bezeichnet man mit x und y das bei der Nebenreaktion B beteiligte Na-Amid, so gelangt man zur Rk. D:

$$\text{(D)} \quad (1 + x + y)C_2H_5J + Na_2N_2H_6 = (1 + x + y)NaJ + C_2H_6 + xC_2H_4 + yC_2H_5NH_2 + (1 - x - y)NaNH_2 + (1 + x)NH_3.$$

Die Best. des Verhältnisses $Na : C_2H_5J$ gibt sofort Aufschluß darüber, welche der 3 Rkk., A, C oder D, vorliegt.

n. Propyljodid liefert nach D 71,4% *Propan*, 7,4% Propylen u. 21,2% Propylamin. — *n. Propylchlorid* reagiert ausschließlich nach Rk. A; läßt man nach eingetretener Entfärbung der Fl. überschüssiges Propylchlorid auf dieselbe einwirken, so reagiert es auf das gebildete $NaNH_2$ unter B. von *Propylen*. — *Isobutyljodid* bildet nach Gleichung D 69,8% *Isobutan*, 14,6% Isobutylen und 15,6% Isobutylamin. — *Isobutylchlorid* reagiert nur nach der Gleichung A. — *Isoamyljodid* liefert nach Gleichung D *Isopentan*, Isoamylen u. Isoamylamin. — *Isoamylchlorid* reagiert nur nach Gleichung A. — *β-Hexyljodid* liefert *n. Hexan*, etwas *β*-Hexylen und ein

sich bei der Dest. zers. Öl, dagegen konnte Hexylamin nicht nachgewiesen werden. — *Sekundäres Octyljodid*, Kp.$_{14}$ 91,5—92°, verhält sich wie das β-Hexyljodid; es entsteht *n. Octan*, etwas n. Octylen und ein sich bei der Dest. zers. Öl, während sekundäres Octylamin nicht nachgewiesen werden konnte.

Anwendung der Metallammoniumverbindungen. Neue Methode zur Bestimmung der Halogene in den organischen Verbindungen. Behandelt man eine organische Verb. irgend welcher Art, welche ein oder mehrere Atome Halogen enthält, mit überschüssigem Na- oder K-Ammonium, so wird das Halogen quantitativ als Alkalichlorid, -bromid, bezw. -jodid gebunden und kann alsdann volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Dieses Verf. ist bei gasförmigen, fl. und festen Körpern anwendbar und rasch und bequem auszuführen. (Ann. Chim. [9] 1. 469—519. Juni.) DÜSTERBEHN.

Erich Müller und **Friedrich Hochstetter**, *Über die anodische Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd.* Elektrolysiert man Methylalkohol in alkal. Lsg., so erhält man an der Anode neben Formaldehyd und Ameisensäure eine erhebliche Menge Gas, die vorzugsweise aus Wasserstoff besteht. An Cu-Anoden tritt dieser anodische Wasserstoff nicht auf, wohl aber in erheblichem Maße, wenn man nicht Methylalkohol, sondern Formaldehyd elektrolysiert. Hier kann man unter geeigneten Bedingungen an der Anode ebensoviel H_2 entwickeln wie an der Kathode. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung muß man annehmen, daß der Formaldehyd in der alkal. Lsg. als S. wirkt u. Ionen H_2CO_2'' bildet, die an der Anode zu H_2 und CO_2 entladen werden. In wie weit dieser Vorgang sich abspielt, hängt von dem Potential der Elektrode ab. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 367—69. 15/6. [24/4.] Dresden.) SACKUR.

Harold King und **Frank Lee Pyman**, *Die Konstitution der Glycerinphosphate. Die Synthese der α- und β-Glycerinphosphate.* (Vgl. FRANÇOIS, BOISMENU, Journ. Pharm. et Chim. [7] **7.** 448. 492; C. **1913.** II. 171; und DU BOIS, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 122; C. **1914.** I. 1223.) Bei der Einw. von Kalkmilch auf das Prod. aus α-Dichlorhydrin u. $POCl_3$ erhält man Calciumbis-symm.-dichlorisopropylphosphat, $\{[(CH_2Cl)_2CH\cdot O\cdot]_2PO_2\}_2Ca$, das durch sd., wss. Na_2CO_3 langsam zu einem Natriumglycerinphosphat hydrolysiert wird, das mit dem Salz von POULENC FRÈRES identisch ist; letzteres ist demnach das β-Salz. Zwecks Darst. der α-Verb. wurde Calciumbis-β,γ-dichlorpropylphosphat, $[(CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot)_2PO_2]_2Ca$, und die entsprechende Br-Verb. dargestellt, deren Hydrolyse aber einen unerwünschten Verlauf nahm, da die Phosphorsäure gleichzeitig mit dem Halogen abgespalten wurde. α-Glycerinphosphorsäure wurde dann aus α-Monochlorhydrin u. Trinatriumphosphat erhalten; sie ist auch das Hauptprod. der Einw. von Phosphorsäure auf Glycerin bei 100° unter gewöhnlichem Druck.

Experimentelles. *Calciumbis-symm.-dichlorisopropylphosphat*, $Ca(C_3H_{10}O_4PCl_4)_2$, aus 50 g α-Dichlorhydrin und 59,5 g $POCl_3$ bei $2^3/_4$-stdg. Kochen und Eintragen des Prod. in Kalkmilch aus 150 g $Ca(OH)_2$ und 1,5 l W., Nadeln mit $4H_2O$ aus W., F. 249—250° (Zers.), sll. in Essigester, A., ll. in sd. W., swl. in Chlf., Bzl. — *Natrium-β-glycerinphosphat*, $Na_2\cdot C_3H_7O_6P = [CH_2(OH)]_2CH\cdot O\cdot PO(ONa)_2$, aus 60 g Calciumbis-symm.-dichlorisopropylphosphat in 650 ccm W. u. 52 g wasserfreiem Na_2CO_3 bei 30-stdg. Kochen, rechtwinklige Tafeln mit $5H_2O$ aus W., F. 98 bis 100°, sll. in W. — Ca-Salz, $Ca\cdot C_3H_7O_6P$, mkr. Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus W., in h. W. weniger l. als in k. 100 ccm Lsg. enthalten bei 15° 1,0 g wasserfreies Salz. — Ba-Salz, $Ba\cdot C_3H_7O_6P$, Tafeln mit $^1/_2H_2O$ aus W., 100 ccm bei 12° gesättigter Lsg. enthalten 6,7 g wasserfreies Salz. — Brucinsalz, $2C_{23}H_{26}O_4N_2\cdot C_3H_9O_6P$, Nadeln mit 7, 8, $8^1/_2$, 10 oder $10^1/_2H_2O$ aus W., F. 116—117° (Zers.) nach dem Sintern bei

108°, sintert wasserfrei bei 150°, wird bei 158—160° durchsichtig und bildet bei 180—195° einen Meniscus, l. in W., A., wl. in Essigester, swl. in Chlf., unl. in Aceton, $[\alpha]_D = -25,2°$ (0,2578 g in 25 ccm Lsg. in Methylalkohol). — Chininsalz, Nadeln mit $3H_2O$ aus 20%ig. A., F. 178—180°.

Calcium-α-glycerinphosphat, $Ca \cdot C_3H_7O_6P$, aus 50 g α-Monochlorhydrin u. 1 Mol. Trinatriumphosphat in 675 ccm wss. Lsg. bei mehrtägigem Stehen und Zusatz von 50 g $CaCl_2$ nach dem Verdünnen auf 5 l, quadratische Blättchen aus W., in h. W. weniger l. als in k., 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 13° 1,9 g Salz. — $Ba \cdot C_3H_7O_6P$, Blättchen aus W., 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 13° 1,4 g Salz. — $Na_2 \cdot C_3H_7O_6P$, Blättchen aus Methylalkohol, sehr hygroskopisch, unl. in A., Aceton. — Brucinsalz, $2C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_3H_9O_6P$, Nadeln mit $6^1/_2$, 7, 10 oder $11^1/_2H_2O$ aus W., sintert bei 107° u. zers. sich bei 115°; nach dem Trocknen bei 105° sintert es bei 150°, wird bei 158—160° durchsichtig und bildet bei 180—195° einen Meniscus, $[\alpha]_D = -24,0°$ (0,2814 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lsg. in Methylalkohol). — Chininsalz, $2C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_3H_9O_6P$, Nadeln mit $4^1/_2H_2O$ aus 20%ig. A., sintert bei 147°, wird bei 155° durchsichtig und bildet oberhalb 160° einen Meniscus.

β-Dichlorhydrin, aus 50 g Allylalkohol in 100 ccm CS_2 beim Einleiten von Cl bis zur erforderlichen Gewichtszunahme unter Kühlung mit Kältemischung, $Kp._{14}$ 130°, Kp. 180—186°. — *Calciumbis-β,γ-dichlorpropylphosphat*, $Ca \cdot C_{12}H_{20}O_8Cl_8P_2$, aus 50 g β-Dichlorhydrin und 59,5 g $POCl_3$ bei $2^3/_4$-stdg. Kochen und Eingießen des Prod. in Kalkmilch aus 150 g $Ca(OH)_2$ und 1,5 l W., Nadeln mit $2H_2O$ aus W., F. 273° (Zers.), sll. in Aceton, Methylalkohol, l. in A., W., wl. in Bzl., Chlf., unl. in PAe.; HCl macht die S. als Öl frei, unter 0° erhält man Nadeln. — *Calciumbis-β,γ-dibrompropylphosphat*, $Ca \cdot C_{12}H_{20}O_8Br_8P_2$, aus 50 g β-Dibromhydrin und 70 g $POCl_3$ bei 3-stdg. Kochen und Behandeln des Prod. mit Kalkmilch, Nadeln mit $4H_2O$ aus W., F. 250° (Zers.), sll. in Methylalkohol, l. in W., Aceton, zl. in A., wl. in Bzl., Chlf.; aus der konz., wss. Lsg. scheidet sich nach Zusatz von HCl bei —10° die freie S. in Nadeln ab. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1238—59. Mai. Dartford, Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

Panchanan Neogi, *Die direkte Vereinigung der salpetrigen Säure mit primären, sekundären und tertiären Aminen.* Die Annahme, daß bei den Rkk. zwischen HNO_2 und Aminen zunächst Aminnitrite (vgl. Journ. Chem. Soc. London **101**. 1608; C. **1912**. II. 1827) entstehen, wird dadurch bewiesen, daß man bei der Neutralisation von wss. HNO_2, dargestellt in Anlehnung an DIVERS (Journ. Chem. Soc. London **75**. 87; C. **99**. I. 517), mit Aminen unter Kühlung und Eindunsten der Lsgg. im Vakuum über H_2SO_4 reine *Aminnitrite* erhält. — *Ammoniumnitrit*, $NH_4 \cdot NO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle. — *Methylammoniumnitrit*, $CH_5N \cdot HNO_2$, schwach grünlichgelbe, zerfließliche Krystalle. — *Äthylammoniumnitrit*, $C_2H_7N \cdot HNO_2$, grünlichgelbe Fl., sll. in W., A. — *Benzylammoniumnitrit*, $C_7H_9N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, l. in W., A. — *Propylammoniumnitrit*, $C_3H_9N \cdot HNO_2$, schwach grünlichgelbe Fl., sll. in W., A. — *Diäthylammoniumnitrit*, $C_4H_{11}N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. — *Piperidiniumnitrit*, $C_5H_{11}N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, sll. in W., A., sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. — *Dipropylammoniumnitrit*, $C_6H_{15}N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, sll. in W., A., wl. in Ä., sublimiert im Vakuum. — *Trimethylammoniumnitrit*, $C_3H_9N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, sll. in W., A. — *Triäthylammoniumnitrit*, $C_6H_{15}N \cdot HNO_2$, farblose, zerfließliche Krystalle, sublimiert im Vakuum. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1270—75. Mai. Bengal, Indien. Rajshahi. Government College. Chem. Lab.) FRANZ.

Harry Medforth Dawson, Donald Burton und Harry Ark, *Die Dynamik der Einwirkung von Halogenen auf aliphatische Aldehyde. Ketoenolisomerie der*

Aldehyde. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105.** 386; C. **1914.** I. 1416.) In der Annahme, daß die aliphatischen Aldehyde bei der Substitution durch Halogen wie die Ketone eine Isomerisation erleiden, wurde die Einw. von Halogenen auf Aldehyde in verd., wss. Lsg. dynamisch untersucht. *Acetaldehyd* wird in neutraler, wss. Lsg. durch Br nur zu Essigsäure oxydiert (BUGARSZKY, Ztschr. f. physik. Ch. **48.** 63; C. **1904.** II. 22); die bei überschüssigem Aldehyd unimolekulare Rk. hat bei praktisch ausgeschlossener Lichtwrkg. bei 18° k_1 = 0,00048. In saurer Lsg. wächst k_1 mit fortschreitender Rk., besonders stark in HBr, wobei gleichzeitig k_0 (verbrauchtes Br : Zeit) sinkt, was auf eine zweite, neben der unimolekularen Oxydation verlaufende Rk. mit konstanter, von der Br-Konzentration unabhängigen Geschwindigkeit hinweist. Daß k_1 in HBr sehr viel, in HCl etwas kleiner als in W. ist, ist eine Folge der Verminderung der Br-Konzentration durch B. von Polyhalogenverbb.; da bei einem großen Überschuß von Halogenwasserstoff das Verhältnis des freien Br zu $HXBr_2$ ein konstantes ist, muß die Geschwindigkeit der Oxydation in dem durch Verteilungsverss. bestimmten Verhältnis des freien Br vermindert werden; in 1-n. HCl beträgt die Geschwindigkeit 0,4, in 1-n. HBr 0,051 der Geschwindigkeit in neutraler Lsg. Der Nachweis einer Rk. mit konstanter Geschwindigkeit gelingt in der Weise, daß man für einen mittleren Konstantenwert derselben die experimentell bestimmten Werte der Br-Konzentration berechnen kann.

Jod wird in neutraler, wss.-alkoh. Lsg. von Acetaldehyd nur 800-mal langsamer als Br verbraucht; die starke Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit durch KJ beweist, daß das Jod an der Rk. direkt beteiligt ist, die sich aus Oxydation und Substitution zusammensetzt. In saurer Lsg. verschwindet das Jod mit gleichförmiger, von der Jodkonzentration unabhängigen Geschwindigkeit, die für gegebene saure Lsgg. ebensogroß ist wie die der entsprechenden Br-Rk. Diese also auch von der Natur des Halogens unabhängige Rk. muß der Rk., an welcher das Halogen beteiligt ist, vorangehen und besteht in der Enolisation des Aldehyds, der dann schnelle Addition von Halogen und schnelle Abspaltung von Halogenwasserstoff folgt:

$$CH_3 \cdot CH : O \longrightarrow CH_2 : CH(OH) \longrightarrow CH_2X \cdot CHX(OH) \longrightarrow CH_2X \cdot CH : O.$$

Beim Jod wird die Geschwindigkeit der Enolisation praktisch allein gemessen, welche durch SS. beschleunigt wird, so daß SS. die Substitution fördern, während beim Brom Substitution und Oxydation nebeneinander verlaufen, von denen jene von der katalytischen Aktivität der S., diese von der Konzentration des Br abhängt; in HBr wird erheblich mehr Br als in HCl und weiter in H_2SO_4 für die Substitution als für die Oxydation verbraucht. Bei 25° wurden für $^1/_{10}$ Mol. Aldehyd per l in 40%ig. A. u. n. H_2SO_4 folgende Werte für k_0 erhalten: *Acetaldehyd* $0{,}0_6 32$; *Propionaldehyd* $0{,}0_5 10$; *Butyraldehyd* $0{,}0_5 17$; *Isobutyraldehyd* $0{,}0_5 32$. (Journ. Chem. Soc. London **105.** 1275—90. Mai. Leeds. Univ. Phys.-Chem. Lab.) FRANZ.

Harford Montgomery Atkinson, *Einige Derivate der asymmetrischen Dipropyl- und Diamyloxamidsäure. Dibenzyloxamidsäureäthylester,* $C_{18}H_{19}O_3N = CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot N(C_7H_7)_2$, aus je 1 Mol. Dibenzylamin und Oxalsäureäthylester bei 2-tägigem Erhitzen, zähes, gelbes Öl, Kp.$_{10}$ 176—178°. — *Asymm. Dibenzyloxamid,* $C_{16}H_{16}O_2N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_7H_7)_2$, aus Dibenzyloxamidsäureäthylester und konz., alkoh. NH_3, Nadeln aus A., F. 86—87°. — *Dipropyloxamidsäureäthylester,* $C_{10}H_{19}O_3N = CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus 50 g Dipropylamin und 73,2 g Oxalsäureäthylester bei 100° in 4 Stdn., farbloses Öl, Kp.$_{12}$ 146—148°, unl. in W., ll. in A., Ä. — *Asymm. Dipropyloxamid,* $C_8H_{16}O_2N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus Dipropyloxamidsäureäthylester und alkoh. NH_3, Krystalle aus W., F. 96—97°. — *Asymm. Dipropyloxamino-*

nitril, $C_8H_{14}ON_2 = CN \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus 12 g asymm. Dipropyloxamid beim Destillieren mit 30 g P_2O_5, farbloses Öl, Kp.$_{14}$ 120°, mit Dampf flüchtig, unl. in W., l. in A., Ä. — *Asymm. Dipropylthiooxamid*, $C_8H_{16}ON_2S = NH_2 \cdot CS \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus asymm. Dipropyloxaminonitril beim Sättigen der alkoh. Lsg. mit NH_3 und H_2S, vierseitige Tafeln aus Ä. + A., F. 129—130° (unkorr.). — *Piperidylthioglyoxylamid*, $C_7H_{12}ON_2S = NH_2 \cdot CS \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, gelbliche, rhombische Tafeln aus A., F. 66—67°. — *Asymm. Diäthylthiooxamid*, $C_6H_{12}ON_2S = NH_2 \cdot CS \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, gelbe, rhombische Tafeln aus A., F. 126—127°. — *Asymm. Dimethylthiooxamid*, $C_4H_8ON_2S = NH_2 \cdot CS \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, Krystalle aus A., F. 120—121°; *asymm. Dimethyloxaminonitril*, Fl., Kp. 202—203°.

Dipropyloxamidsäure, $C_8H_{15}O_3N = CO_2H \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus dem Äthylester u. $NaOC_2H_5$ in A., Krystalle aus Ä., F. 73—74°. — *Dipropyloxamylchlorid*, $C_8H_{14}O_2NCl = COCl \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus 12 g Dipropyloxamidsäure in Chlf. und 14,4 g PCl_5, farblose Fl., Kp.$_{14}$ 112—116°. — *Tetrapropyloxamid*, $C_{14}H_{28}O_2N_2 = [\cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2]_2$, aus 4 g Dipropyloxamylchlorid in 10 g Ä. und 4,2 g Dipropylamin, Krystalle aus Ä., F. 38—39°, Kp.$_{11}$ 185—195°, wl. in W., ll. in A., Ä. — *Dipropylcarbamylchlorid*, $C_7H_{14}ONCl = COCl \cdot N(C_3H_7)_2$, aus Dipropyloxamylchlorid beim Erhitzen unter Rückfluß, farblose Fl., Kp.$_{28}$ 118—120°, Kp. 220—222°. — *Tetrapropylcarbamid*, aus Dipropylcarbamylchlorid in Ä. u. 2 Mol. Dipropylamin, zähe Fl., Kp. 256 bis 258°, schwach basisch. — *Piperidin-1-carboxyldipropylamid*, $C_{12}H_{24}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, farblose Fl., Kp.$_{10}$ 173°. — *Dipropyldiamylcarbamid*, $C_{17}H_{36}ON_2 = N(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, farblose Fl., Kp.$_{12}$ 185°. — *Dipropylformamid*, $C_7H_{15}ON = HCO \cdot N(C_3H_7)_2$, aus der Oxamidsäure oberhalb F., farblose Fl., Kp. 208°, Kp.$_{17}$ 102°, l. in W., A., absorbiert HCl; $(C_7H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, rote Krystalle, F. 108°.

Diamyloxamidsäureäthylester, $C_{14}H_{27}O_3N = CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, aus 50 g Diamylamin und 46,7 g Oxalsäureäthylester beim Kochen in 6 Stdn., Fl., Kp.$_{10}$ 166 bis 167°. — *Asymm. Diamyloxamid*, $C_{12}H_{24}ON_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, aus Diamyloxamidsäureäthylester und konz., wss. NH_3, Nadeln, F. 182°. — *Asymm. Diamyloxamidsäure*, $CO_2H \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, analog der Dipropylverb. dargestellt, zähe, gelbe Fl., zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und *Diamylformamid*, $C_{11}H_{23}ON = HCO \cdot N(C_5H_{11})_2$, Fl., Kp.$_{14}$ 135°; $(C_{11}H_{23}ON)_2H_2PtCl_6$, gelbrote Krystalle, F. 140—141°. — *Diamylcarbamylchlorid*, $C_{11}H_{22}ONCl = COCl \cdot N(C_5H_{11})_2$, aus Diamyloxamidsäure in Chlf. und PCl_5 und Erhitzen des Prod. auf 130—140° unter 14 mm, farbloses Öl, Kp.$_{14}$ 147—149°. — *Phenyldiamylcarbamid*, $C_{17}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, aus Diamylcarbamylchlorid in Ä. und 2 Mol. Anilin, Schuppen aus A., F. 204°, l. in konz. SS. — *Tetraamylcarbamid*, $N(C_5H_{11})_2 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$, aus Diamylcarbamylchlorid u. Diamylamin, zähe Fl., Kp. 182—183°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1290—96. Mai. Limerick. Municipal Techn. Inst.) FRANZ.

Charles Robert Young, *Optisch-aktive Derivate der d-Dimethoxy- und d-Diäthoxybernsteinsäure* (vergl. PURDIE, YOUNG, Journ. Chem. Soc. London **97**. 1524; C. **1910**. II. 1036). Nach den Mol.-Rotationen in Aceton ordnen sich die Derivate der d-Dimethoxy- und d-Diäthoxybernsteinsäure in folgende Reihe:

S. < Anhydrid < Anilidsäure < Anil < Anilid;

den Einfluß des Lösungsmittels zeigt die Reihe: W. < A. < Aceton < Bzl. Bei den Anilen wurde kein Anzeichen für die Existenz von Isoanilen (PUMMERER, DORFMÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 292; C. **1912**. I. 725) beobachtet. Da die erhaltenen Anile opt.-akt. und somit fumaroid sind, ist es sehr wahrscheinlich, daß die entsprechend dargestellten Anile der *Dialkylbernsteinsäuren* (AUWERS, LIEBIGS Ann. **309**. 316; C. **1900**. I. 15) ebenfalls, wie auch alle übrigen niedrig schm. Formen, fumaroid sind (vgl. WERNER, BASYRIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3229; C. **1913**. II. 1919). — *d-Dimethoxybernsteinsäureäthylester*, Kp.$_{25}$ 155°, D.$^{20}_4$ 1,0975,

$[M]_D^{20}$ = 209,9°. — *d-Dimethoxysuccinanilidsäure*, $C_{12}H_{15}O_5N$, aus d-Dimethoxybernsteinsäureanhydrid u. Anilin in Bzl. bei 1-stdg. Erhitzen, Prismen aus Aceton, F. 117—119°, ll. in A., Ä., wl. in Aceton, Bzl., W., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20}$ = +129,57° (c = 1,2696 in Aceton). — *d-Dimethoxysuccinanil*, $C_{12}H_{13}O_4N$, aus Dimethoxysuccinanilidsäure beim Erhitzen mit Acetylchlorid, Nadeln aus Ä., F. 82°, l. in A., Aceton, Bzl., wl. in Ä., $[\alpha]_D^{20}$ = +198,16° (c = 1,1228 in Aceton). — *d-Dimethoxysuccinamidsäure*, $C_6H_{11}O_5N$, aus d-Dimethoxybernsteinsäureanhydrid in Ä. u. NH_3, Prismen aus A., F. 185°, zl. in W., wl. in A., unl. in Aceton, $[\alpha]_D^{20}$ = +89,89° (c = 1,3016 in W.), = +103,45° (c = 1,1648 in A.). — *d-Dimethoxysuccinimid*, $C_6H_9O_4N$, aus Dimethoxysuccinamidsäure beim Erhitzen mit 12 Tln. Acetylchlorid, Prismen aus Bzl., F. 108—110°, sll. in W., A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., $[\alpha]_D^{20}$ = +235,54° (c = 1,6324 in Aceton), = +178,53° (c = 1,6244 in W.). — *d-Dimethoxysuccinmethylimid*, $C_7H_{11}O_4N$, aus dem Imid in Aceton, CH_3J und Ag_2O bei 2½-stünd. Erhitzen, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 54—57°, Kp.$_{15}$ 136—141°, sll. in Aceton, Bzl., wl. in Ä., fast unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20}$ = +228,8° (c = 1,2500 in Aceton). — *d-Dimethoxysuccinhydrazid*, $C_6H_{14}O_4N_4$, aus d-Dimethoxybernsteinsäuremethylester in A. und Hydrazinhydrat bei mehrstündigem Erhitzen, Prismen aus A., F. 173—175°, sll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl., hygroskopisch, $[\alpha]_D^{20}$ = +130,25° (c = 1,1516 in W.). — *d-Dimethoxysuccinanilid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, aus d-Dimethoxybernsteinsäureanhydrid u. Anilin bei 120—130° in 1 Stde., Nadeln aus Bzl., F. 137—139°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Lg., $[\alpha]_D^{20}$ = +255,43° (c = 1,198 in Aceton), = + 227,03° (c = 1,1496 in A.).

d-Diäthoxybernsteinsäuremethylester, $C_{10}H_{18}O_6$, aus Weinsäuremethylester bei zweimaliger Behandlung mit C_2H_5J u. Ag_2O, farblose Fl., Kp.$_{22}$ 141,5°, $D.^{20}_4$ 1,0914, $[\alpha]_D^{20}$ = +89,28°, = +79,00° (c = 3,962 in W.). — *d-Diäthoxybernsteinsäure*, $[\alpha]_D^{20}$ = +84,06° (c = 1,3680 in Aceton), liefert beim Erhitzen mit 4 Tln. Acetylchlorid *d-Diäthoxybernsteinsäureanhydrid*, $C_8H_{12}O_5$, Fl., Kp.$_{16}$ 127°, $[\alpha]_D^{20}$ = +143,62°, (c = 1,6328 in Aceton). — *d-Diäthoxysuccinanilidsäure*, $C_{14}H_{19}O_5N$, aus Diäthoxybernsteinsäureanhydrid und Anilin in Bzl., sechseckige Prismen aus Bzl., F. 143 bis 145°, $[\alpha]_D^{20}$ = +145,51° (c = 1,2576 in Aceton). — *d-Diäthoxysuccinanil*, $C_{14}H_{17}O_4N$, aus Diäthoxysuccinanilidsäure beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder beim Erhitzen auf 165—175° im Vakuum in 1 Stde., Nadeln aus 50%ig. A., F. 56 bis 58°, sll. in organischen Fll., $[\alpha]_D^{20}$ = +182,23° (c = 1,2868 in Aceton), = +237,39° (c = 2,1336 in Bzl.). — *d-Diäthoxysuccinhydrazid*, $C_8H_{18}O_4N_4$, aus dem Methylester in A. und Hydrazinhydrat, F. 159—160° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$ = +123,13° (c = 1,2832 in W.). — *d-Diäthoxysuccinanilid*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$, aus d-Diäthoxybernsteinsäure und Anilin bei 140—150°, Nadeln aus Bzl., F. 186—187°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in Bzl., A., $[\alpha]_D^{20}$ = +263,14° (c = 1,180 in Aceton). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1228—38. Mai. St. Andrews. Sheffield. Univ.) FRANZ.

Robert George Fargher und **William Henry Perkin jun.**, *Die Einwirkung von α,γ-Dibrombutan auf die Natriumderivate des Acetessigsäureäthylesters und Benzoylessigsäureäthylesters.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **51**. 702.) *α,γ-Dioxybutan*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$; B., man mischt 225 g Acetaldehyd bei 0° mit 5 ccm 10%ig., alkoh. KOH, läßt 2 Stdn. bei ca. 10° stehen, fügt wieder 5 ccm 10%ig. KOH hinzu, verd. nach 24 Stdn. mit W. auf 2 l, neutralisiert mit HCl und läßt 100 g Al-Amalgamspäne 24 Stdn. unter Rühren einwirken (HIBBERT, U.S. Pat. 1008333/11); farbloser Sirup, Kp.$_{15}$ 113—114°. — *α,γ-Dichlorbutan*, $C_4H_8Cl_2$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, aus 20 g α,γ-Dioxybutan u. 50 ccm bei 0° gesättigter HCl bei 100° in 2 Tagen; man sättigt noch einmal bei 0° mit HCl und erhitzt wieder 2 Tage; farblose Fl., Kp. 134°. — *α,γ-Dibrombutan*, aus 50 g α,γ-Dioxybutan und 200 g PBr_3 bei 4-stdg. Erhitzen nach 1-stdg. Stehen, Kp.$_{50}$ 89,5°, Kp.$_{100}$ 107°, Kp.$_{200}$

127,5°, Kp.$_{750}$ 173° (geringe Zers.). — *2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_3$ (I.), aus 130 g Acetessigester und 109 g α,γ-Dibrombutan bei 7—8-stdg. Kochen mit einer Lsg. von 23 g Na in A., F. ca. 35°, Kp.$_{755}$ 225 bis 226°, ll. in A., Ä.; liefert mit bei 0° gesättigter wss. HBr *ζ-Bromheptan-β-on*, $C_7H_{13}OBr = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp.$_{50}$ 130—131°, zers. sich an der Luft und im Licht. — *2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, aus dem Äthylester bei 9-stdg. Erhitzen mit methylalkoh. KOH, farblose Nadeln aus PAe., F. 124°, ll. in A., Ä., Bzl., PAe., wl. in W., addiert 1 Mol. Br in Chlf.; $Ag \cdot C_8H_{11}O_3$, weißer, krystallinischer Nd.

I. $O<\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2C_2H_5)\\CH(CH_3)\text{———}CH_2\end{matrix}>CH_2$ II. $O<\begin{matrix}C(CH_3)\text{=}CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$

III. $O<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ IV. $C(CH_3)<\begin{matrix}CH\text{—}CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$

V. $O<\begin{matrix}C(C_6H_5):C(CO_2H)\\CH(CH_3)\text{———}CH_2\end{matrix}>CH_2$ VI. $[O<\begin{matrix}C(C_6H_5)\text{=}CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ VII. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H\\CH_2\text{———}CH\cdot CO_2H\end{matrix}$

2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran, $C_7H_{12}O$ (II.), aus 2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure bei ca. 150°, farbloses Öl, Kp.$_{756}$ 120°. — *Heptan-ζ-ol-β-on*, $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, aus 2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran bei mehrtägigem Stehen mit W. oder aus 20 g 2,6-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure bei 2-stdg. Kochen mit 80 ccm W., Kp.$_{20}$ 117°. — *Heptan-β,ζ-diol*, $C_7H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, aus 30 g Heptan-$\zeta$-ol-$\beta$-on in wss. Methylalkohol und 150 g 4%ig. Na-Amalgam in 10 Stdn., farbloses Öl, Kp.$_{30}$ 128°; liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck oder beim Digerieren mit 30%ig. H_2SO_4 *2,6-Dimethyl-2,3,5,6-tetrahydro-1,4-pyran*, $C_7H_{14}O$ (III.), Öl, Kp.$_{756}$ 118°. *β,ζ-Dibromheptan*, $C_7H_{14}Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$, aus 5 g Heptan-$\beta,\zeta$-diol und 10 ccm bei 0° gesättigter HBr bei 100° in 3 Stdn.; man sättigt noch einmal bei 0° mit HBr und erhitzt 1 Stde. auf 120°, farblose Fl., Kp.$_{12}$ 100°, zers. sich im Licht und an der Luft. — *Heptan-β,ζ-dion*, $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 788; C. 1914. I. 1415), aus 6,5 g Heptan-ζ-ol-β-on in 100 ccm W., 4,9 g $K_2Cr_2O_7$ und 7 g H_2SO_4 in W. bei 60° in ½ Stde., F. ca. 31°, Kp. 200—204°. — *Dioxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, aus 4 g Heptan-$\beta,\zeta$-dion in wenig A., 10 g $NH_3(OH) \cdot Cl$ u. Natriumacetat auf dem Wasserbade in 1 Stde., Krystallkruste aus Ä., F. 89°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä., Bzl. — *Disemicarbazon*, $C_9H_{18}O_2N_6$, aus 2 g Heptan-β,ζ-dion in 20 ccm W. beim Schütteln mit 6 g Semicarbazidhydrochlorid und 8 g Natriumacetat, Krystalle aus verd. A., F. 215°, wl. in A., k. W. — *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-on* (IV.), aus Heptan-β,ζ-dion beim Kochen mit verd. H_2SO_4 oder besser mit verd., wss. Alkali, Kp.$_{760}$ 197°; *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$, Krystalle aus Methylalkohol, F. ca. 198°.

6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure, $C_{13}H_{14}O_3$ (V.), aus dem Äthylester bei 6-stdg. Kochen mit alkoh. KOH, Krystalle aus Ä., F. 147° (CO_2-Entw.), ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in W., PAe.; entfärbt in Na_2CO_3 schnell $KMnO_4$. — *Äthylester*, $C_{15}H_{18}O_3$, aus 80 g Benzoylessigsäureäthylester, 88 g α,γ-Dibrombutan und 10 g Na in 130 ccm A. bei 3-stdg. Erhitzen und weiterem 6-stdg. Erhitzen nach Zusatz derselben Menge $NaOC_2H_5$, Prismen aus Ä., F. 58°, Kp.$_{15}$ 170 bis 200°, ll. in Ä. — *Methylester*, $C_{14}H_{16}O_3$, aus Benzoylessigsäuremethylester, Natriummethylat und α,γ-Dibrombutan, Nadeln aus PAe., F. 53°. — *6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydropyran*, $C_{12}H_{14}O$ (VI.), aus 6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure bei 200°, farbloses Öl, Kp.$_{758}$ 251—252°, polymerisiert sich;

löst sich beim Kochen mit W. unter B. von *α-Phenylhexan-ε-ol-α-on*, $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Krystallmasse, F. ca. 34°, das auch beim Kochen von 6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäure mit W. entsteht. — *ε-Brom-α-phenylhexan-α-on*, $C_{12}H_{15}OBr$, aus 6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydropropan oder 6-Phenyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,4-pyran-5-carbonsäureester u. konz., wss. HBr, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 188° (geringe Zers.), zers. sich am Licht oder an der Luft. — *α-Phenylhexan-α,ε-dion*, $C_{12}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 6,4 g α-Phenylhexan-ε-ol-α-on in W. u. 3,3 g $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 bei 50—60°, farblose Krystalle aus PAe., F. 65°, ll. in A., Ä., Bzl., h. W., wl. in k. PAe. — *Dioxim*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, farblose Nadeln aus W., F. 135°, ll. in organischen Fll.

1-Methylcyclopentan-2,3-dicarbonsäure, $C_8H_{12}O_4$ (VII.); B., man erwärmt 20 g Äthantetracarbonsäureäthylester, 3 g Na in 50 ccm A. und 14 g α,γ-Dibrombutan 12 Stdn. auf 100°, erhitzt das Prod. 5 Stdn. mit 30 g methylalkoh. KOH und erhitzt die mit HCl freigemachte S. auf 200°, Krystalle aus HCl, F. 98—100°, sll. in W., wl. in HCl, gegen $KMnO_4$ beständig. — *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, aus der S. und 10%ig. alkoh. H_2SO_4 bei 5-stdg. Kochen, gelbliches Öl, Kp.$_{760}$ 255°. — *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$, aus der S. bei 12-stdg. Kochen mit 5 Tln. Acetanhydrid, Sirup, Kp.$_{764}$ 275°. — Die S. scheint die cis-Form zu sein. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1353—67. Mai. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

L. C. Maillard, *Synthese von Polypeptiden durch Einwirkung von Glycerin auf Glykokoll.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1912**. I. 483.) Nachzutragen ist folgendes: Zur Darst. des *Cycloglycylglycins* (2,5-Diacipiperazins), $C_4H_6O_2N_2$, löst man Glykokoll in möglichst wenig sd. W., setzt 4 Tle. Glycerin zu und erhitzt im Luftbade so lange auf 170—175°, bis die M. eine schwarzbraune Farbe angenommen hat u. die Biuretrk. nicht mehr gibt. Weiße, flache Täfelchen aus W., kleine Krystalle bei gestörter Krystallisation, kleine Nadeln durch Fällen der wss. Lsg. mit A., sublimiert in feinen Nadeln, beginnt sich auf dem MAQUENNEschen Block bei 210—220° zu zers., schwärzt sich bei 250°, verflüchtigt sich bei 260°, ohne zu schm., verwandelt sich dagegen beim raschen Erhitzen in eine farblose Fl. und verkohlt sodann unter teilweiser Sublimation. Die Dämpfe der Verb. besitzen einen aromatischen, eigenartigen, an Pyridin erinnernden Geruch. Das Cycloglycylglycin ist ll. in h. W., schwerer in k. W., fast unl. in A. Gibt nicht die Biuretrk., löst in der Siedehitze keine Spur Kupferoxyd, wird durch sd., 5%ig. H_2SO_4 zu Glykokoll hydrolysiert, geht bei der Behandlung mit konz. HCl, bezw. HCl + $PtCl_4$ in das Chlorhydrat, bezw. Chlorplatinat des Triglycylglycins, $COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$, bezw. $(C_4H_8O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, über.

Zur Darst. des *Triglycylglycins*, $C_8H_{14}O_5N_4$ = $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, versetzt man eine Lsg. von Glykokoll in möglichst wenig h. W. mit der 2,5-fachen Menge Glycerin und erhitzt die M. so lange auf 170—175°, bis dieselbe eine mahagonirote Farbe zeigt. Man verd. die erkaltete M. mit A. und behandelt den Nd. mit sd., 80%ig. A., wodurch das gleichzeitig entstandene Cycloglycylglycin in Lsg. gebracht wird. Das Triglycylglycin scheidet sich aus sd. W. in feinen, regelmäßigen Kügelchen ab, deren wss. Suspension in der Fl. eigenartige, schillernde Wirbel hervorruft, zeigt beim Erhitzen keinen F., sondern bräunt sich und verkohlt allmählich zwischen 230 und 280°, ll. in sd. W., fast unl. in A., gibt die Biuretrk., löst in der Siedehitze reichlich Kupferoxyd, liefert bei der Hydrolyse Glykokoll, gibt mit Natronlauge u. einem Tropfen Nickelchloridlsg. eine schöne goldgelbe, mit einem Tropfen Kobaltnitratlsg. eine rötlichbraune Färbung. Durch Esterifizierung mittels A. u. HCl gelangt man zum Chlorhydrat des Triglycylglycinäthylesters, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, weiße Nadeln, F. beim raschen Erhitzen 196—196,5° (korr.).

Wird das in der oben angegebenen Weise erhaltene Gemisch von Cycloglycylglycin und Triglycylglycin längere Zeit mit h. W. in Berührung gelassen, so scheiden sich weiße Flocken des *Pentaglycylglycins*, $C_{12}H_{20}O_7N_6 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (NH \cdot CH_2 \cdot CO)_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, unl. in sd. W., ll. in verd. NH_3 u. verd. Natronlauge, ab. Gibt die Biuretrk., löst aber wegen seiner Unlöslichkeit in W. kein Kupferoxyd auf.

Bei der Darst. des Cycloglycylglycins entsteht als Nebenprod. ein amorpher, in W., A., Ä., sd. Eg., k., verd. Mineralsäuren und sd. NH_3 unl., hygroskopischer Körper, das *Cyclopolyglycylglycin*, $(C_2H_3ON)_n$, in welchem vielleicht ein Cycloheptaglycylglycin, $(C_2H_3ON)_8$, vorliegt. Dieser Körper ist ll. in k., konz. Mineralsäuren u. liefert beim Verdünnen dieser Lsgg. mit viel W. vorübergehend eine klare, die Biuretrk. gebende Lsg., die sich jedoch nach kurzer Zeit unter Rückbildung des Cyclopolyglycylglycins trübt, worauf das klare Filtrat die Biuretrk. nicht mehr zeigt. Das Prod. verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm. Wird durch sd., verd. Mineralsäure zu Glykokoll hydrolysiert, ebenso durch sd. Natronlauge, während bei längerer Einw. von k., konz. Mineralsäuren u. k. Natronlauge anscheinend vorübergehend ein l., die Biuretrk. gebendes Polypeptid entsteht. Das Cyclopolyglycylglycin besitzt eine auffällige Neigung, zumal in reinem Zustande, in Berührung mit W. wieder in einen fein suspendierten Zustand überzugehen, aus dem es nur durch Zusatz von A. oder kurzes Erhitzen mit etwas gelatinöser Tonerde wieder gefällt werden kann.

Der bei der Einw. des Glycerins auf Glykokoll entstehende braune Körper (l. c.) bildet sich offenbar auf Kosten des Cycloglycylglycins, aber nicht durch Oxydation, sondern anscheinend durch Dehydratation. Der Körper ist N-haltig und gibt mit einer Reihe von Alkaloidreagenzien, vor allem mit dem DRAGENDORFFschen Reagens und der Phosphor- und Silicowolframsäure, Ndd. — Die N-Best. nach DUMAS gibt bei den obigen Glycylglycinen zu niedrige Werte, im Gegensatz zu den Beststt. nach KJELDAHL. (Ann. Chim. et Phys. [9] **1.** 519—78. Juni.)

DÜSTERBEHN.

James Colquhoun Irvine und Thomas Percival Hogg, *Partiell methylierte Glucosen.* Teil III. *Monomethylglucose.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London **103.** 575; C. **1913.** II. 245.) Die Monomethylglucose, deren Konstitution von MACDONALD (Journ. Chem. Soc. London **103.** 1896; C. **1914.** I. 344) angezweifelt worden ist, enthält das CH_3 doch in der primären OH-Gruppe, denn sie wird unter Bedingungen, die sonst zu den zweibasischen SS. führen, nur zu einem Monomethylgluconsäurelacton oxydiert. Auch im übrigen ist die Reaktionsfähigkeit durch den Eintritt des CH_3 stark herabgesetzt; so kann kein Benzalderivat erhalten werden, während das Methylmethylglucosid sich nicht einmal mehr mit Aceton kondensieren läßt, wohl weil hier die beiden Paare von OH, die an der Rk. teilnehmen könnten, in trans-Stellung (S. 205) stehen. Nach Verss. von A. HARDEN ist die Monomethylglucose auch sehr widerstandsfähig gegen Bakterien; allein beim Bacillus Cloacae kam es unter vielen anderen zur B. von S. und Gas, und zwar wesentlich langsamer als bei der Glucose selbst. α- und β-Methylglucose folgen der Regel von HUDSON.

Experimentelles. Durch Krystallisation von *ζ-Monomethylglucose* aus Methylalkohol erhält man die α-Form, F. 160,5—161°, $[\alpha]_D^{19} = +107,6° \longrightarrow +68,5°$ (c = 0,604 in Methylalkohol); zur Isolierung der β-Form fällt man aus der Lsg. des Gleichgewichtsgemisches in Methylalkohol die α-Form mittels Aceton, worauf nach dem Impfen die β-Form, Prismen, F. 133,5—135°, ll. in k. Methylalkohol, $[\alpha]_D^{20} = +24,4° \longrightarrow +68,3°$ (c = 1,6207 in Methylalkohol), krystallisiert; bei gewöhnlicher und höherer Temp. ist die α-Form die beständigere. — *Monomethylglucoseanilid*, $C_{12}H_{19}O_5N$, aus 1 Mol. ζ-Monomethylglucose und 6 Mol. Anilin in wenig Methyl-

alkohol beim Kochen in 100 Min., Nadeln aus Essigester, F. 154—155°, ll. in A., wl. in W., unl. in Ä., KW-stoffen, $[\alpha]_D^{20}$ = —108,5° (c = 0,636 in Methylalkohol) ⟶ —50,3° (nach Zusatz einer Spur HCl); Alkali hat keinen Einfluß auf die Drehung. — *Monomethylgluconsäurelacton*, $C_7H_{12}O_6$, aus ζ-Monomethylglucose in 7%ig. Lsg. in HNO_3 (D. 1,17) bei 75—80° in 4 Stdn., amorph. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1386—96. Mai. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Peter Rona und Koloman von Tóth, *Über die Adsorption des Traubenzuckers. II.* Die Verdrängung des Traubenzuckers von der Kohlenoberfläche durch Essigsäure (vgl. P. RONA und L. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **16**. 489; C. **1909**. I. 1376) muß den undissoziierten Säuremolekülen zugeschrieben werden gemäß der mechanischen Adsorbierbarkeit der letzteren. In Übereinstimmung hiermit geht die verdrängende Wrkg. anderer stark oberflächenaktiver SS. (Propion-, Butter-, Isobuttersäure) parallel mit dem Grad ihrer Adsorbierbarkeit. Der Traubenzucker wird von der Kohle auch durch die stark oberflächenaktiven Urethane verdrängt, und zwar nach Maßgabe der Adsorbierbarkeit der einzelnen Urethane. (Biochem. Ztschr. **64**. 288—95. 20/6. [2/5.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.) RONA.

Albert Rano, *Untersuchungen über die Wirkungen von ultravioletten Strahlen auf die Lävulose. Bildung von Formaldehyd und Kohlenoxyd.* Vf. berichtet im Anschluß an seine in Gemeinschaft mit H. BIERRY u. VICTOR HENRI ausgeführten Unterss. über die Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf die Lävulose, über die hauptsächlichsten Zerfallsrkk. dieses Zuckermoleküls durch chemische Agenzien u. über die biologische Bedeutung der sich ergebenden Schlußfolgerungen. Über den wesentlichen Teil der Arbeit ist im C. bereits früher (C. **1910**. II. 1038) referiert worden. (Biochem. Ztschr. **64**. 257—87. 20/6. [18/4.] Paris. Physiolog. Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

George Joseph Burrows, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren in wässerig-alkoholischen Lösungen.* Die saccharimetrisch bestimmte monomolekulare Konstante der Inversionsgeschwindigkeit des *Rohrzuckers* bei 25° in Ggw. von ½-n. HCl in wss.-alkoh. Lsgg. ändert sich mit der Konzentration des A. (Vol.-%) wie folgt:

%	0,0	16,7	25	40	50	60	75
k	0,00219	0,00213	0,00204	0,00192	0,00176	0,00185	0,00208.

Einen ähnlichen Gang der Konstanten findet man bei höherer Temp., anderer Konzentration der HCl und auch bei H_2SO_4. Das anfängliche Abnehmen der Geschwindigkeit mit wachsender Konzentration des A. könnte auf eine Verminderung der Dissoziation der S. zurückgeführt werden; das oberhalb 50% A. eintretende Wachsen zeigt aber einen von dem Einfluß auf die Dissoziation unabhängigen Einfluß des A. auf die Katalyse. Dividiert man nun die Geschwindigkeitskonstante durch den Dissoziationsgrad der S. in den verschiedenen Lsgg., so bleibt das Minimum bei 48% A. bestehen, so daß die Geschwindigkeit der Konzentration des katalytischen Ions nicht proportional bleibt u. noch von einer anderen Eigenschaft des Lösungsmittels abhängen muß. Wenn man aber in der Annahme, daß die katalytische Aktivität einer S. ebenso wie die Leitfähigkeit durch die Viscosität der Lsg. beeinflußt wird, die Geschwindigkeitskonstanten durch die relativen Leitfähigkeiten dividiert, erhält man eine Reihe von Quotienten, die mit den % A. wachsen, in Übereinstimmung mit der neuerdings wiederholt festgestellten Tatsache, daß kleine Mengen W. die katalytische Aktivität der S. vermindern; dieser

Einfluß des W. scheint aber für alle Konzentrationen des W. zu bestehen. Die relativen Aktivitäten von $^1/_2$-n. HCl und H_2SO_4 ändern sich mit dem Lösungsmittel. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1260—70. Mai. Sydney. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Otto Scheuer, *Über eine durch die Radiumemanation hervorgerufene Reduktion des Kohlenoxyds durch Wasserstoff.* (Vgl. STOKLASA, SCHOR u. ZDOBNICKY, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 646; C. **1913**. I. 1411.) Vf. hat Gemische von reinem CO und H unter einem Druck von 1471 mm Hg der Einw. der Radiumemanation unterworfen und gefunden, daß das CO hierbei zuerst zu *Formaldehyd* reduziert wird, welches seinerseits weiter in *Methan*, dem Hauptprod. der Rk., übergeht. Neben dem Methan scheint sich noch eine geringe Menge anderer KW-stoffe (Äthan) zu bilden. Die intermediäre B. von Methylalkohol konnte, obgleich sie wahrscheinlich ist, bei diesen Verss. nicht festgestellt werden. Bei allen diesen Rkk. entsteht gleichzeitig W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1887—89. [22/6.*].) DÜSTERB.

Alexander Findlay und George King, *Geschwindigkeit der Entwicklung von Gasen aus übersättigten Lösungen.* Teil II. *Kohlendioxyd in Lösungen von Gelatine und Stärke.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **103**. 1170; C. **1913**. II. 1095.) Die Unters. des Einflusses der Herstellungsweise und Geschichte von *Gelatinelsgg.* auf die Geschwindigkeit der Entw. von darin unter Übersättigung gel. CO_2 bestätigt die von v. SCHROEDER (Ztschr. f. physik. Ch. **45**. 75; C. **1903**. II. 795) festgestellten Veränderungen in Gelatinelsgg. Da durch verlängertes Kochen die irreversible Hydrolyse der Gelatine gefördert wird, und die entstehenden nichtkolloiden Prodd. keinen Einfluß auf den Verlauf der Geschwindigkeitsübersättigungskurven haben, so wird es erklärlich, daß die erhaltenen Kurven um so weniger von der des W. abweichen, je länger die Lsgg. gekocht wurden. Kurze Zeit gekochte und schnell abgekühlte Lsgg. zeigen die größten Abweichungen vom Verhalten des W., weil diese Bedingungen der B. von Sol günstig sind, das den Unterschied gegen W. bedingt; bei langsamem Abkühlen oder längerem Stehen findet der Vorgang: Sol $\longrightarrow$ Gel in stärkerem Maße statt, so daß jetzt eine Annäherung an W. eintritt. Auch verlängerte Behandlung mit CO_2 beim Übersättigen bewirkt eine Annäherung an das W. Jedenfalls ist die Veränderung der Entwicklungsgeschwindigkeit von CO_2 aus übersättigten Lsgg. ein ziemlich empfindlicher Indicator für Veränderungen in der Natur verd. wss. Gelatinelsgg. Auch bei *Stärkelsgg.* hat die Geschwindigkeit des Abkühlens einen großen Einfluß, der ebenfalls auf Veränderungen im physikalischen Zustand des Kolloids hinweist. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1297—1303. Mai. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

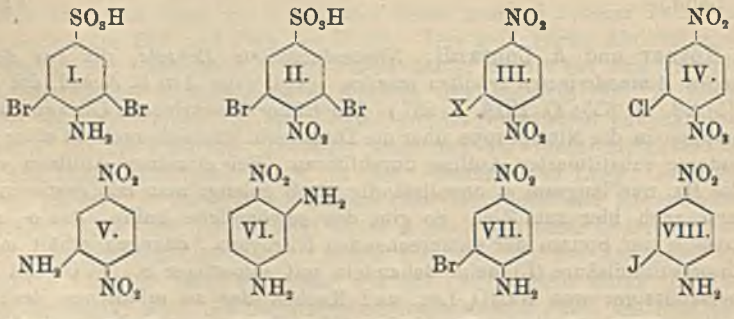
G. Körner und A. Contardi, *Nitrosubstituierte Benzole, die aus den entsprechenden Aminoderivaten erhalten wurden.* (Vgl. dazu Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 625; C. **1914**. I. 967.) Die früher beschriebene Umwandlung der Aminogruppe in die Nitrogruppe über die Diazoverb. läßt sich auch an einer großen Zahl anderer substituierter Aniline durchführen. Bei einzelnen Anilinen verläuft zwar die Rk. nur langsam u. unvollständig, doch gelangt man mit gewissen Modifikationen auch hier zum Ziel. So gibt das gewöhnliche Anilin, das *o*-, *m*- und *p-Nitroanilin* nur Spuren der entsprechenden Nitroverb., dagegen erhält man aus der Dibromsulfanilsäure (I.) beim Behandeln mit salpetriger S. bei 0° und darauf mit überschüssiger wss. $NaNO_2$-Lsg. und Kochen der so erhaltenen Reaktionsfl. quantitativ die *Dibromnitrobenzolsulfosäure* (II.). Ferner lassen sich nach derselben Methode die *monohalogenierten Dinitrobenzole* vom Typus III. aus den entsprechenden Nitroanilinen leicht darstellen. Ersetzt man die bei der Rk. verwendete wss.

Natrium-, bezw. Kaliumnitritlsg. durch eine wss. Lsg. eines Gemisches von Kupfersulfat (1 Mol.) und Kalium- oder Natriumnitrit (2 Mol.), so lassen sich auch die nach der gewöhnlichen Methode nicht darstellbaren *p-* und *o-Dinitrobenzole* leicht erhalten (ausführliches Beispiel für das p-Dinitrobenzol s. Original). In anderen Fällen, z. B. beim m-Nitroanilin, gelangt man mit folgender Methode zum Ziel, wobei jedoch Bedingung ist, daß das betreffende Anilin in wss. Lsg. ziemlich schwer dissoziierbare Salze liefert. Man verreibt in einem Mörser 14 g m-Nitroanilin mit der gerade erforderlichen Menge HNO_3 (D. 1,38) und fügt unter beständigem Rühren eine auf 0° abgekühlte Lsg. von 100 g Kupfersulfat und 50 g Natriumnitrit in 500 ccm W. hinzu. Man läßt das Ganze über Nacht stehen, filtriert den Nd. ab u. reinigt ihn durch Wasserdampfdest. Die Ausbeute ist nicht groß, aber man erhält alsbald ein sehr reines Prod. Die Rk. eignet sich auch sehr gut für das o-Nitroanilin und das gewöhnliche Anilin. Die Rk. verläuft sehr wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2\cdot HNO_3 + 2\,Cu(NO_2)_2 =$$
$$2\,C_6H_5\cdot N:NOH + Cu(NO_3)_2 + Cu(NO_2)_2 + 2\,H_2O;$$
$$2\,C_6H_5\cdot N:N\cdot OH + Cu(NO_2)_2 = Cu(OH)_2 + 2\,C_6H_5\cdot N_2NO_2;$$
$$2\,C_6H_5\cdot N_2\cdot NO_2 + Cu(OH)_2 = 2\,C_6H_5\cdot NO_2 + H_2O + CuO + 2\,N_2.$$

Die p-Nitroaniline, welche in o-Stellung zur Aminogruppe ein Halogen tragen, lassen sich nach der eben beschriebenen Methode mittels $CuSO_4 + NaNO_2$ nicht in die entsprechenden *p-Dinitrobenzole* umwandeln, man muß in diesem Falle das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Verf. anwenden.

Dinitrochlorbenzol-(1,4,5), $C_6H_3O_4N_2Cl$ (IV.), aus Monochlor-p-nitroanilin nach der gewöhnlichen Methode. Fast farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 64°. Das als Ausgangsmaterial dienende *Monochlor-p-nitroanilin* wurde nach FLÜRSHEIM (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1773) dargestellt, da das nach dem Patent von CASSELLA gewonnene Prod. ca. 50% Dichlor-p-nitranilin enthielt. Beim Erwärmen des Dinitrochlorbenzols mit alkoh. NH_3 (10 Stdn.) auf 100° entsteht das WENDERsche (Gazz. chim. ital. **19**. 226) *Dinitroanilin* (V.) vom F. 137°, das in orangeroten Nadeln, krystallisierende *Nitro-m-phenylendiamin* (VI.) vom F. 161° sowie das ursprüngliche *Monochlor-p-nitroanilin*. — *1,4-Dinitro-5-brombenzol*, $C_6H_3O_4N_2Br$, in nur schlechter Ausbeute aus 2-Brom-4-nitroanilin nach der ($CuSO_4 + NaNO_2$)-Methode; fast farblose Nadeln aus A., Prismen aus A. + Ä., F. 70°. Reagiert mit alkoh. NH_3 wie das entsprechende Dinitrochlorbenzol. — *Bromnitroanilin* (VII.), durch Bromieren von p-Nitranilin in Eg. mit einer Lsg. von Br in Essigsäure in der Wärme; das Bromhydrat krystallisiert in Blättchen.

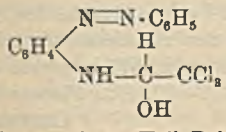


1,4-Dinitro-5-jodbenzol, $C_6H_3O_4N_2J$, aus dem Nitrojodanilin (VIII.) vom F. 109° nach der ($CuSO_4 + NaNO_2$)-Methode. Fast farblose Prismen aus A., hellgelbe Prismen durch Verdunstenlassen der Lsg. in Ä. + A., l. in ca. 8½ Tln. w. A.,

F. 117,4°. Wird von alkoh. NH_3 bei 100° nicht angegriffen, erst bei 170° findet eine weitgehende Veränderung statt, die aber noch nicht näher untersucht wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 281—86. 1/3.) CZENSNY.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren verschiedener Verbindungen mit zwei, drei und vier Benzolkernen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 590; C. **1914**. I. 1755.) Die Spektren von *symm. Diphenylcarbamid*, *asymm. Diphenylcarbamid*, *symm. Dibenzylcarbamid*, *symm. Diphenylthiocarbamid*, *Triphenylguanidin*, *Diphenylcarbamidsäurephenylester*, *Tribenzylamin*, *Phthalsäurediphenylester*, *Triphenylessigsäure*, *Tribenzoin*, *Triphenylphosphin*, *Phosphorsäuretriphenylester*, *Phosphorsäuretri-o-tolylester*, *Phosphorsäuretri-p-tolylester* u. *Tetraphenylsilican* bestätigen die Regel, daß dicht beieinander stehende Benzolkerne ihre Schwingungen gegenseitig so stören, daß die charakteristische Absorption des Bzl. dabei vollständig verloren geht; bei weniger gedrängter Stellung kann diese teilweise wieder erscheinen. Außer der Stellung der Kerne zueinander hat aber der Sättigungszustand der zentralen Gruppe der Molekeln große Bedeutung für die Absorption. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1372—83. Mai. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Mario Mayer, *Über Chloral-p-aminoazobenzol.* Die von BETTI (vgl. Gazz. chim. ital. **28**. 241) entdeckte Tatsache, daß das von ihm aus Chloralhydrat u. p-Aminoazobenzol dargestellte *Chloral-p-aminoazobenzol* (Formel nebenstehend) in zwei verschiedenen Formen aufzutreten vermag, hat Vf. näher untersucht. Das als dunkelrotes Pulver erhaltene Reaktionsprod. vom F. 134—135° enthält stets geringe Mengen schwarzviolettes, unreines Aminoazobenzolchlorhydrat, die beim Lösen in einem sd. Gemisch von einem Teil Bzl. u. zwei Teilen PAe. (Kp. 35—90°) zurückbleiben. Beim Abkühlen krystallisieren aus der Lsg. eine große Menge orangeroter Nadeln vom F. 125—126° neben geringen Mengen eines roten, kleinkrystallinen Pulvers vom F. 136°, welches ebenfalls die für reines Chloral-p-aminoazobenzol geforderten Analysenzahlen gibt. Krystallisiert man dagegen aus viel PAe. (ein Liter für je 10 g Substanz) mehrmals sowohl die orangeroten Nadeln, wie auch das rote Pulver, welches in dem PAe. swl. ist, um, so erhält man eine hellgelbe Lsg., aus der beim Erkalten goldgelbe Schuppen vom F. 116—117° sich abscheiden. Diese gelbe Form läßt sich nur auf dem eben beschriebenen Wege erhalten, niemals entsteht sie durch direkte Synthese. Bei 116° schm. sie unter Verwandlung in eine rote Fl., die bei 120° erstarrt und dann wieder bei 135° schm. Der Umwandlungspunkt beider Formen liegt also bei ca. 120°. Eine Best. des Mol.-Gew. in p-Toluidin ergab den monomolekularen Wert. Die rote höherschmelzende Form, welche auch die stabilere ist, entsteht direkt aus den Komponenten, sowie auch beim Umkrystallisieren der gelben Form aus dem größten Teil der Lösungsmittel, wie Bzl., Toluol, Xylol, Chlf., Aceton, Pyridin, Ä. und Essigester. Manchmal scheidet sich auch aus den PAe.-Lsgg., nachdem der größte Teil in der gelben Form auskrystallisiert ist, eine geringe Menge der roten Modifikation ab. Übrigens scheint auch schon in festem Zustande die gelbe Form eine Neigung zur Umwandlung in die rote zu besitzen, dasselbe ist der Fall, wenn man die gelbe Modifikation stark zusammendrückt. Bestst. der roten Form ließen sich leider nicht ausführen, da die Substanz z. B. in sd. Bzl. in ihre Komponenten dissoziierte, doch ist zweifellos eine monomolekulare Form anzunehmen, weil sich die gelbe Form durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels in die rote Form überführen läßt, u. weil in allen ähnlichen Fällen die beiden Modikationen stets gleiche Molekulargröße be-



saßen. Bei der Temp. der fl. Luft werden beide Formen blasser, aber ein Übergang der einen in die andere tritt nicht ein.

Chemisch sind beide Formen identisch. So sind z. B. auch die Salze mit Brucin gleich und besitzen dasselbe Drehungsvermögen. In A. wird die Verb. in die Komponente gespalten. Durch Verdunsten einer Lsg. in Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol erhält man beide Formen nebeneinander oder in Mischkrystallen. Nach alledem muß man annehmen, daß es sich in diesem Falle nicht um chemische Isomerie handelt, obwohl der strikte Beweis dafür durch die Methoden der physikalischen Chemie nicht zu erbringen ist, da die Verb. in der Nähe ihres F. zu unbeständig ist. Vf. nimmt daher eine spezielle Isomerie (Chromoisomerie nach HANTZSCH) an.

Da die Verb. ein as. C-Atom enthält, wurde versucht, sie in die optischen Antipoden zu spalten. Doch gelang dieser Versuch mit Bornylamin nicht, da die Verb. hierbei in p-Aminoazobenzol und Chloralhydrat gespalten wurde. Dagegen wurden unter Anwendung von *Brucin* und von Bzl. als Lösungsmittel zwei *Salze* (je 1 Mol. Chloralaminoazobenzol + 1 Mol. Brucin) erhalten. Das weniger l., dem Symbol ∓ entsprechende, rote, prismatische, schlecht ausgebildete, längsgestreifte Krystalle aus Bzl. mit 2 Mol. sehr fest gebundenem Krystallbenzol, F. 45 bis 50°; $[\alpha]_D = 45{,}7°$ (0,14 g Substanz in 20 ccm Bzl.) Das leichter lösliche Brucinsalz bildete nach der Abscheidung eine viscose M., die erst nach längerer Zeit fest und pulverisierbar wurde. Eine annähernde Best. der Drehung ergab $[\alpha]_D = -286°$ (0,63 g Substanz in 20 ccm Bzl.) Das Salz entspricht also dem Symbol ∓. — Verss., aus den Brucinsalzen die opt.-akt. Verb. abzuscheiden, mißlangen, da das freiwerdende Chloralaminoazobenzol von den zu diesem Zweck benutzten SS. in seine Komponenten gespalten wurde. Schon k. W. bewirkte diese Spaltung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23.** I. 353—57. 1/3. Florenz. Kgl. Inst. d. höheren Studienanstalt.) CZENSNY.

Thomas Slater Price und **Arthur Jaques**, *Die Reaktion zwischen Natriumbenzylthiosulfat und Jod.* (Vgl. PRICE, TWISS, Journ. Chem. Soc. London **95.** 1489; C. **1909.** II. 1739; PRICE, JONES, Journ. Chem. Soc. London **95.** 1729; C. **1910.** I. 523.) Die Vff. haben eine Anzahl von Messungen der *Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natriumbenzylthiosulfat und Jod* in wss. Lsg. bei 25° ausgeführt. Eine wss. Lsg. von reinem Na-Benzylthiosulfat bleibt bei gewöhnlicher Temp. wochenlang neutral, so daß unter diesen Bedingungen Hydrolyse nicht stattzufinden scheint. Auch Katalyse durch SS. findet bei Tempp. bis zu 100° nur sehr langsam statt, wenn die S. nicht konzentriert ist. — Die Rk. zwischen Natriumbenzylthiosulfat und Jod (in KJ-Lsg.) findet bei 25° in wss. Lsg. ziemlich rasch statt, so daß offenbar nicht primär Hydrolyse durch W. erfolgt und danach Oxydation. In wss.-alkoh. Lsg. erfolgt die Rk. viel langsamer. Die Rk.:

$$2\,C_6H_5CH_2S\cdot SO_2\cdot ONa + 2\,H_2O + J_2 = (C_6H_5CH_2)_2S_2 + 2\,HJ + 2\,NaHSO_4$$

verläuft quantitativ; die Adsorption des Jods durch ausfallendes Benzyldisulfid erschwert genaue Geschwindigkeitsmessungen. — Die Messungen (mit jeder Komponente im Überschuß) ergeben, daß die Rk. bimolekular verläuft. Wahrscheinlich ist die erste Reaktionsstufe — diejenige, deren Geschwindigkeit gemessen wurde — die Verb. von 1 Mol. Jod mit 1 Mol. Na-Benzylthiosulfat (wohl am ungesättigten S-Atom, $C_6H_5CH_2\cdot SJ_2\cdot SO_2\cdot ONa$). Die so gebildete Verb. wird dann sehr rasch zers., wobei sich Benzyldisulfid, $NaHSO_4$ und HJ bilden. (Journ. Chem. Soc. London **105.** 1140—52. April. Chem. Dep. Techn. School Birmingham.) BLOCH.

Hamilton Mc Combie und **Harold Archibald Scarborough**, *Die Geschwindigkeit der Verseifung von Acylderivaten substituierter Phenole.* Teil I. *Benzoe-*

säurephenylester. Die Geschwindigkeit der Verseifung des *Benzoesäurephenylesters* durch KOH in A. bei 30° wurde durch zeitweilige Titration mit HCl in Ggw. von alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator, wobei das Alkali des Phenolats mitbestimmt wird, gemessen. Die Rk. erwies sich als bimolekular, $k = 0{,}004\,29$, und als unabhängig von den Anfangskonzentrationen. Nach der Gleichung:

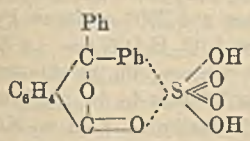
$$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 + 2KOH = C_6H_5 \cdot CO_2K + C_6H_5 \cdot OK + H_2O$$

müßte die Rk. termolekular sein, so daß der Vorgang wahrscheinlich in zwei Stufen erfolgt:

$$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 + KOH = C_6H_5 \cdot CO_2K + C_6H_5 \cdot OH,$$
$$C_6H_5 \cdot OH + KOH = C_6H_5 \cdot OK + H_2O,$$

von denen die zweite schneller als die erste verläuft. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1304—10. Mai. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

David S. Pratt, *Die Absorptionsspektren verschiedener Phthalide und verwandter Verbindungen.* Vf. hat die Absorptionsspektren von verschiedenen Derivaten der Phthalsäure vom Phthalid-, sowie Lactontyp in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und konz. H_2SO_4 untersucht. Zur Unters. herangezogen sind: *Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalid, Phthalimid, Phthalimidin, Nitrosophthalimidin, Benzylidenphthalid, Cyanbenzylidenphthalid, Phthalylessigsäure, Diphthalyl, Phthalanil, Phthalophenon, Phthalophenonanilid* und *Phthaloxim.* Die Ergebnisse sind in Form von Diagrammen dem Original beigegeben. Die Umwandlung einer farblosen in eine gefärbte Lsg., wie auch die geänderte Färbung der untersuchten Verbb. kann durch die Chinoidtheorie nicht immer erklärt werden. Es ist z. B. unwahrscheinlich, daß Phthalophenon eine wahre chinoide Form in konz. H_2SO_4 annimmt. Wahrscheinlicher ist die Annahme einer Verbindung der latenten Valenzen der ungesättigten Phenyl- und CO-Gruppen mittels H_2SO_4, ähnlich wie es bei den Alkalisalzen der Phthaloxime (PRATT, GIBBS, The Philippine Journ. of Science 8. A. 165; C. 1914. I. 539) der Fall ist. Anstatt ein metallisches Atom in den Ring einzuführen, wird das Lösungsmittel addiert, es resultiert in diesem Falle die nebenstehende Formel. Ohne Annahme chinoider Umwandlungen kann den in H_2SO_4 gelösten Phthaleinen eine ähnliche Struktur zugrunde gelegt werden. Die in H_2SO_4 gebildete Verb. ist unstabil und zerfällt bei Zusatz von W. wieder. Studien, die mit Thioderivaten angestellt sind, ergaben ähnliche Resultate, über dieselben wird später berichtet. Die Einführung von N an Stelle von O in das Molekül verringert in jedem untersuchten Falle die durch H_2SO_4 hervorgerufene Wrkg., infolgedessen sind die Absorptionsspektren in S., bezw. A. sehr ähnlich. (The Philippine Journ. of Science 8. A. 399—426. Dez. 1913. Manila. P. I. Bureau of Science. Lab. of Organic Chem.) STEINHORST.



Hans Meyer und **Karl Steiner,** *Über Derivate der Pyromellithsäure und über isomere Benzolpolycarbonsäureimide.* Die Vff. studierten die stickstoffhaltigen Derivate der Pyromellithsäure, einerseits, weil sie solche Derivate als Prodd. der Zers. von Paramid durch Hitze nach WÖHLER erkannt haben, andererseits, weil die fraglichen Verbb. 2 isomeren Reihen angehören, deren eine, als Isoimidreihe, besonderes Interesse beansprucht. — Destilliert man das durch Kochen von Holzkohle mit HNO_3 erhaltene Rohprod. für sich, gemischt mit $KHSO_4$ oder nach dem Überführen in ein Salz, mit konz. H_2SO_4, so erhält man *Pyromellithsäure* in einer Ausbeute von mindestens 30%. Vorteilhafter verarbeitet man dieses Prod. auf *Mellithsäure*

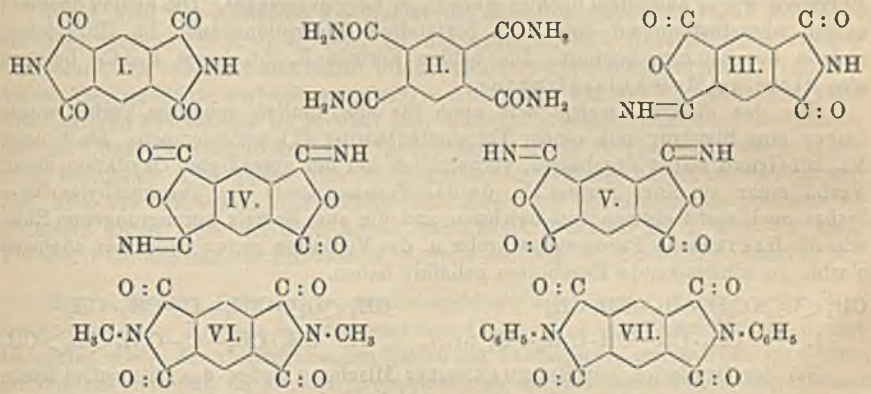
und unterwirft nur die aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des mellithsauren NH_4 durch Fällen mit Baryt gewonnenen rohen Bariumsalze der Brenzreaktion, indem sie mit ca. $^1/_2$ Teil $KHSO_4$ und $1^1/_2$ Teilen konz. H_2SO_4 langsam destilliert (6—10 Stdn.), wobei mit der H_2SO_4 das Pyromellithsäureanhydrid übergeht; Ausbeute 10—15%. Zum Umkrystallisieren der Pyromellithsäure eignen sich verd. Mineralsäuren; F. der wasserfreien S. 273—275°. Direkte Oxydation von Holzkohle durch 6—10-stdg. Erhitzen mit ca. 14 Teilen H_2SO_4 auf höchstens 300° und Dest. des Prod. mit $KHSO_4$ ergibt 1—2% vom Gewicht der Kohle an Pyromellithsäure.

Wöhler (Liebigs Ann. 37. 283) erhielt bei der Dest. von mellithsaurem NH_4 ein weißes, wolliges und ein blaugrünes Sublimat, während der zum Teil verkohlte Rückstand von gelben Nadeln durchsetzt war; beim Lösen desselben in NH_3 schieden sich weiße Kryställchen (a) ab, die grüne, ammoniakalische Lsg. schied nach dem Ansäuern einen blaugrünen, amorphen Nd. (b), schließlich Krystalle (c) ab. Den gelben Körper im Rückstand haben die Vff. als die *stabile Form des asymm. Pyromellithsäureimids* erkannt; er ist das Hauptprod. der Zers. und entsteht in relativ reichlicher Menge (bis zu 10% vom mellithsauren NH_4), wenn man die Sublimation bei ca. 300° im Vakuum vornimmt. Der von Wöhler wahrgenommene, intensiv bittere Geschmack kommt nicht der Verb. selbst zu, sondern einem beigemengten, blauen, in Alkali und konz. H_2SO_4 l., mit b identischen Körper, der immer entsteht, wenn irgend eine stickstoffhaltige Mellithsäureverb. hohen Tempp. ausgesetzt wird. Das in äußerst geringer Menge entstehende, weiße Sublimat, vielleicht ein halbseitiges Imid der Pyromellithsäure, ist l. in Sodalsg., F. 245°; die Substanz a, die ebenfalls in äußerst geringer Menge entsteht, ist unschmelzbar, unl. in organischen Mitteln und offenbar amidartiger Natur, da sie beim Kochen mit Lauge verseift wird. Körper c erwies sich als reine Pyromellithsäure.

Über isomere Imide der Pyromellithsäure. Während die asym. Derivate des Phthalimids alle sehr wenig beständig sind und leicht in die sym. Form übergeführt werden können, zum Teil ohne äußeren Anstoß sich umlagern, sind die entsprechenden Derivate der Pyromellithsäure zum Teil sehr viel beständiger. — Durch anhaltendes Erhitzen von pyromellithsaurem NH_4 (Krystalle mit $3H_2O$, ll. in k. W.) auf 200° oder Leiten von trockenem NH_3 über auf 200° erhitztes Pyromellithsäureanhydrid erhält man *sym. Pyromellithsäureimid*, $C_{10}H_4O_4N_2$ = I.; Krystalle (aus Nitrobzl. oder im Vakuum sublimiert), F. 440° (unkorr., im geschlossenen Rohr) unter Zers., swl. in W., A. und verd. SS., etwas leichter in Eg., Nitrobzl. und Chinolin; ähnelt in seinem Verhalten ganz dem Phthalimid, l. in w. KOH, offenbar unter B. einer Amidsäure; gibt in A. mit alkoh. KOH u. alkoh. $AgNO_3$ amorphe Ndd. des K-, bezw. Ag-Salzes. Mehrstdg. Kochen mit Lauge bewirkt vollständige Verseifung unter Abspaltung von NH_3. — Durch mehrstdg. Rühren mit konz. NH_3 entsteht *Pyromellithsäuretetramid*, $C_{10}H_{10}O_4N_4$ = II.; weißes, krystallinisches Pulver, unl. in organ. Mitteln, selbst Nitrobzl., wl. in W. unter teilweiser Verseifung; geht bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von NH_3 in Imid über. — Der Hofmannsche Abbau liefert beim Pyromellithsäureimid sehr schlechte Ausbeuten; vermutlich entsteht dabei Diaminoterephthalsäure. — Bei starkem Erhitzen sublimiert das sym. Pyromellithsäureimid unter teilweiser Zers., im Vakuum unzers. etwas unterhalb 300°, und zwar in gelben Nadeln oder Rhomben, die eine *labile Form des asym. Pyromellithsäureimids* (möglicherweise III.) darstellen u. auch bei längerem Kochen von I. mit hochsd. organ. Mitteln entstehen. Durch Umkrystallisieren aus verd. SS. geht die gelbe Form stets wieder in die weiße über, ebenso durch B. in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. In ihren chemischen Eigenschaften zeigen die beiden Formen des Imids keine Unterschiede. — Die *stabile Form des asym. Pyromellithsäureimids*, $C_{10}H_4O_4N_2$ = IV. oder V., entsteht in ähn-

licher Weise wie durch pyrogene Zers. des mellithsauren NH_4 (s. o.) aus Euchronsäure; intensiv gelbe Nädelchen (aus Chinolin, Nitrobzl., Eg. oder im Vakuum sublimiert), swl. in W. u. A., etwas leichter in Eg., Nitrobzl. und Chinolin; die Lsgg. sind gelb und fluorescieren grün. Durch 12-stdg. Kochen mit verd. KOH entsteht Pyromellithsäure. In NH_3 löst es sich mit bald verschwindender gelber Farbe unter Verseifung, in konz. H_2SO_4 gelb, durch W. wieder fällbar.

Substituierte Imide der Pyromellithsäure. *Sym. Dimethylpyromellithsäureimid*, $C_{12}H_8O_4N_2$ = VI., aus Pyromellithsäure und Methylaminlsg. auf dem Wasserbad; weiße Nadeln (aus Nitro- oder Chlorbenzol), F. 370° (unkorr.), sublimiert im Vakuum bei 250° in farblosen Nädelchen. Über das Verhalten bei der N-Methylbest. vgl. Monatshefte f. Chemie **35**. 159; C. **1914**. I. 1606). — *Asym. Dimethylpyromellithsäureimid*, $C_{12}H_8O_4N_2$. Ein stabiles, gelbes Imid vom gleichen F. wird beim Erhitzen von Trimethylparamid erhalten; Nadeln (aus Chlorbenzol), gibt bei der Verseifung Pyromellithsäure. Dieselbe Substanz entsteht anscheinend aus weißem oder asym. Pyromellithsäureimid mit Diazomethan. — *Pyromellithsäureanil*,



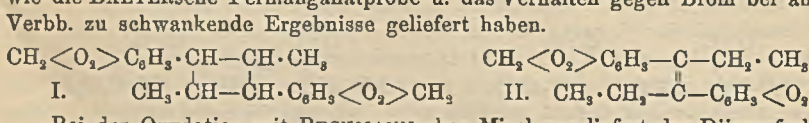
$C_{12}H_{12}O_4N_2$ = VII., entsteht durch Kochen von Pyromellithsäureanhydrid mit Anilin; farblose Nadeln (aus sd. Nitrobzl. oder im Vakuum sublimiert), unl. in A. und Eg., wl. in sd. Nitrobzl. — Durch Kochen von Pyromellithsäureanhydrid mit Anilin in Toluollsg. oder von Pyromellithsäureanil mit $Ba(OH)_2$ erhält man die entsprechende *Anilsäure*; farbloses, kleinkrystallinisches Pulver, geht bei längerem Kochen mit Acetylchlorid in ein gelbes, in k. KOH unl. Prod. über, vermutlich das Isoanil. Letzteres ist beständig gegen k. konz. K_2CO_3, wird durch sd. Lauge und Carbonat rasch zu farbloser Anilsäure verseift.

Nach Verss. von WEICHARDT und SCHWENK wirken die Imide der Benzolpolycarbonsäuren auf in bestimmter Weise hergestellten Eiweißspaltprodd. (Kenotoxine) im Sinne einer Entgiftung. (Monatshefte f. Chemie **35**. 391—405. 8/5. 1914. [4/12. 1913.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Mario Mayer, *Über die Polymeren des Isosafrols*. Die beiden Isomeren wurden aus dem *β-Isosafrol* dargestellt, letzteres, das trans-trans Isosafrol, über das Pikrat gereinigt. Das *Pikrat*, rote, krystallinische M. aus denaturiertem A., F. 75°. Durch Zersetzen mit etwas mehr als der berechneten Menge warmer Sodalsg. Das so gereinigte Isosafrol sd. bei 250° unter normalem Druck. Zur Umwandlung in die beiden Polymeren kann dasselbe polymerisierende Agens, wss. oder alkoh. HCl, Eisenchlorid, dienen; bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das *Polymere von* PUXEDDU, bei 150° dasjenige von ANGELI und MOLA. Zur Darstellung der Verb. vom F. 95° überläßt man *β*-Isosafrol, gel. in A.-Ä. mit alkoh. HCl + etwas

$FeCl_3$ sich selbst. Sonnenlicht übt keine merkliche Beschleunigung auf die Umwandlung aus. Man krystallisiert aus A. mit 20% Aceton um. Das *Polymere vom F. 145°* wird am besten nach dem Verf. von ANGELI und MOLA durch Erhitzen mit alkoh. HCl im Rohr erhalten, nur empfiehlt es sich, 150° nicht zu überschreiten, da sonst die M. zu stark verharzt. Es entsteht auch durch Einw. von trockenem, sublimiertem $FeCl_3$; die Rk. verläuft sehr heftig und unter starker Wärmeentw., ferner aus dem niedrigschm., durch vielstdg. Erwärmen auf 150° oder besser durch langsames Destillieren. Für beide Verbb. ist Kp. = 380° u. $Kp._{110}$ = 320°; die höherschm. dest. unverändert, die andere geht dabei in die Verb. vom F. 145° über. Diese Rk. empfiehlt Vf. zur bequemen Darst. der höherschm. Form. Das spektrochemische Verhalten beider Polymeren wurde geprüft im äußersten Ultraviolett unter Verwendung von $^1/_{34}$-n. Acetonlsgg. (etwa die Grenze der Löslichkeit der Verb. vom F. 145°) und in Schichtendicken von 60, 40, 20 und 10 mm, zum Vergleich wurde auf derselben Platte noch eine 60 mm-Schicht des reinen Lösungsmittels photographiert. Als Lichtquelle diente der Eisenbogen. Das niedrigschm. Polymere wurde außerdem noch in einer $^1/_{10}$-n. Lsg. untersucht. Die beiden Spektren zeigen übereinstimmend eine sehr beständige Absorptionsbande im Ultraviolett, welche bei 340 mm beginnt. Die beiden Formen F. 95°, bezw. F. 145° besitzen also dieselbe Molekularstruktur.

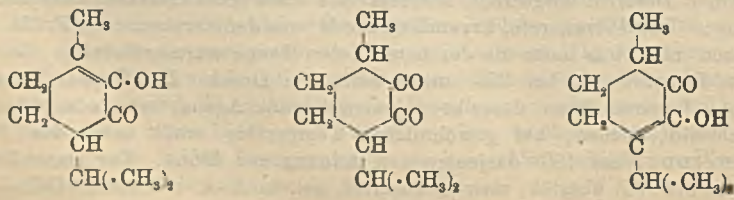
Für das *dimere Isosafrol* wie auch für alle ähnlich gebauten Verbb. wurde bisher eine Struktur mit einem Tetramethylenring (I.) angenommen. Doch neigt Vf. auf Grund seiner Ergebnisse, vornehmlich bei der gemäßigten Oxydation dieser Verb., mehr zu einer Formel II., da das Vorhandensein des Tetramethylenringes bisher noch nicht einwandfrei bewiesen und die zum Beweis herangezogenen Rkk., wie die BAEYERsche Permanganatprobe u. das Verhalten gegen Brom bei analogen Verbb. zu schwankende Ergebnisse geliefert haben.



Bei der Oxydation mit BECKMANNscher Mischung liefert das Diisosafrol Essigsäure und Piperonylsäure; dasselbe geschieht bei der Oxydation mit sd., konz. HNO_3, aus welcher die Substanz zum Teil unverändert wieder auskrystallisiert, zum Teil in im Kern nitrierte Prodd. umgewandelt wird. Mit Kaliumpermanganat in verd. Acetonlsg. entsteht in sehr geringer Menge eine *ölige Verb.* $C_{10}H_{10}O_3$, höchstwahrscheinlich identisch mit dem Keton von BALBIANO und PAOLINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3580) $CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Außerdem beträchtliche Mengen von Piperonylsäure, manchmal verunreinigt durch etwas Ketopiperonylsäure. Sollte die vom Vf. vorgeschlagene Formel (II.) durch weitere Ergebnisse bestätigt werden, so müßten dementsprechend auch die Formeln für Truxillsäure und ähnliche dimerere Verbb. analog abgeändert werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. 358—63. 1/3. Florenz. Kgl. Inst. der höheren Studienanstalt.)

CZENSNY.

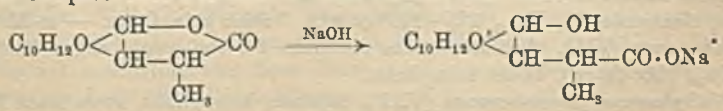
Mario Mayer, *Über das Absorptionsspektrum des Buccocamphers im Ultraviolett.* Zur Erklärung der Inaktivität des natürlichen Buccocamphers nimmt man ein Gleichgewicht zwischen den tautomeren Formen:



an (vgl. auch CUSMANO, POCCIANTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23.** I. 347). Um für diese Hypothese den experimentellen Beweis zu erbringen, hat der Verfasser das Absorptionsspektrum dieser Substanz im ultravioletten Lichte studiert. Die Aufnahmen im Spektrographen erfolgten in der hierfür üblichen Art und Weise. Als Lösungsmittel diente A., die Konzentration der Lsgg. war $^1/_4$-n. und $^1/_{40}$-n., die Schichtendicken waren bei der konzentrierteren Lsg. 60, 40, 20 u. 10, bei der verdünnteren Lsg. 60, 40, 20 u. 5 mm. Neu ist, daß bei Aufzeichnung der Kurve auf der Ordinate nicht wie gewöhnlich die Logarithmen der Schichtendicken, sondern diejenigen der relativen Schichtendicken aufgetragen wurden. Die relativen Schichtendicken erhält man, wenn man die bei den einzelnen Aufnahmen benutzten Schichtendicken durch die keine Absorption mehr aufweisende Schichtendicke (in unserem Falle 5 mm) dividiert. Das erhaltene Absorptionsspktrum weist eine Absorptionsbande auf, deren Maximum mit der Schwingungszahl 3750, bezw. der Wellenlänge 268 $\mu\mu$ zusammenfällt, außerdem die Absorption im äußersten Ultraviolett, welche sehr viele farblose organische Substanzen zeigen.

Wenn man das Auftreten der Bande (die selektive Absorption) nur der Ggw. des Benzolkernes zuschreiben will, ist das experimentelle Resultat nicht weniger interessant. Es offenbart sich darin die Phenolnatur des Buccocamphers. Vielleicht deutet aber auch die vorhandene selektive Absorption auf das Vorhandensein noch eines aktiven Fragmentes im Molekül hin. Jedenfalls ersieht man aber aus diesem Beispiel, daß die spektroskopische Untersuchung allein in vielen Fällen nicht genügt, bestimmte Aufschlüsse über die Konstitution gewisser Verbb. zu liefern, und man sich vor einseitiger Ausdeutung der durch die Spektrographie gewonnenen Resultate hüten muß. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23.** I. 439—42. 15/3. Florenz. Photomechan. u. Photochem. Anstalt des Ing. A. ALINARI.) CZENSNY.

Mario Mayer, *Über das Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen des Santonins und seiner Derivate in Gegenwart von Alkali.* Die experimentelle Anordnung ist analog wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben, nur wurden als photographisches Material, da es sich um Aufnahmen im sichtbaren Teil des Spektrums handelte, mit Pinachrom sensibilisierte Platten verwendet. Untersucht wurden Lsgg. von a) farblosem *Santonin* in A., $^1/_{20}$-n. u. $^1/_{100}$-n. (1,33 u. 0,246 g in 100), b) *Dihydrosantonin* in A., $^1/_{500}$-n. und $^1/_{2500}$-n. (0,0496 u. 0,0099 g in 100) c) *Oxysantonine vom F. 156°, bezw. 212°* in A., $^1/_{50}$-n. u. $^1/_{500}$-n. (0,525 u. 0,0525 g in 100). Diese Lsgg. sind vollkommen farblos und mit Ausnahme der des Santonins am Licht haltbar. Fügt man aber eine geringe Menge Alkalihydrat hinzu, so tritt nach kurzer Zeit beim Santonin eine ausgeprägte Rotviolettfärbung, beim Dihydrosantonin eine gelbgrünliche Fluorescenz und, nach längerer Zeit, eine ähnliche, aber mehr rötliche Fluorescenz beim Oxysantonin auf. Diese Färbungen sind im allgemeinen wenig beständig. Am ersten entfärben sich die Lsgg. der beiden isomeren Oxysantonine, z. B. die $^1/_{50}$-n. Lsg. nach etwa $^1/_4$ Stde. Die Dihydrosantoninlgg. bleiben ca. 1 Stde. und länger violett, während die rötlichen Santoninlsgg. nach 2 oder 3 Stdn. eine gelbliche Färbung annehmen, die lange Zeit bestehen bleibt. Für die Einw. des Alkalis nimmt man für alle drei Fälle denselben Verlauf an; es öffnet sich der dem Santonin eigentümliche Lactonring, u. es bildet sich das entsprechende Santoninat. Also für das Santonin:



(Für Dihydrosantonin, bezw. Oxysantonin ist an Stelle des Restes $C_{10}H_{12}O<$ der Rest $C_{10}H_{14}O<$, bezw. $C_{10}H_{12}O_2<$ zu setzen.) Diese Hydrierung nun ist die

Ursache für das Auftreten gefärbter Zwischenprodd., oder nach den modernen Anschauungen, die bei der Rk. unvermeidlichen Molekularschwingungen werden uns sichtbar durch eine ausgeprägte Färbung, hervorgerufen durch das Auftreten einer für alle drei Fälle sehr ähnlichen Absorptionsbande im sichtbaren Teile des Spektrums. Der Anfangs- u. Endzustand der Rk. ist dagegen die Farblosigkeit. Das Studium der Absorptionskurven (s. Original) zeigt, daß die Absorption in allen drei Fällen, abgesehen von geringen Verschiedenheiten, wie sie durch die verschiedene Natur der untersuchten Substanzen bedingt sind, eine sehr ähnliche ist. Eine sehr kräftige Absorptionsbande tritt in der sichtbaren Gegend des Spektrums zwischen 540 u. 440 $\mu\mu$ auf. Etwas abweichend davon ist die Kurve des Santonins, welche bei sehr starker Verdünnung eine doppelte Bande aufweist. Aus der Absorptionskurve in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der untersuchten Lsgg. ergibt sich die große Empfindlichkeit der Rk. des Santonins mit Alkali, die sie zu analytischen Zwecken besonders brauchbar macht. Die geringen Verschiedenheiten im Verlauf der Absorptionskurve beim Santonin, Dihydro- u. Oxysantonin werden sehr beträchtlich, sobald man ins Ultraviolett hineingeht. (Kurven siehe Original.) Während die Kurven der Oxysantonine und des Dihydrosantonins noch ziemlich parallel verlaufen, weist diejenige des Santonins eine starke Krümmung auf, eine Verschiedenheit, die sich schon äußerlich dadurch bemerkbar macht, daß die alkal. Lsgg. der ersteren Art stark fluorescieren, während dies beim Santonin selber nicht der Fall ist. Man muß also annehmen, daß die Einführung der beiden Wasserstoffatome oder eines Sauerstoffatoms in das Santoninmolekül eine weitgehende Veränderung wenigstens in der Anordnung der einzelnen Atome zueinander notwendig im Gefolge hat. Im allgemeinen sind Substanzen, welche Fluorescenz zeigen, auch zu raschem Reagieren befähigt. Damit würde in guter Übereinstimmung stehen, daß die Öffnungsschnelligkeit des Lactonringes beim Oxysantonin und Dihydrosantonin eine viel größere ist, und daß infolgedessen auch die alkal. Lsgg. dieser beiden Körper sich viel rascher entfärben als das Santonin selber. In Analogie hiermit steht auch die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit der Oxime, welche CUSMANO (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 507; C. **1913**. II. 50) zu einer Trennung des Dihydrosantonins vom Santonin geführt hat, da das Santonin sich viel langsamer mit Hydroxylamin kombiniert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 442—46. 15/3. Florenz. Photomechan. u. Photochem. Anstalt des Ing. A. ALINARI.) CZENSNY.

R. Cornubert, *Über die Allylcyclohexanone und Methylallylcyclohexanone.* (Vgl. A. HALLER und R. CORNUBERT, S. 319.) *Monoallylcyclohexanon* (I.), farblose, bewegliche Fl. von kräftigem Menthongeruch, $Kp._{16}$ 94° (korr.); Oxim, Nadeln, F. 71°, Geruch minzenartig. — *Diallylcyclohexanon* (II.), farblose, bewegliche Fl. von Menthongeruch, $Kp._{15}$ 118—120° (korr.); Oxim, Prismen, F. 77°, Geruch minzenartig. — *Triallylcyclohexanon* (III.), farblose, bewegliche, wenig angenehm riechende Fl., $Kp._{15}$ 147—148° (korr.), bildet kein Oxim. — *Tetraallylcyclohexanon* (IV.), farblose, etwas dickliche Fl. von unangenehmem Geruch, $Kp._{14}$ 169—170° (korr.), bildet kein Oxim. — *α-Methylmonoallylcyclohexanon* (V.), farblose, bewegliche Fl. von minzenartigem Geruch, $Kp._{14}$ 96—97° (korr.); Oxim, mkr. Krystalle, F. 49°, riecht nach wilder Minze. — *α-Methyldiallylcyclohexanon* (VI.), farblose, bewegliche, menthonartig riechende Fl., $Kp._{15}$ 125—126° (korr.), bildet kein Oxim. — *α-Methyltriallylcyclohexanon* (VII.), farblose, etwas dickliche Fl. von wenig angenehmem Geruch, $Kp._{15}$ 150° (korr.), bildet kein Oxim.

β-Methylmonoallylcyclohexanon (VIII.), farblose, bewegliche, stark nach Minzen riechende Fl., $Kp._{17}$ 100—103° (korr.); Oxim, Nadeln, F. 80—86°, riecht mohnartig. — *β-Methyldiallylcyclohexanon* (IX.), farblose, bewegliche, schwach nach Minzen

riechende Fl., Kp.$_{17}$ 129—130° (korr.), Oxim, Prismen, F. 65°, riecht mohnartig. — *β-Methyltriallylcyclohexanon* (X.), farblose, etwas dickliche Fl. von wenig angenehmem Geruch, Kp.$_{16}$ 154—155° (korr.), bildet kein Oxim. — *β-Methyltetraallylcyclohexanon* (XI.), farblose, ziemlich dickliche Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.$_{16}$ 179° (korr.), bildet kein Oxim. — Das Monoallylderivat scheint ein Gemisch

I. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$ II. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$

III. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$ IV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$

V. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$ VI. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_3H_5)$

VII. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_3H_5)$ VIII. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$

IX. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$

X. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$

XI. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$ XII. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$

XIII. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot C_3H_5$

XIV. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$

XV. $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2$

des genannten Ketons mit seinem Isomeren zu sein. — *γ-Methylmonoallylcyclohexanon* (XII.), farblose, bewegliche Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.$_{16}$ 105 bis 106° (korr.); Oxim, Nadeln, F. 97—98°, riecht mohnartig. — *γ-Methyldiallylcyclohexanon* (XIII.), farblose, bewegliche Fl. von menthonartigem Geruch, Kp.$_{17}$ 131 bis 133° (korr.); Oxim, Tafeln, F. 73°, riecht mohnartig. — *γ-Methyltriallylcyclohexanon* (XIV.), farblose, etwas dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.$_{16}$ 154 bis 155° (korr.), bildet kein Oxim. — *γ-Methyltetraallylcyclohexanon* (XV.), farblose, ziemlich dickliche, wenig angenehm riechende Fl., Kp.$_{14}$ 169° (korr.), bildet kein Oxim.

Die Ausbeuten an Monoallylderivat sind um so besser, je näher die Methylgruppe sich der CO-Gruppe befindet; am geringsten ist sie beim Monoallylcyclohexanon. Die B. von Kondensationsprodd. ist am größten beim Cyclohexanon selbst, sie steigt bei den Methylcyclohexanonen mit der Entfernung der Methylgruppe von der CO-Gruppe. Bei den mit Allylgruppen gesättigten Derivaten ist die Ausbeute eine quantitative. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1900—3. [22/6.*[.) DÜSTERBEHN.

Walter Norman Haworth und **Albert Theodore King**, *Die Konstitution des Camphens.* Teil II. *Versuche über die Synthese einiger Abbauprodukte des Camphens.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1975; C. **1913**. I. 270.) Bei der völligen Übereinstimmung ihrer Verss. über die Synthese der Camphensäure mit denen von LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 871; C. **1914**. I. 1573) verzichten die Vff. auf die Beschreibung dieses Teiles ihrer Unters. und berichten nur noch über die Synthese der Lactonsäure (I.), die sich als verschieden von der von ASCHAN

I. $\begin{array}{l} CH_2\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CO_2H) \\ | \\ C(CH_3)_2 \text{———————} CO \end{array} > O$

aus Dehydrocamphensäure erhaltenen erweist, was auch notwendig war, da letztere inzwischen als Oxyisocamphoronsäurelacton erkannt worden ist. Zur Synthese von I. sollte α-Keto-α',α'-dimethylglutarsäureäthylester mit Bromessigester kondensiert werden, doch scheiterte die Ausführung daran, daß bei der Kondensation von asymm. Dimethylbernsteinsäureester mit Oxalester der zur Gewinnung des Ketodimethylglutaresters erforderliche Oxalylasymm.-dimethylbernsteinsäureester in zu geringer Ausbeute entsteht. Es wurde dann das asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylesterchlorid, $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot Cl$, mit Natriummalonester zu α,α-Dimethylbutan-γ-on-α,δ,δ-tricarbonsäureester, $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, kondensiert, der mit Chlorameisensäureester den Ester $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ liefert, woraus bei der Hydrolyse I. entsteht.

Experimentelles. Kondensiert man molekulare Mengen asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylester und Oxalester in Ä. mit 1 Mol. Kaliumäthylat, so scheidet sich nur wenig fester Stoff ab, der bei der Zers. mit verd. H_2SO_4 ein Gemisch zweier Verbb. gibt, die mittels PAe. getrennt werden können: *Verb.* $C_{20}H_{26}O_{13}$ = $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CO_2H) : C(OH)\cdot CO_2\cdot C(CO_2H) : C(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$, fast farblose Nadeln aus PAe. + Essigester, F. 101°, l. in A., Bzl. mit gelber Farbe, wird an feuchter Luft gelb, ll. in Na_2CO_3; $FeCl_3$ färbt tiefrot; entfärbt $KMnO_4$; addiert Br; verhält sich beim Titrieren wie eine zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_7$. — *Verb.* $C_{18}H_{26}O_9$ = $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C(CO_2H) : CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$, Krystalle aus W., F. 115°, ll. in A.; gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung; verhält sich bei der Titration wie eine S. $C_9H_{14}O_5$; *Semicarbazon*, $C_{19}H_{29}O_9N_3$. — Beim Zers. der in Ä. gel. Stoffe mit verd. H_2SO_4 erhält man hauptsächlich unveränderten asymm. Dimethylbernsteinsäureester zurück und daneben etwas *Oxalyl-asymm.-dimethylbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{22}O_7$ = $CO_2C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2C_2H_5$, farbloses Öl, $Kp._{50}$ ca. 212°, gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Farbe; gegen verd. SS. beständig, konz. SS. hydrolysieren zu Dimethylbernsteinsäure. — Dagegen kondensiert sich 23,3 g Oxalester mit 30 g Monomethylbernsteinsäureäthylester in Ggw. 6,2 g K in 20 g A. und 75 ccm A. in 24 Stdn. normal zu *Oxalylmonomethylbernsteinsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_7$, gelbes Öl, $Kp._{0,6}$ 155°. — *Saurer asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylester*, aus asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylester und 1 Mol. methylalkoh. KOH, $Kp._{30}$ 164°. — *asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylesterchlorid*, $C_8H_{13}O_3Cl$ = $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot Cl$, aus 58 g saurem, asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylester und 40 g $SOCl_2$, $Kp._{23}$ 108°. — *α,α-Dimethylbutan-γ-on-α,δ,δ-tricarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{24}O_7$ = $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus Natriummalonester (16 g Ester, 2,3 g Na) in Ä., und 19,3 g asymm. Dimethylbernsteinsäureäthylesterchlorid in 6 Stdn., $Kp._{0,1}$ 147°, $D.^{20}_4$ 1,1002, n_D = 1,4520. — *α,α-Dimethylbutan-γ-ol-α,γ,δ,δ-tetracarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{30}O_9$ = $CO_2C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2C_2H_5)\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus 4,5 g Chlorameisensäureäthylester und 11 g α,α-Dimethylbutan-γ-on-α,δ,δ-tricarbonsäureäthylester in Ggw. von 0,9 g Mg und 20 ccm Bzl. bei mehrstündigem Erhitzen, farbloses Öl, $Kp._{0,5}$ 149°; liefert bei 30-stünd. Erhitzen mit 15%ig. HCl die zweibasische *Lactonsäure* $C_9H_{12}O_6$ (I.). — *Butan-α,β,δ-tricarbonsäure*, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus 5,8 g Na in A., 40 g Malonester und 65 g α-Bromglutarsäureester beim Stehen über Nacht und Hydrolyse des entstandenen Butan-α,α,β,δ-tetracarbonsäureäthylesters, farbloses Öl, $Kp._{50}$ ca. 240°, durch 24-stünd. Erhitzen mit konz. HCl, farblose Krystalle aus Äther, F. 120—121°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1342—51. Mai. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator und St. Leonard. London. The Imp. College of Science and Technol.) FRANZ.

Schluß der Redaktion: den 27. Juli 1914.