

Am 22. August fand auf dem Felde der Ehre

Herr Prof. Dr. Robert Leimbach

Oberleutnant der Landwehr

den Heldentod.

Dem langjährigen Mitarbeiter und Freunde
werde ich ein ehrenvolles Gedenken bewahren.

A. Hesse.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. v. Georgievics und A. Dietl, *Zur Kenntnis der Kinetik der Sorption*. GEORGIEVICS hatte früher nachgewiesen, daß bei der *Sorption von SS. durch*

Wolle in dem Verteilungskoeffizienten $\frac{x\bar{V}_1}{C_2} = K x$ für jeden adsorbierten Stoff einen charakteristischen Wert annimmt. (Monatshefte f. Chemie 34. 733. 1913. II. 643.) Die vorliegenden Verss. beschäftigen sich mit der Geschwindigkeit dieser Sorption und führen zu folgenden Ergebnissen: Die Sorption verläuft in konzentrierten Lsgg. rascher als in verdünnten, und zwar läuft dieser Einfluß der Konzentration den x -Werten der SS. parallel, so daß er bei den starken Mineralsäuren am größten, bei den schwachen Fettsäuren am kleinsten ist. Bei der Adsorption von Gasen durch Kohle sind die x -Werte bekanntlich sehr klein, und bei ihnen ist entsprechend die Adsorptionsgeschwindigkeit unabhängig vom Druck. Je kleiner die x -Werte sind, um so deutlicher zeigt sich daher die Sorption als ein Diffusionsvorgang. Der Temperaturkoeffizient für SS. und Wolle beträgt etwa 1,5, ist also etwas größer als für reine Diffusionsvorgänge. Der endgültige Gleichgewichtswert der Verteilung stellt sich unter Umständen äußerst langsam ein. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 669—91. 9/6. [7/3.] SACKUR.

A. Dietl, *Über die Sorption einiger Säuren und Nichtelektrolyte durch Wolle* (vgl. GEORGIEVICS, Monatshefte f. Chemie 34. 733; C. 1913. II. 643). Es wurde gefunden, daß *Phosphorsäure*, *Benzoesäure* und *Salicylsäure* trotz starker Sorbierbarkeit in der Sorptionsformel durch kleine α -Werte charakterisiert werden, u. somit ist ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von GEORGIEVICS geliefert, daß diese α -Werte der Stärke der SS. parallel laufen. *Saccharose* und *Aceton* liefern als Nichtelektrolyte abnorm kleine Sorptionsexponenten, die in der Nähe von 1 liegen. Die *Sorption* besteht demnach hier zum größten Teil in der B. einer starren Lsg. Die Sorbierbarkeit der beiden Stoffe ist gering. (Kolloid-Zeitschrift 14. 319—21. Juni. Deutsche Techn. Hochschule. Prag.) SCHÖNFELD.

G. Trümpfer, *Die Adsorptionsisotherme im Bereich sehr tiefer Konzentrationen*. Vf. zeigt, daß die Adsorptionsgleichung: $x/m = a \cdot c^{1/n}$ für die *Adsorption von Fluorescein an Tierkohle* in wss. Lsg. bis zu Konzentrationen von 0,000001 g/l gültig bleibt. (Kolloid-Zeitschrift 15. 10—18. Juli. [6/5.] Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

O. Scarpa, *Umkehrbare Überführung emulsoider Gummi- und Gelatinedösungen in den suspensoiden Zustand und Eigenschaften derartiger Systeme*. Für Gummi u. *Gelatine* läßt sich (nach ultramkr. Beobachtungen und Viscositätsmessungen) ein allmählicher reversibler Übergang aus dem Emulsoid- in den Suspensoidzustand ermöglichen. Beide Stoffe zeigen in diesem Übergangszustand in hohem Grade *Kataphorese* und erweisen sich als *elektronegativ*. Sie werden durch Elektrolyte (häufig reversibel) gefällt; doch bewirken einige Elektrolyte statt einer Fällung den Übergang aus der opaleszenten Suspension in eine anscheinend homogene Lsg. [durch $HgCl_2$ bei Gummi; durch $NaCl$, KCl , $BaCl_2$, K_2CrO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH bei *Gelatine*]. (Kolloid-Zeitschrift 15. 8—10. Juli. [19/4.] Neapel.) GROSCHUFF.

Svante Arrhenius, *Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation*. Vortrag über die Entw. der Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1414—26. Juni. FARADAY Lecture vor der Chem. Soc. am 25/5.) FRANZ.

Kôtarô Honda, *Über die magnetische Umwandlung und ihre Nomenklatur*. (Wissenschaftliche Berichte d. Kaiserl. Univ. Tôhoku I. 3. 165—69. — C. 1913. II. 1947.) BYK.

Kôtarô Honda, *Eine Theorie des Magnetismus*. Nach einer kurzen Übersicht über die bestehenden Theorien gibt Vf. seine eigene, die sich als eine Modifikation der kinetischen Theorie von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 70; C. 1905. I. 1686) darstellt. Vf. nimmt an, daß das Moment des Molekularmagnets nicht konstant, sondern eine bestimmte Temperaturfunktion ist, u. daß die verschiedenen Molekularmagnete in der Weise aufeinander wirken, daß sie der Drehwrkg. des äußeren Feldes auf die Moleküle entgegenarbeiten. Doch ist dieser Einfluß im Verhältnis zu den thermischen Zusammenstößen nur gering. Von diesem Standpunkt aus wurden die Erscheinungen des Para-, Ferro- und Diamagnetismus betrachtet; die Theorie genügt zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen in Nichtleitern. (Wissenschaftliche Berichte d. Kaiserl. Univ. Tôhoku I. 3. 171—88. Juni. [5/4.] Tokio.) BYK.

S. Wawilow, *Beiträge zur Kinetik des thermischen Ausbleichens von Farbstoffen*. Nach LASAREFF erfolgt das Ausbleichen sehr dünner Schichten von Farb-

stoffen im Licht nach einer Rk. erster Ordnung mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 657; C. 1912. II. 9.) Es erschien von Interesse, den Mechanismus des Ausbleichens unter dem Einfluß der Wärme im Dunkeln zu verfolgen. Die Farbstoffe *Cyanin*, *Lepidincyanin*, *Chinaldincyanin*, *Pinaverdol* wurden in dünnen Kollodiumhäutchen auf Glasplatten aufgetragen, eine Zeitlang erwärmt und das Ausbleichen spektralphotometrisch bestimmt. Zur Erwärmung auf verschiedene Tempp. diente eine Messingstange, deren eines Ende in einem elektrischen Ofen steckte und eine Temperatur von 120° erhielt; das andere Ende enthielt ein Gefäß mit Ä. und Rückflußkühler, so daß seine Temp. dauernd 35° betrug. Längs der Stange bildete sich also ein stationäres Temperaturgefälle aus; die zu untersuchenden Glasplatten wurden an verschiedenen Stellen der Stange angebracht.

Oberhalb 100° verläuft das Ausbleichen des Cyanins nach der 2. Ordnung, das des Lepidincyanins nach der 1. Ordnung; bei den anderen Farbstoffen konnte eine Ordnung nicht festgestellt werden; der Temperaturkoeffizient ist etwa 3, also viel größer als im Licht. Die Rk.-Produkte scheinen die gleichen zu sein wie im Licht. Sauerstoff sowohl wie die gasförmigen Produkte des Ausbleichens üben eine beschleunigende Wirkung aus. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 35—45. 23/6. [27/3.] Moskau. LEBEDEWSCHES Physik. Lab.) SACKUR.

Giuseppe Oddo, *Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 253—68. 23/6. — C. 1914. I. 1324.) SCHÖNFELD.

Kasimir Fajans, *Über die Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 951; C. 1913. II. 1652.) Vf. gibt zunächst einen Überblick über die älteren Ansichten über die *Endprodd.* radioaktiver Reihen, bespricht dann die Einreihung der Radioelemente in das periodische System und wendet die Hauptergebnisse dieser Einreihungsverss. auf die Frage der Endprodd. an. Das Umwandlungsprod. des in die 6. Gruppe des periodischen Systems gehörenden α -Strahlers Ra F muß in die 4. Gruppe gehören, also ein Glied der Bleiblejade sein, d. h. chemisch *Blei* vorstellen (*Ra G*). Das At.-Gew. dieses Prod. berechnet sich zu 206,0. Auch die Umwandlungen des ThD und ThC₂ müssen zu je einem Element der Bleiblejade führen, die beide das gleiche At.-Gew. 208,4 haben. Ferner muß auch das Umwandlungsprod. des RaC₂ ein Glied der Bleiblejade sein; sein At.-Gew. (210,0) und seine chemischen Eigenschaften sind denen des Ra D gleich. Ob die zwei Endprodukte der Thoriumreihe noch als verschiedene Elemente betrachtet werden können, ist vorläufig nicht zu unterscheiden; für chemische Betrachtungen kann jedenfalls angenommen werden, daß es sich nur um ein Glied der Bleiblejade mit dem At.-Gew. 208,4 („*Thorblei*“ oder ThD₂) handelt. Ebenso ist anzunehmen, daß in der Uranradiumreihe nur ein Endprod. (*Radiumblei* oder Ra G), also ein Blei mit dem At.-Gew. 206,0 existiert; hierzu berechtigt auch der kleine Wert, den das Abzweignungsverhältnis des RaC₂ besitzt. Auch in der Aktiniumreihe nimmt Vf. als Endprod. nur ein Element (*Aktiniumblei* oder AcD₂) an, für das sich unter bestimmten Voraussetzungen das At.-Gew. ca. 207 berechnen läßt. Für die Frage der Lebensdauer dieser verschiedenen Bleisorten ergeben sich einige Anhaltspunkte aus der Betrachtung des Bleigehaltes radioaktiver Mineralien. So ist z. B. das Thorblei wahrscheinlich mindestens 10-mal kurzlebiger als das Radium G. Die Stabilität des Aktiniumbleis liegt wahrscheinlich zwischen der des Thorbleis und der des RaG.

Da das At.-Gew. des Ra G von dem des gewöhnlichen Bleis (207,1) um eine ganze Einheit abweichen soll, entsteht die Frage, ob man experimentell nachweisen kann, daß das Blei aus thorfreien Uranmineralien ein anderes At.-Gew. zeigt, als

das gewöhnliche Blei. Die Aufgabe, die At.-Geww. des Bleis verschiedenen Ursprungs zu bestimmen, ist auf Veranlassung des Vfs. von M. LEMBERT im Laboratorium von Th. W. RICHARDS ausgeführt worden. Untersucht wurden zwei Präparate Uranblei, die aus praktisch thorfreien Mineralien erhalten wurden (Jochimsthaler Pechblende und Carnotit). Alle Operationen bei der Verarbeitung dieser Mineralien wurden mit bleifreien Reagenzien ausgeführt. Während die Best. des At.-Gew. des gewöhnlichen Bleis in Übereinstimmung mit der internationalen Tabelle den Wert $207,15 \pm 0,01$ ergab, zeigte das Blei aus Carnotit das At.-Gew. $206,60 \pm 0,01$ und das aus Pechblende den Wert $206,60 \pm 0,03$. Außerdem wurden noch untersucht ein Bleipräparat aus *Uraninit* von North Carolina und 2 Bleipräparate aus *Thorianit* von Ceylon; der Atomgewichtswert des ersteren war $206,4 \pm 0,1$, der des letzteren $206,83 \pm 0,02$. Die Zusammensetzung der Thorianite war ca. 60% Thor und 20% Uran; das gewonnene Blei war also ein Gemisch von Uran- u. Thoriumblei. Das sehr weitgehend gereinigte Carnotitblei, das also einen Atomgewichtsunterschied von über 0,5 Einheiten gegenüber dem gewöhnlichen Blei ergab, zeigte ein Spektrum, das von dem Spektrum des gewöhnlichen Bleis nicht zu unterscheiden war. Die chemisch identischen Bleisorten scheinen also auch spektroskopisch identisch zu sein. Die obigen Resultate zeigen demnach, daß das Blei je nach dem Ursprung ein verschiedenes Atomgewicht hat; das Atomgewicht bestimmt also nicht eindeutig die chemischen Eigenschaften der Elemente. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch. Mathem.-naturw. Kl. 1914. 11. Abh. 22 S. Sep. v. Vf. 16/5.) BUGGE.

H. RUBENS und K. SCHWARZSCHILD, *Sind im Sonnenspektrum Wärmestrahlen von großer Wellenlänge vorhanden?* Vff. stellten mit Hilfe der Quarzlinsemmethode fest, daß in dem Spektralbereich zwischen 100μ u. 600μ keine merkliche Strahlung von der Sonne zur Erde gelangt. Die Abwesenheit der langwelligen Strahlung im Sonnenspektrum ist in erster Linie auf die Absorption des *Wasserdampfes* der Erdatmosphäre zurückzuführen; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß im äußersten Ultrarot auch andere Gase, z. B. Kohlendioxyd, merkliche Absorption besitzen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 24. 702—8. [11/6.*]) BUGGE.

August EILERT, *Das Ludwig-Soret'sche Phänomen*. Bringt man die Enden einer Röhre, in der sich eine konz. Lsg. eines beliebigen Stoffes befindet, auf verschiedene Temp., so tritt längs der Achse des Temperaturgefalles eine Änderung der Konzentration in dem Sinne ein, daß der gel. Stoff vom heißeren zum kälteren Teil der Lösungssäule wandert (LUDWIG, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 1856. II. 20; SORET, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [3] 1879. 2; Ann. Chim. et Phys. [5] 22. 294), wobei sich schließlich ein stationärer Zustand einstellt, in welchem das Verhältnis der Konzentration des abgekühlten unteren C_u und des erwärmten oberen Teiles C_o sich nicht mehr ändert. Bei den Lsgg. von NaCl, KCl, SrCl₂, CH₃CO₂H, Rohrzucker in W., ferner von Benzil in Benzol, von LiCl in Aceton ist das Konzentrationsverhältnis C_u/C_o um so größer, je größer die ursprüngliche Konzentration der Lösung ist. Mit zunehmender Verdünnung nähert sich bei diesen Lösungen C_u/C_o dem Werte 1. — Bei den Lösungen von LiCl in Wasser und Essigsäure in Nitrobenzol ist C_u/C_o nahezu unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung. Bei Lösungen von HCl in Wasser vergrößert es sich mit steigender Verdünnung der ursprünglichen Lösung. — Bei Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl und SrCl₂ in W. ist C_u/C_o um so größer, je größer das Mol.-Gew. des gel. Stoffes ist. — Bei Lsgg. von LiCl in Aceton vergrößert sich C_u/C_o mit steigender Konzentration der ursprünglichen Lsg., während es bei Lsgg. von LiCl in W. unabhängig von der Konzentration ist. Umgekehrt ist C_u/C_o bei Lsgg. von Essig-

säure in Nitrobenzol nur wenig abhängig von der Konzentration der Lsg., während es bei Lsgg. in W. sich mit steigender Konzentration stark vergrößert. — Eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz hat für Lsgg. von Essigsäure u. Rohrzucker in W. eine Vergrößerung von C_u/C_o zur Folge, die um so größer wird, je größer die ursprüngliche Konzentration der Lsg. ist. Bei Lsgg. von LiCl in W. bringt eine Änderung der Temperaturdifferenz eine äußerst geringe Änderung von C_u/C_o hervor. Bei Lsgg. von Essigsäure in Nitrobenzol verkleinert sich C_u/C_o bei einer Vergrößerung der Temperaturdifferenz. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 1—37. 10/7. [29/5.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Wilhelm Siegel, *Untersuchungen von Glasgleichgewichten und spezifischen Wärmen nach der Explosionsmethode*. BJERRUM hatte an den von PIER nach der Explosionsmethode erhaltenen Werten für die spezifische Wärme einiger Gase kleine Korrekturen angebracht, die dem Wärmeverlust während der Explosion Rechnung tragen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 513; C. 1912. I. 1880.) Zur weiteren Prüfung dieser Frage hat Vf. nach der gleichen Explosionsmethode eine Reihe von Knallgasexplosionen bei verschiedenen Anfangsdrücken vorgenommen. Hierbei ergab sich im Gegensatz zu BJERRUM, daß die Wärmeverluste bei PIER außerordentlich gering sein müssen. Weitere Verss. mit Knallgas bei Überschuß von Stickstoff oder Wasserstoff wurden dazu benutzt, um die Dissoziation des Wasserdampfes bis zu Temperaturen von 3100° abs. festzustellen. Die erhaltenen Werte werden durch eine Formel dargestellt und zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Werten BJERRUMS, die nach anderer Berechnungsart gewonnen waren. Bei Überschuß von Stickstoff wurden Explosionsdrücke erhalten, die auf die B. einer endothermen Verb. schließen lassen, die anscheinend die Formel H_2O_4 besitzt. Ob bei den erreichten Temperaturen eine Dissoziation von H_2 und O_2 in die Atome eintritt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 641—68. 9/6. [3/3.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Erich Tiede und Erich Birnbräuer, *Spezielle Arbeitsmethoden zur Erzeugung hoher Temperaturen im Vakuum und das Verhalten einiger Metalle, Oxyde und*

Tabelle I.

	Verdampfungspunkt	F.	Kp. nach d. Definition v. GREENWOOD	Ofen	Bemerkungen	
Kupfer . . .	960°	1085°*	2000°	{ Kurzschlußofen	—	
Silber	850°	968°*	1950°		do.	—
Gold.	970°*	1060°*	2100°		do.	—
Bor	—	2200°*	—	{ Kathodenstrahlöfen	—	
Silicium . .	1350°*	1350°*	—		do.	—
Zinn	880°*	—	—	{ Kurzschlußofen	—	
Tantal . . .	2200°*	2475°*	—		do.	—
Chrom. . . .	—	1420°*	—	{ Kathodenstrahlöfen	—	
Wolfram . .	2390°	—	—		Kurzschlußofen	—
Mangan . .	—	1290°	—	do.	—	

Carbide bei denselben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1717; 46. 2229; C. 1911. II. 413; C. 1913. II. 637). Die Vf. haben es unternommen, *Tantal* und *Wolfram* an Stelle des Platins und Iridiums auf seine Verwendungsmöglichkeit zur Konstruktion von *Vakuumöfen* zu untersuchen und die l. c. beschriebenen *Apparate* in verschiedener Hinsicht zu verbessern und auf das Studium einiger Metalle, Oxyde u. Carbide bei extremen Temp. im Hochvakuum anzuwenden. Die Konstruktion eines *Ofens*, der es erlaubt, bei den höchsten Temp. ein sehr hohes Vakuum konstant zu halten, und des bei der Arbeit benutzten *Kathodenstrahlrofens* ist im Original ausführlich beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Die Ergebnisse der Verss. über die Verdampfbarkeit, FF. und Kpp. von Metallen über die Verdampfung, Dissoziation, F. und Kp. von Oxyden (im Kathodenstrahlrofen, wo eine

Tabelle II.

Oxyd	Verdampfungspunkt	F.	Färbung und Aussehen der Schmelzen u. Beschläge	Ofen	Bemerkungen
BeO	—	2400 ± 100	{ weiß, porzellanähnlich	Kathodenstrahlrofen	Verdampfte vor dem Schmelzen
MgO	ca. 2000° *	schmolz nicht	—	{ Kurzschluß- u. Kathodenstrahlrofen	Dissoziierte in die Elemente
CaO	1690° *	„ „	—	{ Kathodenstrahlrofen	—
Al_2O_3	1750° *	1890° *	{ farblos, glasartig	do.	{ Schmelze neigte zur Kristallisation
La_2O_3	ca. 2000° *	ca. 2000° *	{ gelbe, klare Schmelze	do.	{ Dissoziierte in niederes Oxyd und O
ZrO_2	—	2430° *	{ weiße, undurchsichtige Schmelze	do.	{ Verdampft kurz vor dem Schm.; dissoziiert in die Elemente
SnO_2	—	schmolz nicht	—	do.	{ Dissoziiert bei beginnender Rotglut in SnO und O; verdampft nicht als solches
SnO	Rotglut	„ „	{ schwarzer Beschlag	do.	—
CeO_2	1875° *	„ „	{ Beschlag am Tiegel	do.	—
ThO_2	ca. 2000° *	2000°	{ weißer, undurchsicht. Beschlag	do.	—
V_2O_5	verd. nicht	schmolz nicht	—	do.	{ Dissoziiert wahrscheinlich bis VO_2
V_2O_3	Rotglut	„ „	{ blauschwarzer Beschlag	do.	—
Ta_2O_5	verd. nicht	„ „	—	do.	—
MnO	—	1650° *	schwarz	do.	{ Schmelze kristallisiert

Tabelle III.

Oxyd + C	Reduktions-temp.	Verdampfungs-punkt	F.	Ofen	Bemerkungen
BeO	2400°*	—	—	{ Kurzschluß- ofen	{ Carbid ver- dampft Oxyd dissoz. in Elemente; ab- geschiedenes Metall stark pyrophor
MgO	—	—	—	do.	{ Carbid dissoz. bei ca. 800°
CaO	1540°	—	—	do.	{ Carbid ver- dampft
Al ₂ O ₃	1800°*	—	—	do.	{ Carbid subli- miert in met- tallisch. Fäden
B ₂ O ₃	2400°*	—	—	do.	{ Carbid dissoz. bei ca. 1550°
MnO	1100°*	—	—	do.	{ Carbid ver- dampft
UO ₂	1600°*	—	UC ₂ , 2200°	do.	{ Carbid ver- dampft
CaC ₂	—	—	—	{ Kurzschluß- u. Kathoden- ofen	{ Carbid dissoz. bei ca. 800°
SiC	—	1650°	—	{ Kurzschluß- ofen	{ Dissoz. in die Elemente
UC ₂	—	{ beim Schmelzen	2260°	{ Kathoden- strahlöfen	{ Schmelze me- tallisch, weiß, pyrophor

* Bedeutet schwarze Temperaturen.

Rk. zwischen dem Oxyd und Tiegelmaterial ausgeschlossen ist) und über das Verhalten einiger Oxyde gegen C u. über die Temperaturbeständigkeit einiger Carbide sind in den Tabellen I.—III. zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87, 129—74. 26/5. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

J. Lifschitz, *Über innere Komplexsalze der Alkalimetalle. I.* Viele organische Schwermetallsalze, die sich durch abnorme Farbe und sehr geringe elektrolytische Dissoziation auszeichnen, sind als innere Komplexsalze erkannt worden. Auch bei Alkalisalzen hat man auf Grund spektroskopischer Tatsachen eine innere Komplexbildung angenommen, doch bedarf diese Hypothese noch der Bestätigung. Zu diesem Zwecke hat der Vf. eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen solcher chromoisomerer Salze in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Anwesenheit einer inneren Komplexbildung ließ folgende Tatsachen erwarten: 1. Eine abnorm geringe Leitfähigkeit im Vergleich mit passend gewählten Normalelektrolyten. 2. Von zwei Chromoisomeren muß das die größere Leitfähigkeit zeigen, bei welchem aus optischen Gründen keine Komplexbildung anzunehmen ist. 3. Bei polychromen Salzen muß eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Farbe bestehen. Alle diese Folgerungen erwiesen sich in der Tat in Lsgg. von Aceton und Methylalkohol weitgehend erfüllt.

Die Leitfähigkeitsmessungen erstreckten sich auf folgende Salze: Rotes und farbloses K-Salz der *Athylnitrolsäure*, Li- und K-Salz der *Diphenylviolursäure*, Li-

und K-Salz der *Diphenylthioviolursäure*, blaues und grünes Na-Salz der *Dimethylviolansäure*, Li- und K-Salz des *Bromphenyloximidooxazolons*, K-Salz des *Oximidodiketohydrindens*, K-Salz des *Nitroresorcinmonomethyläthers*.

Die Existenz innerer Alkalikomplexsalze ist somit sehr wahrscheinlich gemacht worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 562—76. 19/5. [10/3.] Zürich. Chemisches Inst. der Univ.)

SACKUR.

L. Rotinjanz und W. Suchodski, *Bestimmung der kritischen Temperatur der Aluminium- und Antimonhalogenide*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 253; C. 1914. I. 1923.) Die Resultate werden in folgender Tabelle zusammengefaßt:

<i>Aluminiumchlorid</i>	629,5°	<i>Antimonchlorid</i>	791°
<i>Aluminiumbromid</i>	772°	<i>Antimonbromid</i>	904,5°
<i>Aluminiumjodid</i>	955°	<i>Antimonjodid</i>	1101°

(Ztschr. f. physik. Ch. 87. 635—37. 19/5. [14/4.] St. Petersburg. Physik.-Chem. Inst. des Polytechnikums.)

SACKUR.

G. Spacu, *Komplexe Eisensalze. III.* (II. s. Ann. scient. Univ. Jassy 8. 24; C. 1914. I. 2141.) Verb. $[Fe_2(NH_3)_3](SO_4)_3 + 4H_2O$. Über gepulverten, in einem U-Rohr befindlichen $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ wird ein trockener NH_3 -Strom geleitet; rotbraunes Pulver, verliert NH_3 an der Luft; fast unl. in W., wird durch W. hydrolysiert unter B. von $Fe(OH)_3$; unl. in A., Ä., Aceton, Amylalkohol, CS_2 , Chloroform, Anilin usw.; l. in Essigsäure, ll. in verd. H_2SO_4 . — $[Fe_2Py(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, erhalten beim Durchleiten von trockenem NH_3 über $[FePy_4](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$; bräunliches, amorphes Pulver, verliert NH_3 an der Luft; unl. in W., wird durch W. hydrolysiert; unl. in A., CH_3OH , Toluol usw.; ll. in verd. H_2SO_4 u. in HCl. — $[Fe(NH_3)_4]SO_4 + H_2O$, ein trockener NH_3 -Strom wird während 7 Stunden über $[FePy_3H_2O]$ geleitet; hellbraunes Pulver; unl. in W.; l. in verd. H_2SO_4 ; verliert NH_3 an der Luft. — $[Fe(en)(NH_3)_4](SO_4)_3 \cdot 3SO_4(NH_4)_2 + H_2O$, aus $[Fe(enH_2SO_4)_2] \cdot (SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ und trockenem NH_3 ; hellbraunes Pulver, zl. in Essigsäure und CH_3OH unter teilweiser Zers., ll. in verd. H_2SO_4 . — $[FeAn_2]SO_4$, erhalten durch Erhitzen von 8 g $FeSO_4$ mit 50 g Anilin; weißes, amorphes Pulver, wird am Licht zers.; wl. in Methyl- und Amylalkohol; l., unter Zers., in verd. H_2SO_4 und in Essigsäure. — $[FeAn_2(3H_2O)](SO_4)_3 + 3H_2O$, 5 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ werden in einem Kolben mit 40 g Anilin auf dem Wasserbade erhitzt während 30 Min.; darauf wird mit noch 20 g Anilin 5 Min. erhitzt. Der verkorkte Kolben wird 5—6 Tage stehen gelassen, darauf wird filtriert und die Substanz mit Ä. dekantiert; helles, rotbraunes Pulver, unl. in A., Ä., Toluol etc.; wl. in Amylalkohol unter Zers.; l. in h. Essigsäure und in verd. H_2SO_4 . — $[Fe_2(enH_2SO_4)_2](SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4 + H_2O$, in die kochende Lsg. von 15 g $Fe_2(SO_4)_3$ in 25 cem W. + 1 cem konz. H_2SO_4 wird eine kochende Lsg. von Äthylendiaminsulfat (erhalten aus 8 g Chlorhydrat u. verd. H_2SO_4) eingetragen; weißes Pulver, l. in h. W. mit stark saurer Rk.; l. in verd. H_2SO_4 , unl. in A., Ä. etc. — $[FePy_4](SCN)_3$ (vgl. GROSSMANN, HUNGELER, Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 361; C. 1905. II. 1170); 10 g $FeCl_3$ werden mit 21 g KCNS in einem Mörser gut verrieben; darauf gibt man 80 g Py und reibt energisch etwa 20 Min. Nach Trocknen im Vakuum und Pulverisieren wird der Nd. mit W. gewaschen und filtriert. Das getrocknete Pulver wird mit Py kurze Zeit gekocht u. filtriert. Aus der violetten Lsg. scheidet sich die Verb. in glänzenden, schwarzen Krystallen aus. Nach längerem Stehen in verschlossenen Röhrchen verwandelt sich die schwarze Modifikation in die stabile gelbe Form; beide Isomere sind swl. in W., unter B. von $Fe(OH)_3$; l. in Py, aus dieser Lsg. kann man aber nur die gelbe Modifikation erhalten. In k. Chloroform löst sich die gelbe Form; die Lsg.

wird allmählich violett und hinterläßt, nach Verdunsten im Vakuum, das schwarze Derivat; in CH_3OH beide Formen mit gelber Farbe l.; in Amylalkohol ist die schwarze Form mit gelbroter Farbe l., die gelbe Form ist darin unl.; in A. beide Formen wl. unter Zers.; in absol. Ä. ist die schwarze Form swl. mit violetter Farbe; die gelbe Form unl.; in Ä. beide Formen ll. mit roter Farbe; Toluol und Xylol: schwarze Form l., Lsg. violett; gelbe Form swl., Lsg. violett; Aceton: schwarze Form l., Lsg. gelbrot; gelbe Form swl.; PAe, CS_2 , CCl_4 : beide unl. Anilin: beide Formen l., Lsg. gelb; Bzl.: beide Formen swl., Lsg. schwach violett; beide verlieren das letzte Py-Mol. mit großer Schwierigkeit, die schwarze Form ist die labilere. — Durch Behandeln mit trockenem NH_3 erhält man $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_2]$, gelbes Pulver; sehr hykoskopisch und unbeständig. — Was die Isomerie der Py-Verb. betrifft, so handelt es sich wohl um sterische (cis-trans) Isomerie. — *Anhang. Komplexe Eisensalze (Ferranmine)*. Es werden die Konstitutionsformeln der Ammine und die entsprechenden Literaturangaben angeführt. (Ann. scient. Univ. Jassy 8. 162—204. Mai. Chem. Lab. der Univ. Jassy.) SCHÖNFELD.

M. Centnerszwer und Js. Sachs, *Über die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren. I. Die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren*. Umfassende Unters. über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in SS. Diese ist in hohem Maße abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Metalles und seiner Vorbehandlung; sie verläuft ceteris paribus in HCl viel rascher als in H_2SO_4 . Die Verss. sprechen dafür, daß reines Zn zunächst passiv ist und durch den Lösungsvorgang aktiviert wird. Zur Erklärung wird angenommen, daß die beim Eintauchen des Metalles in die S. sich bildende isolierende Doppelschicht die Entw. von H_2 verhindert. Jede mechanische Unebenheit oder jedes durch Verunreinigungen entstehende Lokalelement durchbricht diese Doppelschicht und erleichtert daher die Gasentw. Dieselbe Erklärung genügt auch für die *Passivität* anderer Metalle. Dementsprechend zeigt sich auch, daß die Überspannung der Metalle im großen und ganzen um so größer ist, je unedler das Metall ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 692—762. 9/6. [23/2.] Riga. Physik.-Chem. Lab. des Polytechn. Inst.) SACKUR.

F. Ducelliez und A. Raynaud, *Bromierung des Kobalts und Nickels in Gegenwart von Äther*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 576; C. 1914. I. 1332.) Fein pulverisiertes Co, welches mit Brom erst bei dessen Kp. reagiert, bildet mit Brom in Ggw. von Ä. im Kältegemisch eine grüne, unbeständige Verb., $\text{CoBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, von butterartiger Konsistenz. In Ggw. von Bzl. (oder analogen KW-stoffen) vollzieht sich die Rk. weit langsamer, auch tritt sowohl in der Kälte, wie in der Wärme gleichzeitig eine Bromierung des KW-stoffs ein. Bei 80—90° ist die Bromierung des Co und Bzl. auch nach 3 Stdn. nur eine teilweise; das Co wirkt nicht als Katalysator. — Die analoge Verb. des Ni, $\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ist hellgelb und beständiger als die obige. Die Zers. dieser Verb. durch Hitze führt zu den wasserfreien Bromiden CoBr_2 und NiBr_2 . Das wasserfreie, grüne *Kobaltbromid* ist sehr hykoskopisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 2002—3. [29/6.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 599—601. 5/7.) DÜSTERBEHN.

A. v. Malinowski, *Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes*. (Vgl. R. W. WOOD, Physikal. Ztschr. 13. 353; C. 1912. I. 1962.) Die Resultate der Beobachtung der Absorption der Resonanzstrahlung in verschieden dicken Schichten des Hg-Dampfes sind ziemlich gut durch die Formeln darstellbar, welche auf Grund der Annahme einer exponentiellen Intensitätsverteilung in der Emissions- und Absorptionslinie entwickelt wurden. Die Unters. im Magnetfeld zeigt, daß die resonierende Hg-Linie 2536,7 Angströmeinheiten ebenso wie

die Absorptionslinie von derselben Wellenlänge aus einigen sehr scharfen und deutlich getrennten Komponenten besteht. Die Berechnung der Resultate ergibt eine Breite der Komponenten, die sich sehr wenig von der theoretischen unterscheidet (etwa $2,3 \cdot 10^{-4}$ Angströmeinheiten). Die an der Resonanz beteiligten Moleküle bilden wahrscheinlich nur einen kleinen Bruchteil ihrer Gesamtzahl. Mit der Vergrößerung des Luftdruckes im Absorptionsgefäß von etwa 0,003 mm bis zu einer Atmosphäre verbreitern sich die einzelnen Komponenten der Absorptionslinie mehr und mehr, bis sie sich schließlich in eine Linie vereinigen. In einem sehr hohen mit fl. Luft herstellbaren Vakuum sind die Komponenten schärfer u. besser voneinander getrennt. Die Struktur der Linie scheint durch die Änderung des Druckes nicht beeinflußt zu werden. (Ann. der Physik 44. 935—68. 3/7. [März.] Paris.)

BYK.

Crellyn Colgrave Bissett, *Das System Silber-Silbersulfid*. Die silberreichen Legierungen wurden durch Eintragen von Silbersulfidstücken in geschmolzenes Silber, die sulfidreichen Legierungen durch Zufügen von Silber zum geschmolzenen Sulfid bereitet. Silber u. Silbersulfid bilden nach der Erstarrungskurve ein Eutektikum, welches etwa 99% Sulfid enthält und den F. 804° zeigt (F. des Silbersulfids 815°). Die Kurve gibt kein Anzeichen von der Existenz eines anderen Sulfides, z. B. des in der Literatur erwähnten Ag_2S . Es wurden zwei Haltepunkte beobachtet, der erste bei einem Gehalt von etwa 17% Silbersulfid, der zweite bei etwa 99% Sulfid, also bei der eutektischen Zus. In einem kurzen Intervall, bei einem Gehalt der Lsg. zwischen 1 und 2% Sulfid, scheinen feste Lsgg. zu bestehen. — Die Prüfung der Mikrostruktur der Legierungen bestätigt diese Resultate. Als Ätzmittel erwiesen sich Kaliumcyanidlg. für Silbersulfid u. frisch bereitete h. Ferro-sulfatlg. für Silber geeignet. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1223—28. Mai. Metallurg. Lab. Cambridge.)

BLOCH.

N. Kurnakow und J. Rapke, *Härte und Elastizitätsmodul isomorpher Gemische von Kupfer mit Nickel*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 269—82. 23/6. — C. 1914. I. 2145.)

SCHÖNFELD.

Georg Wolf, *Über die spezifische elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Palladium-Wasserstoff-Legierungen*. Es ist bekannt, daß die Leitfähigkeit von Pd bei der Okklusion von H_2 abnimmt. Da aber gleichzeitig die D. abnimmt, so kann man nicht ohne weiteres auf eine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit schließen. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Vf. Messungen an einem Pd-Draht angestellt, dessen Längen- und Dickenänderung während der Okklusion des H_2 sehr genau bestimmt werden konnte. Um die Okklusion zu erleichtern, erwies es sich als notwendig, den Draht vorher mehrfach anodisch und kathodisch zu polarisieren, und dadurch seine Oberfläche aufzulockern. Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben dann unter Berücksichtigung der Dichteänderung folgendes Resultat: Bei einem Gehalt von 0—40 Vol. H_2 auf 1 Vol. Pd nimmt die Leitfähigkeit linear ab; dies ist das Gebiet, in welchem sich H_2 in Pd auflöst. Zwischen 40 und 600 Vol. H_2 nimmt die Leitfähigkeit asymptotisch ab, während sich die Verb. Pd_3H bildet. Oberhalb 600 Vol. H_2 nimmt die Leitfähigkeit wieder proportional dem H_2 -Gehalt ab, da sich hier der H_2 in der Verb. PdH_2 löst. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 575—88. 19/5. [23/2.] Halle a. S. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

H. v. Wartenberg, *Dampfförmige Metallverbindungen*. Es ist von Interesse, zu untersuchen, ob die in den Legierungen vorhandenen Metallverb. auch im dampfförmigen Zustande beständig sind. Wendet man das NERNSTsche Wärme-

theorem auf die Dissoziation der dampfförmigen Metallverb. an, so erkennt man, daß für die Stabilität in erster Reihe die Verbindungswärme und die Verdampfungswärme maßgebend sind. Letztere ist zwar für die Verb. nicht bekannt, man kann sie aber nach einer modifizierten TROUTONschen Regel angenähert abschätzen. Für hochsiedende Stoffe bewährt sich die Formel $\lambda = T_0 \cdot 7,4 \log T_0$. Setzt man dies ein, so ergibt sich, daß die dampfförmigen Verb. von solchen Metallen, deren Kpp. nicht allzuweit voneinander verschieden sind, nur bei kleinen Drucken und niedrigen Temp. beständig sein können.

Der experimentelle Teil befaßt sich mit den Legierungen MgZn, und Na₂Hg. Zunächst wurde die Verbindungswärme von Zn, Mg durch Auflösen dieser Legierung in HCl im Calorimeter zu 1300 cal. bestimmt. Eine Dampfdichtebest. in einer Iridiumbirne nach V. MEYER ergab bei 1300° vollständige Dissoziation. Andererseits geht aus Verss. von BERRY (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 67; C. 1912. I. 779) hervor, daß diese Verb. bei 600° unzersetzt destilliert und daher beständig ist. Beide Tatsachen stehen mit dem NERNSTschen Theorem in Übereinstimmung. Die Bildungswärme von Na₂Hg wurde durch Auflösen dieser Legierung in Quecksilber und durch Auflösen von metallischem Na in Hg zu 13000 cal. bestimmt. Die Dampfdichtebest. im Glasrohr bei 444° scheiterte daran, daß das Glas stets angegriffen wurde. Dagegen ließ sich die Legierung bei dieser Temp. fast unzersetzt destillieren, was ihre Beständigkeit gemäß dem NERNSTschen Theorem beweist. Dampfdruckbest. mittels eines durch N₂ abgetrennten Ölmanometers zeigten, daß der Dampfdruck dieser Verb. beim Kp. des Schwefels ca. 7 mm Hg beträgt und mit abnehmendem Hg-Gehalt sinkt, während der Dampfdruck von reinem Na ca. 0,6 mm ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 443—49. 15/7. [22/5.*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Leipzig-Danzig.)

SACKUR.

Organische Chemie.

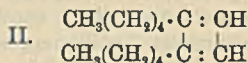
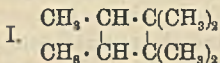
H. Großmann, *Die Existenz freier Radikale und die Bedeutung der Arbeiten von M. Gomberg.* An der Hand eines von GOMBERG herrührenden Vortrages wird die wissenschaftliche Bedeutung seiner Arbeiten über Triphenylmethyl etc. in leicht verständlicher Form besprochen. (Die Naturwissenschaften 2. 609—12. 19/6.)

SCHÖNFELD.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen im Vakuum.* Der Vf. berichtet über im Vakuum ausgeführte elektrosynthetische Verss.; der Zweck der Arbeit war, zu erforschen, wie sich organische Verb. unter der Einw. der stillen elektrischen Entladung ändern. Es wurde festgestellt, daß Kondensationen u. Polymerisationen Hauptprodd. dieser Rkk. sind. Der Vf. versuchte, durch öftere Stromunterbrechung die *Geschwindigkeit* der sehr langsam verlaufenden *Elektrosynthesen* zu beschleunigen, jedoch ohne Erfolg. Der Vf. stellt die Frage auf, ob das grünlichblaue Licht der stillen Entladung nicht die Ursache der Elektrosynthesen ist, d. h. ob die Elektrosynthesen nicht *Photosynthesen* sind. (Über die verwendeten Elektrisatoren vgl. im Original.)

Experimentelles. Gesättigte KW-stoffe: Verss. mit *Isopentan*. Aus dem elektrosynthetischen Prod. wurden *Diisoamyl*, C₅H₁₁·C₆H₁₁; *Decatylen*, C₁₀H₂₀ = I. und Verb. C₄₅H₇₈, gelbbraune, weiche M., erhalten; diese Kondensation verlief: 9 C₆H₁₂ = C₄₅H₇₈ + 30 H. — Aus *n-Hexan* wurde erhalten: *Dodecan*, C₁₁H₂₀ = C₆H₁₃·C₆H₁₃; *Oktadecatylen*, C₁₈H₃₆ = (C₆H₁₂)₃, farblose Fl., und *Kondensationsprod.* C₃₆H₆₄, gelbbraune, weiche M. — Verss. mit CS₂: Der Vers. verlief ähnlich wie bei Atmosphärendruck (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4658; C. 1908. II. 328). — Ungesättigte KW-stoffe. Diese polymerisieren sich ziemlich schnell, wenn

aber alle mehrfachen Bindungen in die Rk. getreten sind, und das Prod. flüchtig ist, dann tritt unter H-Abspaltung Kondensation ein. — Verss. mit *Äthylen*: das elektroynthetische Prod. besteht aus einem fl. u. zwei festen Prodd.: *Verb.* $C_{14}H_{26}$, dunkelgelbe Fl., l. in A., Ä. u. Bzl.; Kp.₁₄ 100—110°. *Verb.* $(C_{16}H_{26})_n$, gelbbrauner Körper, l. in Ä. u. Bzl., unl. in A., F. 105°. *Verb.* $(C_{16}H_{26})_n$, gelber Körper, unl. in A., Ä. und Bzl., F. 110°. — Verss. mit *Isoamlylen*, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot C(CH_3)_2$; erhalten: *Diisoamlylen* (I), farblose Fl., l. in A., Ä. und Bzl., identisch mit dem Decatylen; *Tetraisoamlylen*, $C_{30}H_{40} = (C_6H_{10})_4$; farblose Fl., wl. in A., ll. in Ä. *Kondensiertes Nonaisoamlylen*, $C_{45}H_{78}$ oder $(C_6H_{10})_8 - 14H$; braungelbe, weiche M., l. in Ä. u. Bzl. — *Acetylen* verwandelt sich bei der stillen elektrischen Entladung im Vakuum in ein gelbbraunes, festes, unl. *Polymerisationsprod.*; brenzlicher Geruch, über 100° explosive Zers.; sonst sehr beständig, unl. in h. HNO_3 ; zieht an der Luft O an, wobei etwas *Ozon* entsteht; übt auf die photographische Platte eine reduzierende Wrkg. aus. Bei Atmosphärendruck tritt C_2H_2 in 2 Arten von Rkk. ein; es wird polymerisiert, und durch die gelben Funken wird es in C und H zers. Der gebildete C bleibt im polymerisierten Prod. beigemischt, der gebildete H vereinigt sich mit C_2H_2 zu einer weichen, l. M. — Aus *n-Heptin*, $CH_3(CH_2)_4 \cdot C \equiv CH$, wurde erhalten: *Diheptin*, $C_{14}H_{24}$ (II); farblose, bewegliche Fl., l. in A., Ä. und Bzl.;



Triheptin, $C_{31}H_{58} = (C_7H_{12})_3$, dicke, riechende, in Ä. und Bzl. l. Fl.; *Undecaheptin*, $C_{77}H_{132} = (C_7H_{12})_{11}$, dunkelrote, dicke M., l. in Ä. und Bzl. — Aus *n-Octin*, $CH_3(CH_2)_6 \cdot C \equiv CH$, wurde erhalten: *Diocetin*, $C_{16}H_{28} = C_6H_{14} : C_6H_{14}$, farblose Fl.; l. in Ä., A. und Bzl.; *Nonaoctin*, $C_{77}H_{138} = (C_8H_{14})_9$, dunkelrote, weiche M., l. in Ä. u. Bzl., unl. in A.

Aromatische KW-stoffe: Die elektroynthetischen Prodd. des *Benzols* sind folgende: *Dibenzol*, $C_{12}H_{12} = C_6H_6 : C_6H_6$, dicke, farblose, riechende Fl., l. in A., Ä. und Bzl., Kp.₁₄ 135—137°; *Diphenyl*, scheidet sich bei der Dest. des Dibenzols als krystallinischer Körper aus; *polymerisiertes Hydrobenzol*, $C_{72}H_{76} = (C_6H_6)_{12} \cdot 4H$, gelbbraun, l. in Ä. u. Bzl., Kp. 110°; *lösliches, polymerisiertes Benzol*, $(C_6H_6)_{100}$, gelbbraun, l. in Bzl., unl. in Ä. u. A., unschmelzbar; *unlösliches, polymerisiertes Benzol*, $(C_6H_6)_{20}$, gelb, unschmelzbar, unl. in A., Ä. und Bzl. — Aus *Toluol* wurde erhalten: *Ditoluol*, $C_{14}H_{16} = CH_3 \cdot C_6H_5 : C_6H_5 \cdot CH_3$, dicke, gelbe Fl., l. in A., Ä. und Bzl., Kp.₁₄ 140—150°; *Dodecatoluol*, $(C_7H_8)_{12}$, gelbbraunes Harz, l. in Ä. u. Bzl., unl. in A., F. 150°. — Die elektroynthetischen Prodd. des *Cumols* sind: *Dicumyl* $(C_9H_{12})_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$, gelbe, dicke, riechende Fl., l. in A., Ä. u. Bzl., Kp.₁₄ 162 bis 165°; *Hexacumyl*, gelbbraunes Harz, l. in Ä. und Bzl., unl. in A., F. 95°. — Die 3 *Xylole* geben folgende Prodd.: *Dixylole*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 : C_6H_4(CH_3)_2$, dicke, gelbliche Fl., l. in A., Ä. u. Bzl.; Kp.₁₄ (ortho) 160—170°, (para) 160—170°, (meta) 160—165°; *Polxylole*, gelbbraune Harze, l. in Ä. und Bzl., unl. in A.; F. (m-) 90°, (p-) 95°, (o-) 110°. — Aus *Cymol* wurde erhalten: *Dicymol*, $C_{10}H_{14} : C_{10}H_{14}$, gelbliche, riechende Fl., l. in A., Ä. und Bzl., Kp.₁₄ 185—190°; *Pentacymol*, $(C_{10}H_{14})_5$, gelbbraunes Harz, l. in Ä. und Bzl., unl. in A., F. 80°. — *Mesitylen* lieferte: *Dimesitylen*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 : C_6H_3(CH_3)_2$, gelbliche Fl., l. in A., Ä. u. Bzl., Kp.₁₄ 195—200°; *Dodecamesitylen*, $(C_9H_{12})_{12}$, gelbbraunes Harz, l. in Ä. und Bzl., unl. in A., F. 160°. — Bei der Elektrolythese des Naphthalins bildet sich ein braunes, glänzendes, unl. und unschmelzbares Polymerisationsprod.

Terpene. Bei der stillen elektrischen Entladung liefern sie Prodd., welche aus einem fl. u. festen Teil zusammengesetzt sind. Die Trennung geschieht durch Dest. im Vakuum; der feste Teil wird in Ä. gel. und mit A. verd. Die Fl. sind bimolekulare Polymeren, die festen sind polymolekulare Kondensationen; zie ziehen

O an, und die Harze werden beim Reiben elektrisch. *Pinen* lieferte: *Dipinen*, $C_{10}H_{16} : C_{10}H_{16}$, Kp.₁₄ 170—175°; *Heptapinen*, gelbes Harz, F. 100°. — Aus *Camphen* erhält man: *Dicamphen*, $C_{10}H_{16} : C_{10}H_{16}$, Kp.₁₄ 160—170°; *festes Kondensationsprod.*, $(C_{10}H_{15})_8$, gelbbraun, F. 102°. — Aus *Limonen*: *Dilimonen*, $C_{10}H_{16} : C_{10}H_{16}$, Kp.₁₄ 180—200°; *festes, l. Kondensation*, $(C_{10}H_{15})_6$, gelbbraunes Harz, F. 80°, l. in Ä. und Bzl.; *festes, unl. Kondensation*, $(C_{10}H_{15})_n$, gelb, uneschmelzbar, unl. in A., Ä. u. Bzl. — *Camphen* lieferte: *Dicamphen*, $C_{10}H_{16} : C_{10}H_{16}$, Kp.₁₄ 160—170°; *festes Kondensation*, $(C_{10}H_{15})_8$, gelbbraun, F. 102°. — Verss. mit *Limonen*: *Dilimonen*, $C_{10}H_{16} : C_{10}H_{16}$, Kp.₁₄ 180—200°; *festes, l. Kondensation*, $(C_{10}H_{15})_6$, F. 80°, l. in Ä. u. Bzl., unl. in A., gelbbraun; *festes, unl. Kondensation*, $(C_{10}H_{15})_n$, gelb, uneschmelzbar, unl. in A., Ä. u. Bzl. — Aus *Menthen* erhält man: *Dimenthen*, $C_{10}H_{18} : C_{10}H_{18}$, dicke, gelbe Fl., l. in A., Ä. und Bzl., Kp.₁₄ 165—170°; *Kondensationsprod.* $(C_{10}H_{17})_n$, braune, weiche M., l. in Ä. und Bzl., unl. in A. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 23. 3—33. Jan.—April. I. Chem. Inst. Univ. Belgrad.) SCHÖNFELD.

Johannes Scheiber und Paul Herold, *Über die Konstitutionsbestimmung von Enolen*. Die Konstitutionsbest. bei Enolen wird durch die leichte Veränderlichkeit und den Formenreichtum dieser Stoffe in hohem Grade erschwert. Alle flüssigen oder gel. enolisierten Stoffe sind von vornherein als allelotrope Gemische anzusehen. Die Schnelligkeit, mit der das jeweils vorliegende System dem von einer Reihe von Umständen beeinflussten Gleichgewicht zustrebt, ist von mehreren Faktoren, wie Konstitution, Temp., Art des Lösungsmittels und katalytischen Einflüssen, abhängig. Selbst bei ursprünglich einheitlichen Enolen lassen also nur solche Methoden Einblick in die Konstitutionsverhältnisse erwarten, bei denen schnelles Operieren unter Vermeidung höherer Temp. und unter Ausschaltung katalytischer Störungen möglich ist. Mit der Brauchbarkeit chemischer Verf. ist es daher im allgemeinen schlecht bestellt. Neben der Erkennung und der noch am besten durch Titration mit Brom möglichen, quantitativen Best. von Enolen erhebt sich aber die Frage nach der Struktur des vorliegenden Enols, für deren Best. es bisher keine allgemein brauchbare Methode gibt. Die Vf. haben nun die HARRIESsche Ozonspaltung ungesättigter Verbb. auf die Enole angewandt. Hierbei konnte folgendes festgestellt werden: 1. Enole lagern Ozon bei -20° im allgemeinen leicht an, d. h. unter Bedingungen, welche eine Umlagerung unwahrscheinlich machen. Die Ozonide lassen sich leicht isolieren und zerfallen mit W. Aus der Art der Spaltstücke läßt sich die Struktur des Enols ableiten. — 2. Desmotrope Ketonformen reagieren nicht mit Ozon. Die zugehörigen Enole addieren ohne weiteres. — 3. Eine katalytische Beeinflussung der Umwandlung Keton \rightarrow Enol (\rightarrow Dienol) findet nicht statt, denn nur partiell enolisierte Stoffe können trotz langer Einw. überschüssigen Ozons auch nur teilweise in Ozonid übergeführt werden. — Der ozonisierte Anteil entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach ungefähr dem Enolbetrage.

Zunächst wurde an Di- und Triacylmethanen festgestellt, welche unter den verschiedenen Enolisationsmöglichkeiten praktisch in Betracht kommen. Geprüft wurden die Kombinationen von $\cdot COOC_2H_5$, $\cdot CO \cdot CH_3$, $\cdot CO \cdot C_6H_5$ u. $\cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Ermittelt wurde folgendes: 1. Carbäthoxyl zeigt keine oder nur sehr geringe Neigung zum Übergang in die Enolform. Dies steht in Einklang mit den Enoltitrationen. Eine deutliche Enolisation zeigt das Carbäthoxyl des Oxalessigesters. Ein Acyl mit hoher Enolisierungstendenz vermag also andere Acyle zu erregen. — 2. Die Acetylgruppe scheint sich stets an der Enolisation zu beteiligen, selbst in Fällen, wo mehrere Acyle, darunter Benzoyl, um ein einziges Wasserstoff konkurrieren. — 3. Benzoyl beteiligt sich an stattfindender Enolisierung sehr weitgehend. — 4. Oxalyl zeigt die bei weitem ausgeprägteste Tendenz zum Übergang in die Enolform.

Oxalyl erregt auch andere Acyle sehr stark, so nicht nur bereits Carbäthoxyl merklich, sondern namentlich Acetyl.

Das Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon addieren überraschenderweise Ozon nur sehr schwer. Dies Verhalten spricht entschieden gegen Enole vom Typus $RC(OH):CH \cdot COR^1$. Es ist möglich, daß die Ozonaddition an kumulierte Doppelbindungen ähnlichen Schwierigkeiten begegnen kann, wie sie für Brom gegebenenfalls sicher vorhanden sind. Im diskutierten Fall kann die relative Beständigkeit der beiden Diketone gegen Ozon im Hinblick auf ihre zweifellos vorhandene weitgehende Enolisierung durch Annahme der Dienolstruktur am besten erklärt werden.

Für das Auftreten von Dienolen haben sich bei verschiedenen Diacylmethanen direkte experimentelle Anhaltspunkte gewinnen lassen. Bei Innehaltung gleichartiger Versuchsbedingungen ergab sich eine deutliche Beziehung zwischen der Art der Acyle und der Menge des vorhandenen Dienolanteiles. Dabei rangierten die Acyle in folgender Reihe: $\cdot COOC_2H_5$, $\cdot CO \cdot CH_3$, $\cdot CO \cdot C_6H_5$, $\cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Kombination von Carbäthoxyl mit den drei anderen genannten Acylen hat keine Dienolbildung zur Folge. Einige bei -70° ausgeführte Verss., die qualitativ die gleichen Resultate lieferten wie die Verss. bei -20° , zeigen, daß das Dienol nicht etwa erst während der Ozonisation durch Nachenolisierung, die bei -70° ausgeschlossen erscheint, gebildet wird. Die Existenz von Dienolen kann für Diacylmethane deshalb als bewiesen gelten.

Bezüglich der verschiedenen Formen des *Formylphenylessigesters* (vgl. WISLICHENUS, LIEBIGS Ann. 389. 265; C. 1912. II. 253, und MICHAEL, LIEBIGS Ann. 391. 235; C. 1912. II. 1449) sind die Vf. zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das Enol im α -Ester und das γ -Enol sind stereoisomere Oxymethylenverb. Welche Konfiguration dem einen oder anderen zuzuschreiben sein wird, kann vorläufig nur vermutet werden. Das reine α -Enol ist vielleicht identisch mit dem 40° -Ester von MICHAEL, denn der α -Ester ist ein Gemisch von α -Enol mit Aldoester. Der sogenannte β -Ester ist ein Gemisch von α - und γ -Enol. Die von MICHAEL diskutierten Erklärungsmöglichkeiten hinsichtlich der Existenz dreier isomerer Enole sind also durch die Tatsachen unnötig geworden. Es handelt sich um eine einfache cis-trans-Isomerie, die durch Auftreten eines allelotropen Gemisches (α -Ester) und einer Molekularverb. (β -Ester) kompliziert wird. Komplizierter liegen die Verhältnisse beim *Diacetylbernsteinsäureester* (vgl. KNORR, HÖRLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3490; C. 1904. II. 1288). Mit Hilfe der Ozonspaltung stellten die Vf. folgendes fest. Bei dem als Halbenol angesprochenen α_2 -Ester konnte dessen Ketonnatur sicher nachgewiesen werden. Der α_2 -Ester ist nicht untersucht worden. Der α_1 -Ester aus dem Schmelzfluß erwies sich als ein Gemisch von Keton (α_3 -Ester?) mit Halbenol. Auch in dem α_1 -Ester aus dem Dinatriumsalz (dem sogenannten α_4 -Ester) liegt ein Gemisch von Keton und Halbenol vor, dem keine nachweisbare Menge Doppelenol beigemischt ist. Diese Ergebnisse der Ozonspaltungsmethode decken sich anscheinend mit den neueren, bisher nur in Dissertationen mitgeteilten Ansichten KNORRS.

Experimenteller Teil. *Malonester* ist durchaus beständig gegen Ozon. Er ist also nicht enolisiert. — *Acetessigester* liefert bei der Ozonspaltung *Glyoxylsäureester*, ist also lediglich gemäß der Formel $CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$ enolisiert. — *Oxalessigester* liefert mit Ozon Oxalsäure und Glyoxylsäureester, ist also sehr weitgehend nach der Formel $C_2H_5OOC \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$ und untergeordnet nach der Formel $C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH:C(OH)OC_2H_5$ enolisiert. Dienol dürfte nicht vorhanden sein. — *Benzoylessigester* ergab bei der Spaltung mit Ozon Benzoesäure und Glyoxylsäureester, enolisiert also lediglich nach der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot COOC_2H_5$. — *Acetylaceton* liefert bei der Zerlegung mit Ozon Methylglyoxal und CO_2 , enthält also neben dem Halbenol auch etwas Dienol. — *Benzoylaceton* gibt

bei der Ozonspaltung Benzoesäure und Methylglyoxal. Es ist also vorwiegend nach der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ enolisiert, enthält aber auch das andere Halbenol und das Dienol. — *Oxalacetone* enolisiert in Lsg. hauptsächlich gemäß $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot COOC_2H_5$; nebenher ist aber auch das andere Halbenol $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ und offenbar auch Dienol vorhanden. — *Oxalacetophenon* läßt sich, obwohl es sehr weitgehend enolisiert ist, nur partiell in Ozonid überführen. Bei der Spaltung entstanden Glyoxylameisensäureester und Phenylglyoxal. Wahrscheinlich liegt hauptsächlich Dienol vor. Auch *Dibenzoylmethan* addiert kaum Ozon, obwohl es sehr weitgehend enolisiert ist. — *Benzoylacetessigester* ergibt bei der Ozonspaltung Benzoesäure und Diketobuttersäureester, ist also vorwiegend nach der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO \cdot CH_3)(COOC_2H_5)$ enolisiert, doch ist die Anwesenheit des Enols $CH_3 \cdot C(OH) : C(CO \cdot C_6H_5)(COOC_2H_5)$ nicht ausgeschlossen. — *Dibenzoylacetilmethan*. Die reine *Enolform* vom F. 80–85° ergab bei der Zerlegung mit Ozon Benzoesäure und das *Hydrat des Methylphenyltriketons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Es besteht also hauptsächlich aus dem Enol $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot CH_3)$, doch ist das Vorhandensein von etwas Enol $CH_3 \cdot C(OH) : C(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5)$ nicht ausgeschlossen. Die *Ketoform* des Dibenzoylacetilmethans wird von Ozon nicht angegriffen. — *Diacetylbenzoylmethan* liefert bei der Ozonspaltung Benzoesäure und das *Hydrat des Triketopentans*. Es ist also vorwiegend nach der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO \cdot CH_3)_2$ und vielleicht untergeordnet nach $CH_3 \cdot C(OH) : C(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot CH_3)$ enolisiert.

Die Arbeit beschäftigt sich dann eingehend mit dem Nachweis von CO_2 als Spaltprod. von Enolozoniden zum Beweis des Vorhandenseins von Dienolen.

Dann wurde die Spaltung des *Formylphenylessigesters* mittels Ozon untersucht. α -, β - und γ -Ester lieferten übereinstimmend Ameisensäure und in guter Ausbeute *Benzoylameisensäureester*, während Phenylglyoxal stets fehlte. Die theoretischen Folgerungen aus diesem Ergebnis sind in der Einleitung mitgeteilt. Schließlich wurde das Verhalten des *Diacetbernsteinsäureesters* gegen Ozon geprüft. Der α_3 -Ester vom F. 31–32° ist völlig beständig gegen Ozon, ist also reine Ketoform. α_1 -Ester aus der Schmelze von β -Ester ergab reichliche Mengen von Oxalsäure und Diketobuttersäureester und anscheinend geringe Mengen von Formaldehyd; er ist also anscheinend ein Gemisch von Halbenol mit einer Ketoform (wahrscheinlich α_3 -Ester). α_4 -Ester (α_1 -Ester aus Na-Salz) lieferte bei der Ozonspaltung Oxalsäure, Essigsäure, Diketobuttersäureester und Formaldehyd. Er ist anscheinend ebenfalls ein Gemisch von Halbenol und Ketoform. (LIEBIGS Ann. 405. 295–346. 30/6. [2/5.] Leipzig. Lab. für angewandte Chemie und Pharmazie.) POSNER.

S. V. Lebedew, *Über die Polymerisation der Diäthylenkohlenwasserstoffe*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 129–133. 26/4. 145–50. 10/5. 156–68. 24/5. 179–84. 7/6. — C. 1914. I. 1402.) SCHÖNFELD.

E. Chenard, *Über die Grundlehren der Alkoholdestillation*. (Vgl. E. HILDT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 37; C. 1914. I. 727.) Die Theorie der Dest. der W.-A.-Gemische beruht bisher auf der Hypothese von bestimmten Gleichgewichtszuständen zwischen der sd. Fl. und der über ihr lagernden Dämpfe. Einer bestimmten Temp. und einem bestimmten Druck entspräche ein bestimmter Alkoholgehalt der Fl. und des Dampfes. Diese Hypothese gilt jedoch, selbst bei reinen Körpern, nur für im geschlossenen Raum befindliche Systeme. In der Praxis aber befinden sich die zirkulierenden Dämpfe nicht im Gleichgewicht, weil deren Bewegung stets von mechanischer Arbeit begleitet ist. Von den bei der Dest. des A. auftretenden u. durch die bisherigen Hypothesen nicht zu erklärenden sekundären Erscheinungen ist die eigenartigste die Übereinanderlagerung von

Dampfschichten von verschiedener D. und verschiedenem Alkoholgehalt. Vf. beweist diese Erscheinung mit Hilfe eines im Original abgebildeten App. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 592—95. 5/7.) DÜSTERBEHN.

William Arthur Bone und Hamilton Davies, *Die thermische Zersetzung des Methylalkohols*. Bei 650° zerfällt Methylalkohol in CO, CH₄, H₂ und H₂O, deren B. durch Zers. von CH₄O in CH₂: + H₂O und in CO + 2H₂ und darauffolgende Umwandlung des CH₂: in CH₄ zu erklären ist. Bei 1000° zerfällt CH₄O fast momentan in CO + 2H₂; H₂O und CH₄ entstehen nur in geringer Menge (vgl. LÖB, Ztschr. f. Elektrochem. 18. 847; C. 1912. II. 1615). Abscheidung von C oder B. von C₂H₂ und C₂H₄ tritt nicht ein; bei 1000° entsteht eine Spur CO₂. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1691—96. Juni. London. Imperial College of Science and Technol. Leeds. Univ.) FRANZ.

Solomon English und William Ernest Stephen Turner, *Die Viscositäten von Gemischen des Formaldehyds mit Alkoholen* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 748; C. 1914. I. 1930). Die Viscositätskonzentrationskurven der Gemische von Formaldehyd mit W., Methylalkohol, A., n-Propylalkohol, Isobutylalkohol u. Isoamylalkohol ändern beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Alkohole ihre Gestalt. Vom W. bis A. werden die negativen Abweichungen von der geraden Linie immer kleiner; dann werden die Abweichungen positiv, während gleichzeitig bei kleinen Formaldehydkonzentrationen ein Minimum eintritt; bei den beiden höchsten Alkoholen tritt ein deutliches Maximum auf. — Formaldehyd, F. 2,2°, D.²⁵ 1,1314, $\eta^{25} = 0,03299$. — n-Propylalkohol, D.²⁵ 0,7999, $\eta^{25} = 0,01928$. — Isobutylalkohol, D.²⁵ 0,7975, $\eta^{25} = 0,03368$. — Isoamylalkohol, D.²⁵ 0,8060, $\eta^{25} = 0,3798$. Die D.D. und Viscositäten der Gemische sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1656—59. Juni. Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

J. Buraczewski und W. Matejko, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf Alkohole bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure*. Wird konz. H₂SO₄ mit A. versetzt, so tritt bei Zusatz von Formaldehyd eine mit der Temp. zunehmende intensive Färbung hervor; beim Aufkochen und Verdünnen mit W. bilden sich reichliche Mengen eines grünschwarzen festen Körpers. Wird aber die H₂SO₄ mit dem 1/2 Volumen W. verdünnt, so tritt die Färbung erst beim Aufkochen hervor. Bei höheren Alkoholen tritt die Färbung noch viel leichter hervor. Methylalkohol verhält sich anders; schon ohne Zusatz von CH₂O tritt mit konz. H₂SO₄ eine intensive Färbung auf; ganz reiner CH₃OH zeigt jedoch das oben beschriebene Verhalten; die Färbung des gewöhnlichen CH₃OH ist also auf den geringen Gehalt an CH₂O zurückzuführen. Die festen beim Aufkochen und Verdünnen dieser Legg. erhaltlichen Körper werden durch NH₃ gelb bis gelbbraun gefärbt, durch SS. werden sie dunkelfarbig; sie sind unl. in saurem W., wl. in reinem W., ll. in CS₂. Die Vf. haben dieses Verhalten des Äthylalkohols zu einer colorimetrischen Methode zur quantitativen Best. des Fuselöls in Rohspriten ausgearbeitet. Farbenunterschiede, verursacht durch Zusatz von 1/2—1/64% Fuselöl, werden scharf unterschieden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 130—31. 1/6. Krakau.) SCHÖNFELD.

Georges Dnpont, *Synthese der aromatischen γ -Acetyldiketone, R·CO·C:C·CO·R*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 604—8. 5/7. — C. 1914. II. 21.) DÜSTERBEHN.

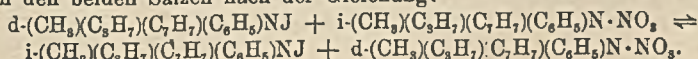
Anton Kailan, *Über die Veresterung zweibasischer Säuren durch alkoholische Salzsäure. II. Über die Veresterung der Fumar- und Maleinsäure*. In einer 1. Abhandlung (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 706; C. 1914. I. 639) war festgestellt worden,

daß bei zweibasischen organischen SS., deren Carboxylgruppen durch mindestens 1 C-Atom getrennt sind, die Veresterung der beiden Gruppen unabhängig voneinander erfolgt. In der Maleinsäure sind nun im Gegensatz zur Fumarsäure die beiden Carboxylgruppen einander so nahe, daß eine hemmende Wrkg. bei der Veresterung möglich erschien. Tatsächlich wurde auch gefunden, daß bei der Maleinsäure ähnlich wie bei der Oxalsäure der Ersatz der einen OH-Gruppe durch Äthyl die Veresterung der 2. Gruppe stark hemmt, während dies bei der Fumarsäure nicht der Fall ist. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden in reinem und wss. Äthylalkohol ausgeführt; die verzögernde Wrkg. des W. zeigte sich ebenso wie bei den anderen SS. Der Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit der Bernsteinsäure zeigt, daß die Doppelbindung einen verzögernden Einfluß ausübt. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 619—34. 19/5. [3/3.]) SACKUR.

Julian Levett Baker und Henry Francis Everard Hulton, *Die Einwirkung von Diastase auf Stärkekörner*. Indem man bisher die Natur der bei Einw. von Diastase auf unverkleisterte Stärke entstehenden Stoffe nur aus der Drehung erschlossen hat, ist man zu der Meinung gekommen, daß das Hauptprod. Maltose sei. Durch fraktionierte Fällung der Prodd. mit A. findet man jedoch, daß die Einw. von Malzdiastase auf Gerstenstärke nicht so einfach verläuft, denn man erhält ein Dextrin mit einem Mol.-Gew. von mehr als 1500, Dextrine vom Mol.-Gew. der Maltose, krystallisierte Maltose und nach ausreichender Zeit auch etwas Dextrose. Bei der fortschreitenden Fraktionierung sinkt das Reduktionsvermögen, während Drehung und Mol.-Gew. wachsen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1529—36. Juni. Pimlico. Stag Brauerei, Lab.) FRANZ.

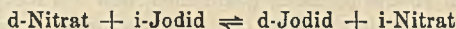
S. Tschmanow, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Cellulose*. (Vgl. SABATTANI, Kolloid-Zeitschrift 14. 29; C. 1914. I. 2033.) Durch Einw. von konz. H₂SO₄ auf Cellulosestreifen und darauffolgendes Verdünnen mit W. erhielt der Vf. eine Verb. (C₂H₃O)_n, welche sich also in der Zus. der Glucin-, Apogluclin- oder Ulminsäure nähert. Bei n = 12 nimmt die obenstehende Formel die Form [C₆(H₃O)₃]₄ an. Nach 2 1/2 jährigen Einw. von 100 cem H₂SO₄ auf 0,654 bis 2,5913 g Cellulose ist der Inhalt zu einer gelatinösen, schwarzen, zitternden M. erstarrt. Die analytischen Angaben werden demnächst veröffentlicht. (Kolloid-Zeitschrift 14. 321—22. [26/2.] Juni. Lab. allg. Chem., Berginstitut. Jekaterinoslaw.) SCHÖNFELD.

E. Wedekind, *Das Rotationsvermögen asymmetrischer Stickstoffverbindungen als Mittel zur Erkennung chemischer Veränderungen bei Elektrolyten in nicht ionisierenden Lösungsmitteln*. Aromatische, quaternäre Ammoniumhaloide, welche außerdem eine ungesättigte Gruppe (Allyl oder Benzyl) enthalten, sind in Chlf. oder einigen anderen nicht ionisierenden Mitteln teilweise in die entsprechende tertiäre Base u. Alkylhaloid dissoziiert: Ar·a·b·c·N·Hal ⇌ Ar·a·b·N + c·Hal. Diese Dissoziation zeigt sich bei optisch-aktiven Formen asymmetrischer Ammoniumsalze durch Abnahme der Aktivität (als sogenannte Autoracemisation von Verbb. des asymm. Stickstoffs). Die Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit von der Natur des Anions und des Kations ist genau untersucht, ebenso der Einfluß zugesetzter Substanzen. So ist gezeigt worden, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit des d-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodids in Chlf. verzögert wird durch Zusatz des entsprechenden Nitrats, welches selbst nicht dissoziiert ist (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 73. 118; 82. 314; C. 1910. II. 148; 1913. I. 1587). Diese Beobachtung konnte erklärt werden durch die Annahme einer doppelten Umsetzung zwischen den beiden Salzen nach der Gleichung:



Von den 4 im Gleichgewicht befindlichen Verbb. dissoziierten nur die zwei Jodide. Da nun die polarimetrische Dissoziationsmessung nur das aktive Salz (d. h. das aktive, nicht dissoziierte Nitrat) umfaßt, erklärt dies die Verzögerung im Betrage der Drehungsverminderung. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht kommt der Prozeß bei einem bestimmten Punkte zum Stillstand, d. h. wenn das gesamte aktive Jodid in tertiäre Base und Alkylhaloid dissoziiert ist. Die übrig bleibende Drehung kommt dann dem aktiven Nitrat zu, u. dementsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des zugesetzten inaktiven Nitrats ab.

Merkwürdigerweise wird nun eine Verminderung der Dissoziationsgeschwindigkeit des aktiven Jodids auch durch Zusatz von aktivem Nitrat veranlaßt, wobei obige Erklärung nicht zutrifft. Um nun festzustellen ob die oben angenommene doppelte Umsetzung der beiden Salze in Chlf.-Lsg. wirklich vor sich geht, hat Vf. jetzt die Wrkg. der Zugabe von inaktivem Jodid zu einer Lsg. von aktivem Nitrat studiert. Eine meßbare Verminderung des Drehungsvermögens konnte hier nur durch die B. von aktivem Jodid nach der Gleichung:



zustande kommen. Die im Original in Tabellen wiedergegebenen Messungsergebnisse bestätigen diese Ansicht. *d-Methylpropylbenzylphenylammoniumnitrat*. Zers. sich bei 168–170°. $[\alpha]_D = +50,73^\circ$ in Chlf. Innerhalb von 5 Stunden wurde keine Veränderung des Drehungsvermögens beobachtet.

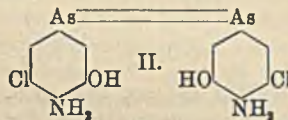
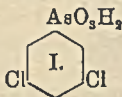
Die Umsetzung der beiden Salze in Chlf.-Lsg. ist also durch diese optische Methode einwandfrei festgestellt. Die Natur des inaktiven Haloids ist anscheinend ohne Einfluß, denn das Salz einer sekundären Base wirkt ebenso wie das quaternäre Salz. Bemerkenswert ist der aus den Messungsergebnissen zu führende Nachweis, daß die Umsetzung zwischen dem Nitrat und dem Haloid ziemlich schnell verläuft. Die Drehungsverminderung, die nur durch B. von aktivem Jodid hervorgerufen sein kann, geht zu Anfang fast eben so schnell vor sich, wie bei reinem aktivem Jodid. Die Verzögerung, welche dann folgt, u. welche sich in dem starken Abfall der Geschwindigkeitskonstanten ausspricht, muß vorläufig einer noch un- aufklärten besonderen Einw. der zugefügten Salze zugeschrieben werden. Durch die vorliegende Arbeit wird bewiesen, daß Elektrolyte in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln Umsetzung erleiden können ohne B. eines Nd. oder eines gasförmigen Prod. (Transactions of the Faraday Society 10. I. 6/7. [27/3.]) Straßburg. Chem. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.)

POSNER.

P. Karrer, *Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VI. Über einige Umsetzungen der 3,5-Dichlor-4-diazophenylarsinsäure*. (V.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 96; C. 1914. I. 654.) Diese Diazoverb. ist sehr reaktionsfähig und tauscht die Diazogruppe leicht gegen andere Substituenten aus (vgl. den experimentellen Teil). — Die von Frl. LEUPOLD ausgeführte biologische Prüfung ergab, daß die Dichlorphenylarsinsäure u. die 3,5-Dichlor-4-jodphenylarsinsäure bei Mäusen außerordentlich intensiven Icterus erzeugen, stärker als die 4-Jodphenylarsinsäure; die Fähigkeit der Icterusbildung wächst danach mit der Anzahl der Halogenatome. — Die Toxizitäten der Halogenphenylarsinsäuren sind für 20 g Gewicht einer Maus: p-Jodphenylarsinsäure: $\frac{1}{3000}$ munter, $\frac{1}{1500}$ tot, 3,5-Dichlorphenylarsinsäure: $\frac{1}{1300}$ munter, $\frac{1}{800}$ tot, Dichlorjodphenylarsinsäure: $\frac{1}{2000}$ munter, $\frac{1}{1500}$ tot; die 3,5-Dichlorphenylarsinsäure ist also ungiftiger als die anderen beiden Verbb., so daß die Besetzung der p-Stellung zum Arsenrest jedenfalls die Giftwrkg. wesentlich beeinflußt.

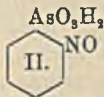
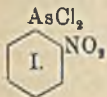
Experimenteller Teil. *3,5-Dichlorphenylarsinsäure* (I), B. aus 7,1 g Dichlorarsanilsäure mit 3 g Kaliumpyrosulfit beim Eintragen unter Eiskühlung in

20 cem HNO₃ (D. 1,49), Gießen auf Eis, Versetzen der Diazolsg. (die Diazoverb. kuppelt mit Resorcin gelborange, mit β -Naphthol rot, die Farbstoffe sind ll. in Soda) mit 70 cem A. und 2 g Naturkupfer C und Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der N-Entw.; schneeweiße Blättchen, ll. in h. W., wl. in k. W., zll. in A., Methylalkohol. — 3,5-Dichlor-4-jodphenylarsinsäure, B. aus Dichlorarsanilsäure beim Diazotieren in konz. HNO₃, Lösen der Diazoverb. in ca. 200 cem W. und Zufügen von 10%ig. KJ-Lsg. bis zum Aufhören der N-Entw.; weiße Nadeln, aus 50%ig. Essigsäure, swl. in w. und k. W. — 3,5-Dichlor-4-diazimidophenylarsinsäure, B. aus der aus 20 g Dichlorarsanilsäure gewonnenen festen Diazoverb. in 200 cem W. mit 6,5 g Natriumazid in W. — 3,3'-Dioxy-4,4'-diamino-5,5'-dichlorarsenobenzol (II.); dieses chlorierte Isosalvarsan erhält man aus 21 g Dichlor-



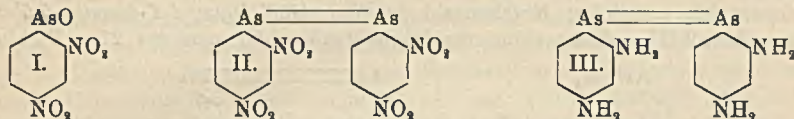
arsanilsäure beim Mischen mit 9 g Kaliumpyrosulfit, Eintragen in 60 cem HNO₃ (s = 1,49), Gießen auf 300 g Eis, Verd. mit 800 cem W., Eintragen von 550 g kristallisiertem Natriumacetat, Rühren, bis die Kupplung der Diazoverb. mit R-Salz verschwindet, Zufügen von 10,4 g β -Naphthol in 350 cem W., 70 cem 10-n. NaOH und 60 g Soda, Auskochen des Farbstoffs mit W., Ausfällen der Farbstoffsäure durch Ansäuern, Lösen dieser in 400 cem W., 25 cem 10-n. NaOH und 125 cem 2-n. Natriumacetatlg., Eintragen von 125 g festem Hydrosulfit, Erwärmen auf 40 bis 45°, bis Entfärbung eingetreten ist, Abkühlen auf gewöhnliche Temp., Absaugen vom ausgeschiedenen Aminonaphthol, Vereinigen des klaren Filtrats mit 50 g Hydrosulfit in 150 cem W. u. Erhitzen unter Turbinieren auf 60°; die dann ausfallende Arsenverb. ist ll. in NaOH und HCl; wird durch konz. HCl als Chlorhydrat gefällt; gibt mit FeCl₃ keine Farbenrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1779—83. 13/6. [22/5.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses.) BUSCH.

P. Karrer, Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VII. Über eine eigenartige Lichtreaktion. (VI. vgl. vorsteb. Ref.) Wenn man eine Lsg. von 3 g 2-Nitrophenylarsenoxyd in ca. 30 cem A. und alkoh. HCl in einem luftdicht abgeschlossenen Gefäß während einiger Wochen dem intensiven Sonnenlicht aussetzt, so entsteht anscheinend durch Wanderung eines O-Atoms aus der NO₂-Gruppe nach dem As-Rest u. Aufnahme von H₂O eine o-Nitrosophenylarsinsäure, C₆H₄O₄NaAs (II.); gelbbraune Kryställchen, ll. in Soda u. Bicarbonat, unl. in sd. W. — Diese Umlagerung erinnert an die von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2040; C. 1901. II. 387) gefundene B. der o-Nitrosobenzoessäure aus o-Nitrobenzaldehyd bei intensiver Be-

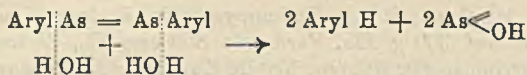


lichtung, indem hier die Gruppe \cdot AsO anstatt der \cdot CHO-Gruppe durch die o-ständige NO₂-Gruppe intramolekular oxydiert wird; es besteht hier eine Analogie zwischen Aldehyden und Arsenoxyden, ähnlich wie zwischen Carbonsäuren und Arsinsäuren. — Der neue Körper zeigt allerdings manche Eigenschaft nicht, die man von einem Nitrosokörper erwarten sollte: er gibt mit NH₃-Verbb. in Eg. keine Azofarbstoffe, mit Chinaldinjodmethylat keinen blauen Chinaldinfarbstoff; doch vielleicht ist hier eine sterische Hinderung der Grund, auch ist der Körper, wie aus seiner großen Schwerlöslichkeit hervorgeht, jedenfalls sehr hoch polymerisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1783—85. 13/6. [22/5.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG-SPEYER-Hauses.) BUSCH.

P. Karrer, Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VIII. Über einige Reduktionsprodukte der 2,4-Dinitrophenylarsinsäure und eine große Klasse von neuen Carbaminsäurederivaten. (VII.: vgl. vorsteh. Ref.) Die Herst. der 2,4-Dinitrophenylarsinsäure ist im D.R.P. der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING 266944 (C. 1913. II. 1905) beschrieben. Die S. kann auf verschiedene Weise reduziert werden: einmal so, daß die Reduktion nur die Arsingruppe angreift u. die Nitrogruppen intakt läßt, dann aber auch umgekehrt, und endlich so, daß sowohl Arsenrest als auch Nitrogruppen reduziert werden. Von den Reduktionsprodd. werden in vorliegender Arbeit I.—III. eingehender behandelt. — Die Zersetzlichkeit des



Tetraaminobenzols (III.) in wss. Lsg. (vgl. den experimentellen Teil) ist auf eine hydrolytische Spaltung zurückzuführen, die nach dem Schema:



verläuft. Dies geht daraus hervor, daß in der von dem sich bei der Zers. gebildeten braunen Nd. abfiltrierten Fl. Arsensäure, arsenige S. u. große Mengen *m*-Phenylendiamin festgestellt werden konnten. Wahrscheinlich geht bei allen ähnlichen Zerss. von Arsenoverbb. in wss. Lsg. die hydrolytische Spaltung in gleichem Sinn vor sich.

Das 2,4,2',4'-Tetraaminoarsenobenzol (III.) zeigt eine weitere Eigentümlichkeit: wenn man seine Lsg. in verd. HCl schnell mit einem Überschuß von Sodalsg. versetzt, so fällt nach Absättigung der HCl erst die Base aus, die aber durch mehr Soda wieder aufgelöst wird. Die resultierende klare Lsg. verändert sich nicht bei Zusatz von NaOH, ist indessen sehr unbeständig und scheidet nach wenigen Sekunden wieder einen flockigen, amorphen Nd. aus. Bei der Prüfung einer größeren Anzahl von *m*-Diaminen, sowohl arsenhaltigen als auch arsenfreien, wurde festgestellt, daß alle bisher darauf untersuchten *m*-Diamine sich in Soda oder Bicarbonat bei Ggw. von freier CO₂ auflösen, und zwar unter B. von Carbaminsäuren, eine Rk., die für *m*-Phenylendiamine geradezu diagnostischen Wert besitzt (vgl. GIEMSA, Münchener Med. Wochenschrift 1913. 1074; C. 1913. II. 2154, der die Carbaminsäurebildung aus Bismethylhexaaminoarsenobenzol in Bicarbonat beobachtete). — Die Stabilität der Carbaminsäurelsgg. ist sehr verschieden. Jedenfalls ist diese Erscheinung vorwiegend abhängig von den anderen im Benzolkern sitzenden Substituenten. — Da die *m*-Phenylendiamine in der Technik beim Kupplern mit Diazoverbb. wohl ausschließlich in sodaalkal. Lsg. gekuppelt werden, so scheint es möglich, daß die Carbaminsäuren und nicht die freien Amine primär zur Kupplung gelangen.

Im experimentellen Teil wird die Herstellung von Carbaminsäurelsgg., von 3,4,5,3',4',5'-Hexaaminoarsenobenzol, 2-Aminobenzidin u. 2,4,2',4'-Tetraaminocarbazol beschrieben.

Experimenteller Teil. 2,4-Dinitrophenylarsenoxyd (I.), B. aus 6 g 2,4-Dinitrophenylarsinsäure in 100 ccm Ä. mit PCl₃; krystallinische, gelbliche Krusten, l. in HCl-haltigem Ä. und Ä. unter B. von Dinitrophenylarsendichlorid, unl. in W., verd. SS., organ. Lösungsmitteln; l. in überschüssiger NaOH mit gelber Farbe. Bei länger dauernder Sonnenbestrahlung der äth. Lsg. des Dinitrophenylarsendichlorids schied sich ein dunkler, fast schwarzer, krystallinischer Nd. aus, dessen Zus. noch nicht aufzuklären war (vgl. vorstehende Arbeit). — 2,4,2',4'-Tetraamino-

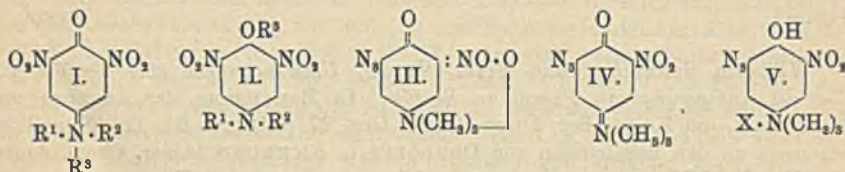
arsenobenzol (II.), B. aus 5 g 2,4-Dinitrophenylarsinsäure in 150 ccm W. und wenig NaOH mit ca. 50 ccm 25%ig. unterphosphoriger S. und 5—6 Tropfen 10%ig. KJ-Lsg. als Katalysator bei 50—60°; die Operationen werden zweckmäßig in einer indifferenten N- oder CO₂-Atmosphäre vorgenommen; braunrote, amorphe Flocken; unl. in W., SS. und Alkalien, ebenso in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — 2,4,2',4'-Tetraaminoarsenobenzol (III.), B. aus 15 g 2,4-Dinitrophenylarsinsäure in 150 ccm einer salzsauren SnCl₂-Lsg. (enthaltend 70 g SnCl₂) bei 70—80°, Zufügen einiger Tropfen KJ-Lsg. und Eingießen, nach dem Abkühlen auf 40° in 1,5 l Eg. Das hierbei ausfallende Zinndoppelsalz bildet gelblichweiße Flocken, ll. in W.; es ist in wss. Lsg. nur wenige Sekunden haltbar und läßt sich deshalb nur schwer in die Sn-freie Verb. überführen. Das Tetraaminoarsenobenzol ist sehr unbeständig; die Lsg. in verd. Mineralsäuren ist bei gewöhnlicher Temp. längere Zeit stabil, die wss. Lsg. dagegen kaum einige Sekunden haltbar. Beim Übergießen der Verb. oder ihres Sn-Salzes mit reinem W. geht sie in Lsg., färbt sich rot, und es fällt ein dunkelrotbrauner Nd. aus. Der rostbraune Nd. ist analog den sich bei längerem Aufbewahren von Lsgg. vieler Arsenoverbb. abscheidenden rotbraunen Flocken und dürfte wohl komplizierte As-Ringe, bestehend aus mehreren As-Atomen, enthalten. Das Tetraaminoarsenobenzol kuppelt als m-Diamin mit Diazoverbb. zu arsenhaltigen Azofarbstoffen. Mit Nitrit versetzt, gibt es einen rotbraunen Nd., der ein Azofarbstoff vom Bismarckbrauntypus sein dürfte. Das Tetraaminoarsenobenzol ist auch in evakuierten Ampullen nicht haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2275—83. 25/7. [30/6.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.)

BUSCH.

Wilhelm Schneider und Fritz Wrede, *Untersuchungen über Senföle. VI. Über die Anlagerung von Phenol an Senföle.* In Bestätigung der Angaben von ECKENROTH und KOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1370; C. 94. II. 40) und im Gegensatz zu den Ergebnissen von ORNDORFF u. RICHMOND (Amer. Chem. Journ. 22. 471; C. 1900. I. 289) konnten die Vf. nachweisen, daß Phenol sich nicht nur an Phenylsenföle, sondern auch an Allylsenföle anzulagern vermag unter B. von Thiourethanen R-NH-CS(OC₆H₅). Die Addition verläuft langsam schon bei Zimmertemp., schneller beim Erwärmen des molekularen Gemisches der Komponenten auf etwa 80°. Stets ist die gebildete Menge Thiourethan nur gering. Die so dargestellten Thiourethane des Phenols liefern wie die anderen bisher untersuchten Thiourethane mit ammoniakal. Silberlsg. kristallisierte Silberoxide ihrer Pseudoformen, R-N : C(SAg)(OC₆H₅). Diese Eigenschaft läßt sich zur Isolierung u. Reinigung der Thiourethane verwenden (Zers. der Silberoxide mit H₂S). — *Phenylthiocarbamidäurephenylester*, C₉H₁₁ONS = C₆H₅NH-CS(OC₆H₅); Nadeln (aus Chlf.); F. 142°; beim Umkristallisieren aus A. findet geringe Zers. statt; zers. sich mit W. bei 30° in Phenol und Phenylsenföle; zers. sich in gleicher Weise beim Erhitzen über den F.; ll. in Ä., A., Bzl. u. Eg., kaum l. in W. — Ag·C₉H₁₀ONS; rhombenförmige, bronzegelbe Krystalle (aus Chlf. + A.); F. 186°; nicht thermochrom (vgl. SCHNEIDER, HÜLLWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1246; C. 1914. I. 1995); ll. in Bzl., Toluol u. Xylol, unl. in W. u. Ä.; liefert mit Jodäthyl AgJ und den Ester (dickfl., nicht unzers. destillierende Fl.); setzt sich mit Acetobromglucose in Chloroformlsg. um zu einer Verb., welche nach ihrem Schwefelgehalt als das entsprechende *Tetraacetylglucosid*, C₂₇H₃₉O₁₀NS = C₆H₅N : C(OC₆H₅)₄·S·C₆H₇O₆(C₂H₅O)₄, anzusehen ist; nadelförmige Krystalle (aus A. + Lg.); F. 169°. — *Allylthiocarbamidäurephenylester*, C₁₀H₁₁ONS = C₃H₅NH-CS(OC₆H₅); Blättchen oder Nadeln; F. 51°; weniger zersetzlich als das Phenylanalogue; beim Kochen mit W. findet nur geringe Zers. statt; zerfällt beim Dest. im Vakuum zum größten Teil unter Senfölbildung. — Ag·C₁₀H₁₀ONS; gelbgrüne Rhomben (aus Chlf. + A.); ist nicht thermochrom; zers. sich oberhalb

140° unter Dunkelfärbung; liefert beim Kochen mit Äthyljodid u. A. den *Allyl-aminiothiolkohlensäure-O-phenyl-S-äthylester*, $C_{12}H_{12}ONS = C_6H_5N : C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$; nicht unangenehm riechende Fl.; Kp_{20} 150–160°; mischbar mit organischen Solvenzien, nicht mischbar mit W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2038–43. 27/6. [15/6.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Raphael Meldola und William Francis Hollely, *Chinonammoniumderivate*. Teil III. *Dihaloid-, Monoazo-, Bisazo-, Nitrotriaz- und Bistriazoverbindungen: Versuche zur Darstellung von Derivaten mit einem asymmetrischen, fünfwertigen Stickstoffatom*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 103. 177; C. 1913. I. 1677.) Verss. zur Darst. von Verbb. des Typus I, in denen drei verschiedene Radikale mit dem N verknüpft sind, u. die dann in Analogie mit den Aminoxyden asymmetrisch müßten, scheiterten daran, daß beim Überschreiten einer bisher noch unbekannteren Gewichts- oder Raumgrenze der Radikale anstatt der Chinonammoniumverb. (I) der isomere Dialkyl-p-aminophenylalkyläther (II) entsteht. — *2,6-Dibrom-p-aminophenol*, aus *2,6-Dibrom-p-nitrophenol*, F. 143–144°, durch Reduktion, liefert bei Einw. von Methylsulfat und NaOH *2,6-Dibrom-4-trimethylammonium-1-benzochinon*; dagegen dürfte die zwei Tage beanspruchende Äthylierung mit Äthylsulfat und Alkali nicht zur Chinonammoniumverb., $(C_2H_5)_3N : C_6H_2Br_2 : O$, sondern zum *2,6-Dibromdiäthyl-p-aminophenyläthyläther*, $C_{12}H_{17}ONBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OC_2H_5$, farblose Tafeln aus A., F. 63–64°, führen; Pikrat, $C_{13}H_{17}ONBr_2 \cdot C_6H_5O_7N_8$, gelbe Nadeln aus A., F. 197–198°.



2-β-Naphtholazo-4-trimethylammonium-1-benzochinon, $C_{19}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_3N : C_6H_2(N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH) : O$, B.: man reduziert *2-Jod-6-nitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon* mit Sn und HCl und kuppelt das diazotierte Amin mit alkal. β -Naphthol, violette Nadeln mit $1H_2O$, $HO \cdot C_6H_2(N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, aus salzsaurer Lsg. durch NaOH gefällt, F. 157–162° (Zers.), verliert H_2O bei 120° ohne äußere Veränderung, ll. in A., sd. W.; die Salze sind rot. Chlorid, $C_{19}H_{20}O_2N_3Cl = HO \cdot C_6H_2(N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$, rote Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Nitrat, $C_{19}H_{20}O_2N_3 \cdot NO_3$, scharlachrote Nadeln, fast unl. in k. W. — *2,6-Bisazo-β-naphthol-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $C_{29}H_{25}O_3N_5 = O : C_6H_2(N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2 : N(CH_3)_3$, B.: man reduziert *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon* mit Sn und HCl und kuppelt das diazotierte Amin mit β -Naphthol, bronzene Nadeln mit $1H_2O$, $HO \cdot C_6H_2(N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, F. 237–239°, verliert bei 110–115° Wasser unter teilweiser Zers.; die Salze sind rot. Chlorid, $C_{29}H_{26}O_3N_5Cl$, rotes Krystallpulver. Acetat, $C_{29}H_{25}O_3N_5 \cdot C_2H_3O_2 \cdot H_2O$, bronzene Nadeln aus Eg., F. 248–250° (Zers.). — *2-Nitro-6-triaz-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $C_9H_{11}O_2N_5$, B.: man reduziert *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon* mit $(NH_4)_2S$ u. fügt zum diazotierten Amin Natriumazid, rote (III.) Nadeln oder Schuppen aus W., wird bei 100° braun (IV.) u. explodiert dann; die Salze mit Mineralsäuren sind farblos (V.). — *2,6-Bistriazo-4-trimethylammonium-1-benzochinon*, $O : C_6H_2(N_3)_2 : N(CH_3)_3$, B.: man reduziert *2,6-Dinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinon* mit Sn u. HCl und fügt zum diazotierten Diamin Natriumazid, braun, äußerst ll. in Wasser; $C_9H_{11}ON_7Cl$, farblose Nadeln, dissoziiert; Pikrat, $C_9H_{11}ON_7 \cdot C_6H_5O_7N_8$, gelbe Schuppen aus A., sehr explosiv.

Aus Äthyl-p-aminophenol und Benzylchlorid entsteht wahrscheinlich Benzyl-äthyl-p-aminophenol; als aber das Prod. der Einw. von Methylsulfat mit KJ versetzt wurde, trat Abspaltung von Benzyljodid ein. Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Methyl-p-aminophenol mit Benzylchlorid und W. entsteht sofort *Dibenzylmethyl-p-aminophenol*, $C_7H_7O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, amorph, nicht phenolisch; $C_{21}H_{21}ON \cdot HBr$, weiße Prismen aus W. — *Monobenzylisopikraminsäure*, $C_{13}H_{11}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$, aus Pikraminsäure, in W. suspendiert und 1 Mol. Benzylchlorid bei der Temp. des Wasserbades in 2—3 Tagen, violette Prismen aus A., F. 155—156°, phenolisch; aus der alkoh. Mutterlauge gewinnt man *Dibenzylisopikraminsäure*, $C_{26}H_{17}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, rote Nadeln aus A., F. 112—114°; die Salze mit Basen sind purpurn. — *Benzylmethylisopikraminsäure*, $C_{14}H_{15}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, aus Benzylisopikraminsäure u. Methylsulfat bei 100° in 1 Stde., braune, bronzene Schuppen aus A., F. 111—112°; als nicht phenolisches Nebenprod. entsteht *2,6-Dinitro-4-benzyläthylammonium-1-benzochinon*, $C_{18}H_{18}O_5N_4 = O : C_6H_3(NO_2)_2 : N(CH_3)_2 \cdot C_7H_7$, rote Schuppen aus salzsaurer Lsg. durch NH_3 gefällt, F. 234—235° (Zers.). — *Benzyläthylisopikraminsäure*, $C_{15}H_{15}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_7H_7$, aus Benzylisopikraminsäure und Äthylsulfat bei 100° in 1 Stde., purpurne Nadeln aus A., F. 96—97°, phenolisch; als nicht phenolisches Nebenprod. entsteht der Phenoläther $C_2H_5O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_7H_7$, orange Schuppen aus konz. HCl + W., F. ca. 105°. — Bei 3-stdg. Erhitzen von Benzylmethylisopikraminsäure mit Äthylsulfat auf 100° entsteht anstatt der erwarteten Chinonammoniumverb. *2,6-Dinitro-4-benzylmethylaminophenol*, $C_{12}H_{17}O_5N_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, bernsteingelbe Schuppen aus A., F. 132—133°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1469—87. Juni. City and Guilds of London Inst. Finsbury Techn. College.)

FRANZ.

W. Oechsner de Coninck, *Über das Cadmiumsalicylat*. Vorläufige Mitteilung. Man behandelt frisch gefälltes Cadmiumcarbonat mit einer w. alkoholhaltigen Lsg. von Salicylsäure, wäscht das Salz mit k. W., löst es in einem Überschuß von sd. W. und engt die Lsg. auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein. Glänzende Tafeln, bisweilen auch salicylsäureähnliche Nadeln, die nach dem Trocknen bei 95—96° der Zus. $(C_7H_5O_2)_2Cd \cdot H_2O$ entsprechen, swl. in k. W., l. in sd. W. Erhitzt man das Salz mit einem geringen Überschuß von W., so beobachtet man bei 76—77° eine teilweise Zers. unter Abscheidung von Salicylsäure, die aber auf Zusatz von weiteren Mengen von W. in der Siedehitze unter Schäumen wieder verschwindet. Das Salz ist in k. A. swl., in w. A. unter Emulsionsbildung etwas l. von sd. A. wird es teilweise zers. In k. Holzgeist ist das Salz nahezu unl., in w. Holzgeist unter Emulsionsbildung wl. Bei 165—167° beginnt das Salz CO_2 und Phenol abzuspalten und anscheinend ein basisches Salz $C_7H_5O_2Cd$ zu bilden, oberhalb 170° verkohlt es und geht weiter in ein Gemisch von CdO und $CdCO_3$ über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 608—9. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Hans Meyer und **Karl Steiner**, *Über die Mellithsäure*. Für die Darst. der *Mellithsäure*, $C_6(CO_2H)_6$, geben die Vf. folgende Vorschrift: Man rührt gepulverte trockene Fichtenholzkohle in Mengen von je 250 g unter Rühren innerhalb mehrerer Stunden in ca. 3 kg HNO_3 (D. 1,51) ein. Die Fl. erwärmt sich bis auf 80°, und große Mengen von Stickoxyden entweichen. Man rührt noch einige Zeit weiter u. erhitzt dann auf die Temp. des sd. Wasserbades. Nach 24 Stdn. ist eine dunkelbraune Fl. entstanden. Man fügt nun 0,2—0,5% des Gewichts der Kohle an Vanadinsäure hinzu, destilliert die Fl. auf die Hälfte ab, füllt mit HNO_3 (D. 1,51) wieder auf u. kocht am Rückflußkühler, bis die Farbe der Lsg. hellgelb geworden ist, und ein Teil der Mellithsäure auszukrystallisieren beginnt. Dieses Endstadium

der Oxydation wird nach viertägigem Kochen erreicht. Man destilliert alsdann $\frac{2}{3}$ der Salpetersäure ab, worauf beim Erkalten fast alle Mellithsäure krystallinisch ausfällt. Man filtriert durch ein säurefestes Filter (SCHULERSTEIN) und trocknet im Vakuum bei 160° . Zur Reinigung löst man die Rohsäure in möglichst wenig h. W., filtriert und neutralisiert die Lsg. mit konz. NH_3 , worauf das mellithsaure Ammonium sich in Nadeln ausscheidet. Es wird zweimal aus ganz verd. NH_3 umkrystallisiert und so in rhombischen Krystallen mit $9\text{H}_2\text{O}$ rein erhalten; im Vakuum über H_2SO_4 wird es wasserfrei. Die aus dem NH_4 -Salz frei gemachte Mellithsäure ist gewöhnlich nicht frei von NH_3 . Um sie davon zu befreien, krystallisiert man sie aus HNO_3 (D. 1,3—1,4) um oder reinigt sie durch Überführung in das Anhydrid (siehe unten). Die reine Mellithsäure bildet Nadeln, die im zugeschmolzenen Rohr bei 288° schm., sich aber schon vorher dunkel färben.

Die Ausbeuten an Mellithsäure für verschiedene Kohlenarten sind: aus Coniferenkohle 40%, aus Laubholzkohle 15%, aus Zuckerkohle, Lindenkohle, Cocoskohle, Blutkohle höchstens 10%.

Die stickstoffhaltigen Derivate der Mellithsäure. Wird mellithsaurer Ammonium trocken erhitzt, so werden von 100° an W. und NH_3 abgegeben; bei 200° wird Gewichtskonstanz erreicht. Nach den bisherigen Anschauungen (vgl. WÖHLER, LIEBIGS Ann. 37. 268; SCHWARZ, LIEBIGS Ann. 66. 46; BAEYER, LIEBIGS Ann. Suppl. 7. 13; MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 663), sollen hierbei *Paramid* (I.) und das saure NH_4 -Salz der *o-Euchronsäure* (II.) entstehen; MATHEWS will ferner eine *p-Euchronsäure* (III.) durch Einw. von Acetonitril auf ein hypothetisches Dinatriumsalz der Mellithsäure erhalten haben.

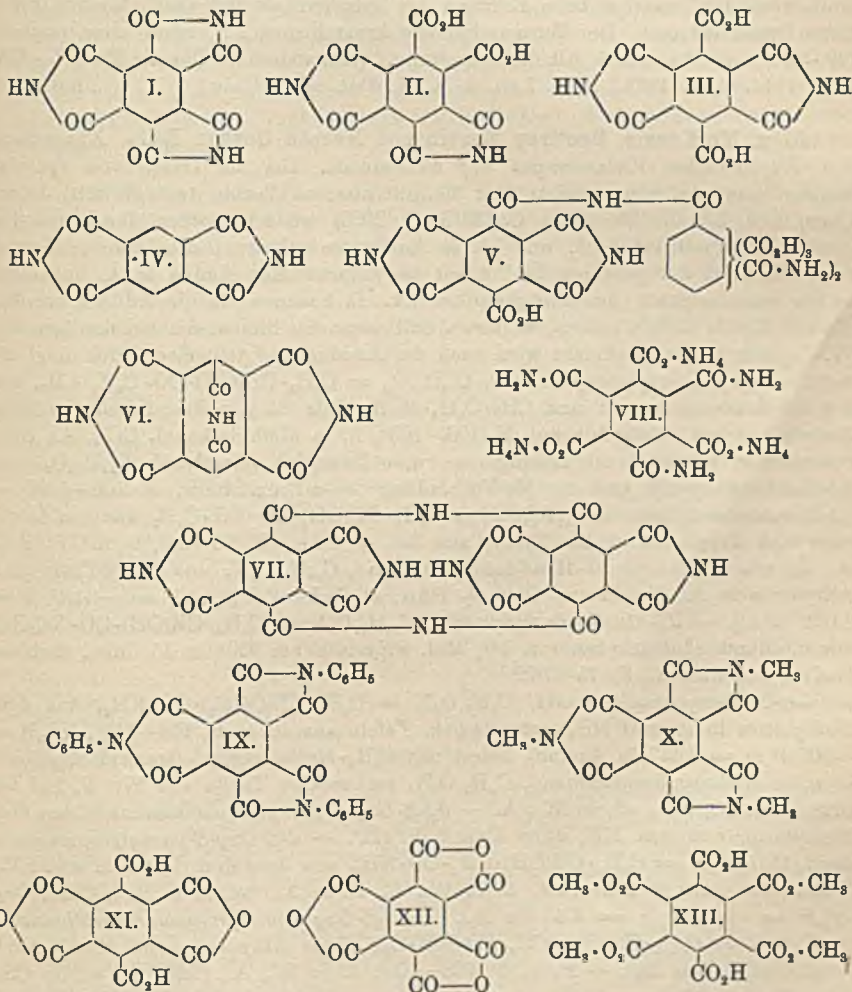
Die Vff. sind auf Grund ihrer Verss. zu wesentlich anderen Anschauungen gelangt. Sie erhitzen mellithsaurer Ammonium auf 200° bis zur Gewichtskonstanz, extrahierten nach den Angaben von SCHWARZ wiederholt mit $30\text{--}40^\circ$ w. W., wobei weißes unl. Paramid zurückblieb. Die wss. Auszüge wurden vereinigt, konz., das beim Erkalten sich ausscheidende NH_4 -Salz mit HCl zerlegt u. so die sogenannte *o-Euchronsäure* gewonnen. Die Analysen ergaben nun für diese letztere Substanz im vakuumtrockenen Zustande die Zus. $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_5$. Bei der Titration erwies sie sich als vierbasisch; bei der Behandlung mit Diazomethan ließ sich der Eintritt von sieben Methylen erkennen; beim Erhitzen geht sie teilweise in Pyromellithsäureimid (IV.) über. Die Konstitution der Säure ist nach den Vff. durch Formel V. auszudrücken.

Auch für das Paramid kann nach den Vff. die bisherige Formel I. nicht beibehalten werden. Bei der Rk. mit NH_3 vermag das Paramid nämlich nur 2 Mol. NH_3 (nicht 3 Mol.) aufzunehmen. Das so entstehende Prod. geht beim Erhitzen unter Abgabe von 2NH_3 wieder in Paramid über. Der Umstand, daß sich von den drei Säureimidgruppen des Paramids die eine anders verhält als die beiden anderen, veranlaßt die Vff., für das Paramid die Konstitution VI. oder VII. anzunehmen.

Das Paramid, ein weißes, amorphes Pulver, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. Nur von Chinolin wird es bei 200° im Verhältnis 1 : 2000 aufgenommen. Es ist indessen gegen sd. Chinolin nicht indifferent; aus diesem krystallisieren nämlich gelbe Nadeln aus, welche zwar die gleich empirische Zus. u. im allgemeinen das gleiche chemische Verhalten wie das Paramid zeigen, aber gegen NH_3 ganz anders reagieren: sie werden von NH_3 sofort gelöst und gehen unter vollständiger Verseifung in Mellithsäure über.

Es gelingt nicht, das Paramid durch Einw. von NH_3 auf das Trianhydrid der Mellithsäure (siehe unten) darzustellen; letzteres liefert in äth. Suspension mit NH_3 -Gas das Triammoniumsalz des Mellithsäuretriamids (VIII.) (farbloses Krystallpulver, ll. in W.).

Während für das Paramid die bisherige Formel (I.) aufzugeben ist, behalten das „Triphenylparamid“ von HÖTTE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 32. 238) und das „Trimethylparamid“ von MUMM und BERGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3154) ihre bisherigen Formeln IX., bezw. X. Erstere Verb. wurde von den Vf. auch durch Einw. von Anilin auf Mellithsäuretrianhydrid, letztere durch Erhitzen von mellithsaurem Methylamin auf 200° erhalten. Trimethylparamid krystallisiert aus Chlorbenzol in farblosen Nadeln. Die Angabe von MUMM und BERGELL, daß Trimethylparamid bei 400° unzers. sublimiere, trifft nach den Vf. nicht zu. Aus dem beim Erhitzen entstehenden Sublimat gelber Nadeln isolierten die Vf. einen schwerst löslichen Körper, welcher bei 370° (unkorr.) schmolz und bei der Verseifung Pyromellithsäure lieferte.



Die von MATHEWS beschriebene sogenannte *p*-Euchronsäure ist nach den Vf. kein einheitlicher Körper gewesen.

Anhydride der Mellithsäure. Erhitzt man Mellithsäure mit Thionylchlorid,

so resultiert das *Dianhydrid* (XI.), farblose Krystalle, wl. in k. W., rascher in h. W. unter B. von Mellithsäure. Beim Erhitzen von Mellithsäure mit Acetylchlorid auf 160° wird dagegen das *Trianhydrid* (XII.) gebildet. Es bildet farblose Krystalle, löst sich in k. W. nicht, in h. W. unter B. von Mellithsäure, ist l. in Eg., Aceton, Essigester, Chinolin, fast unl. in Ä., Chlf., Bzl. Es ist unschmelzbar; unter 3—4 mm Druck sublimiert es bei 200° unzers. Löst man etwas Anhydrid in hochsd. KW-stoffen, so treten intensive Färbungen auf; wahrscheinlich sind sie auf Entstehung von Molekülverbb. zurückzuführen.

Ester der Mellithsäure. Sowohl Mellithsäure wie ihre Anhydride liefern beim Kochen mit absol. Alkoholen Estergemische. Ein einheitlicher *Tetramethylester*, dem wahrscheinlich die Formel XIII. zukommt, konnte aus dem Estergemisch isoliert werden, welches beim Erhitzen des Trianhydrids mit absol. Methylalkohol unter Druck entsteht. Der Tetramethylester krystallisiert gut, schm. aber unscharf (70—110°), offenbar unter Alkoholabspaltung. (Monatshefte f. Chemie 35. 475—518. 12/6. 1914. [4/12. 1913.] Prag. Lab. d. K. K. Deutschen Univ.) PRAGER.

Alex. Mc Kenzie, Geoffrey Martin und Harold Gordon Rule, Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf Säureamide. Bei der Darst. von opt. akt. Ketolen aus akt. Säureamiden und GRIGNARDSchen Verbb. (vgl. WREN, Journ. Chem. Soc. London 95. 1593; C. 1909. II. 2006) wurden, sofern überhaupt das gewünschte Prod. entstand, nur kleine Ausbeuten erhalten; die Ursache hiervon liegt einmal in der geringen Löslichkeit der angewandten Amide in Ä. und dann in der Schwierigkeit, den Fortgang der Rk. zu hemmen, da die Additionsverbb., die die Ketole liefern sollten, weitere Additionsprodd. bilden, die bei der Zers. mit W. Glykole geben; vielleicht wird auch die Amidgruppe teilweise durch Äryl ersetzt. — *d,l-p-Toluoylphenylcarbinol*, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus 5 g *d,l*-Mandelsäureamid und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ (aus 34 g *p*-Bromtoluol), farblose Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 108—109°, ll. in Methylalkohol, CCl_4 , Ä., Bzl.; reduziert k. FERLINGSche Lösung. — *d,l-o-Toluoylphenylcarbinol*, $C_{15}H_{14}O_2$, aus *d,l*-Mandelsäureamid und der Mg-Verbindung des *o*-Bromtoluols, F. 108—109°. — *d,l-Mandelsäureäthylamid*, $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus dem Äthylester und Äthylamin in A., Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 53—54°, ll. in W., Bzl., A., Ä., wl. in PAe. — *l-Mandelsäureäthylamid*, $C_{10}H_{15}O_2N$, aus dem *l*-Ester und Äthylamin in A., Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 65,5—66,5°, $[\alpha]_D^{16} = -34,4^\circ$ (c = 3,691 in A.). — *d,l-Mandelsäurepiperidid*, $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, aus *d,l*-Mandelsäureäthylester u. $1\frac{1}{4}$ Mol. Piperidin bei 120° in 15 Stdn., farblose Nadeln aus wss. A., F. 75—76°.

l-α-Methoxyphenylacetamid, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Methylester in A. und NH_3 unter Druck, Tafeln aus PAe., F. 108—109°, $[\alpha]_D^{18} = -103,6^\circ$ (c = 3,457 in Aceton), liefert mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ wenig *l-Benzoinmethyläther*. — *d,l-α-Methoxyphenylacetamid*, $C_9H_{11}O_2N$, sechseckige Tafeln aus W., F. 111 bis 112°, ll. in A., Bzl., wl. in W., Ä. — *d,l-β-Oxy-β-phenylpropionsäureamid*, aus dem Methylester und wss. NH_3 unter Druck, F. 122°. — *d-β-Oxy-β-phenylpropionsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Methylester u. wss. NH_3 , Nadeln aus Bzl., F. 105—106°, ll. in W., A., zl. in Ä., wl. in k. Bzl., Chlf., CS_2 , $[\alpha]_D^{15} = +38,4^\circ$ (c = 4,43 in A.). — *l-β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylamid*, $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus Äthylamin und dem Methylester, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 108—109°, ll. in W., A., Chlf., Ä., wl. in CS_2 , Bzl., PAe., $[\alpha]_D^{15,5} = -26,2^\circ$ (c = 3,99 in A.). — *d,l-α-Oxy-β-phenylpropionsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, aus *d,l-α-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester* in A. und NH_3 , Blättchen aus Bzl., F. 111—112°, zl. in A., W., wl. in Bzl. — *d-α-Oxy-β-phenylpropionsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$, aus *d-α-Oxy-β-phenyl-*

propionsäureäthylester u. NH_3 , Blättchen aus Bzl., F. 112–113°, $[\alpha]_D^{20} = +81,4^\circ$ ($c = 2,076$ in A.). — *d*- α -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus dem Äthylester und Äthylamin, Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 56–56,5°, ll. in W., A., Ä., Bzl., wl. in PAe.

d,l-Benzoylbenzylcarbinol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 4 g *d,l*- α -Oxy- β -phenylpropionsäureamid u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ aus 23 g Brombenzol bei 9-stdg. Erhitzen, farblose Nadeln aus W., F. 65–66°, swl. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg.; als Nebenprodukt entsteht *d,l*- α,β -Dioxy- α,γ -triphenylpropan, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 148–149°, das auch aus *d,l*- α -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylester oder *d,l*-Benzoylbenzylcarbinol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ erhalten wurde. — *d*-Benzoylbenzylcarbinol, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus *d*- α -Oxy- β -phenylpropionsäureamid und 6 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ bei 9-stdg. Kochen, Prismen aus PAe., F. 75,5–76,5°, sl. in organischen Fl., swl. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg., $[\alpha]_D^{17,5} = +12,6^\circ$ ($c = 1,229$ in Aceton), $[\alpha]_D^{12,1} = -19,3^\circ$ (0,9809 g in 20 cem alkoh. Lsg.), wird durch Natriumäthylat racemisiert. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1583–91. Juni. Dundee. Univ. College. St. Andrews. Univ. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

J. Minguin und R. Bloc, *Einfluß der Lösungsmittel auf die optische Aktivität der sauren Ortho- und Allo- und des neutralen Camphersäuremethylesters*. (Vergl. S. 36.) Die Bestst. wurden mit Lsgg. von $\frac{1}{100}$ Grammol. (bei PAe. und Cyclohexan $\frac{1}{200}$) in 25 cem Lösungsmittel im 200 mm-Rohr bei etwa 16° vorgenommen. I. ist der Ortho-, II. der Allo-, III. der neutrale Ester.

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Ameisensäure	8° 16'	6° 06'	—	PAe.	5° 06'	—	—
Aceton	8° 50'	8° 20'	8° 30'	Methyljodid	10° 14'	7° 30'	8° 34'
Methylalkohol	9°	7° 44'	8° 58'	Äthyljodid	10° 14'	7° 30'	—
Äthylalkohol	9°	7° 40'	8° 56'	Propyljodid	10° 14'	7° 30'	—
Propylalkohol	8° 56'	7° 50'	8° 40'	Cyclohexan	5° 08'	—	—
n. Butylalkohol	9° 06'	7° 50'	—	Acetophenön	10° 40'	10°	10° 18'
Isobutylalkohol	9°	7° 46'	—	CCl_4	10° 44'	7° 14'	—
Heptylalkohol	—	7° 48'	—	Benzylalkohol	10° 50'	9° 40'	10° 20'
Methylacetat	9° 4'	8° 30'	—	Cymol	11° 04'	8° 10'	—
Äthylacetat	9°	8° 30'	8° 50'	Cumol	11° 46'	8° 40'	—
Äthylpropionat	9°	8° 30'	—	Xylol	11° 52'	8° 46'	10° 30'
A.	9° 10'	7° 44'	—	Toluol	12°	7° 56'	—
Eg.	9° 36'	6° 30'	8° 30'	Nitrobenzol	12° 26'	7°	10° 24'
Propionsäure	9° 44'	6° 30'	—	Bzl.	12° 38'	7° 40'	11°
Buttersäure	9° 48'	6° 30'	—	CS_2	12° 50'	7° 48'	10° 40'
Benzylacetat	10°	9° 30'	—	Styrol	13° 46'	7° 20'	—
Chlf.	10° 10'	7°	9° 06'				

Die Lösungsmittel äußern also auf das Drehungsvermögen des Orthoesters einen ganz verschiedenen Einfluß; diejenigen, welche einen Benzolkern enthalten, steigern das Drehungsvermögen beträchtlich. Auf das Drehungsvermögen des Alloesters wirken die Lösungsmittel in weniger hervortretendem Maße, auch macht sich der Benzolkern hier nicht besonders bemerkbar. Der Einfluß der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen des Ortho- und Alloesters hängt eng mit der chemischen Natur der ersteren zusammen. Das Drehungsvermögen des neutralen Esters liegt zwischen demjenigen des Ortho- und Alloesters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1997–99. [29/6*.] DÜSTERBEHN.

Thomas Campbell James und Clifford William Judd, *Die Anlagerung negativer Radikale an Schiffsche Basen*. SCHIFFSche Basen addieren Cl, Br u. J;

bei niedriger Temp. u. in verd. Lsg. entstehen Dihalogenide, doch ist die Neigung zur B. von Polyhalogeniden und bei Cl u. Br zur B. von Substitutionsprodd. sehr groß. Bei freier p-Stellung in der Amingruppe erfolgt die Zers. der Chloride und Bromide unter Substitution des Amins; ist die p-Stellung besetzt, so wird wie bei den Jodiden das Halogen abgespalten; der Aldehyd bleibt unverändert. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die Anlagerung des Halogens an der doppelten Bindung zwischen C und N erfolgt; vielmehr wird der N fünfwertig, $C_6H_5 \cdot CH : NBr_2 \cdot C_6H_5$, werden, wobei vielleicht der Ring des Amins chinoid, $C_6H_5 \cdot CH : NBr : C_6H_4(H) \cdot Br$, wird, was durch die gelbe und orange Farbe der Chloride und Bromide gestützt wird. Analog sind die Prodd. aus SCHIFFSchen Basen u. Säurehalogeniden zu formulieren. — *Benzalanilindichlorid*, $C_{13}H_{11}NCl_2$, aus 10 g Benzalanilin in 100 cem CCl_4 und 3,92 g Chlor in 100 cem CCl_4 bei 0° in 30 Minuten, amorpher Nd., F. 158—159° (Zers.), wl. in CS_2 , Chlf., Bzl.; wird durch W., A. zers.; beim Erwärmen mit Alkali entstehen Benzaldehyd u. p-Chloranilin, mit HCl auch Anilin, mit konz. HCl neben dem Aldehyd fast nur Anilin. — *Benzal-o-chloranilindichlorid*, $C_{13}H_{10}NCl_2$, gelbes Pulver, F. 172°, liefert bei Zers. mit SS. oder Basen 2,4-Dichloranilin. — *Cinnamal-p-chloranilin*, $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, aus Zimtaldehyd u. p-Chloranilin bei kurzem Erwärmen, gelbliche Tafeln aus Methylalkohol, F. 107°. — *Cinnamal-p-chloranilindichlorid*, $C_{15}H_{12}NCl_2$, gelbes Pulver, F. 158°, liefert beim Destillieren mit HCl Zimtaldehyd und p-Chloranilin.

m-Nitrobenzalanilindibromid, $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_2$, aus 4,5 g m-Nitrobenzalanilin in 50 cem CCl_4 und 1 Mol. Br in 50 cem CCl_4 bei 0°, gelbes Pulver, F. 185—190° (Zers.); wird durch $NaOC_2H_5$ zu m-Nitrobenzaldehyd und p-Bromanilin zers. — *Benzal-o-toluidindibromid*, $C_{14}H_{13}NBr_2$, orangerotes Pulver, F. 142°; aus der Lsg. in A. krystallisiert p-Brom-o-toluidinhydrobromid. — *Benzal-p-toluidindibromid*, $C_{14}H_{13}NBr_2$, aus 12 g Benzal-p-toluidin in 100 cem CCl_4 u. 10 g Brom in 100 cem CCl_4 bei 0°, orangegelber Nd., F. 174—175°, wl. in Ä., Bzl., Chlf.; aus der Lsg. in A. krystallisieren die HBr-Salze des p-Toluidins und o-Brom-p-toluidins; ähnlich verläuft die Zers. durch $NaOC_2H_5$. — *Benzal-m-nitroanilindibromid*, $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_2$, orange Pulver, F. 222°; Alkali zers. unter B. von m-Nitroanilin und p-Bromnitroanilin. — *Benzal-p-nitroanilindibromid*, $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_2$, in Eg. dargestellt, orangegelbes Pulver, F. 196—198°; bei Einw. von Alkali entstehen o-Brom-p-nitroanilin und p-Nitroanilin. — *Benzal-β-naphthylamindibromid*, $C_{17}H_{13}NBr_2$, in CCl_4 dargestellt, gelbes Pulver, F. 197—198° nach dem Dunkelwerden bei 160°; bei der Zers. durch SS. oder Basen entsteht 1-Brom-2-naphthylamin.

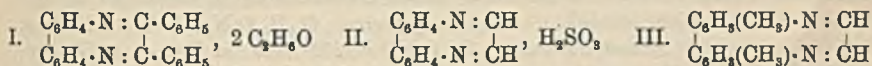
Cinnamalanilindibromid, $C_{15}H_{13}NBr_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, Br_2 [die Formel von SCHIFF (LIEBIGS Ann. 239. 384), $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, kann nach dem Verlauf der Zers. nicht richtig sein], aus Brom und Cinnamalanilin in Eg., orange Pulver, F. 196—198°, liefert bei der Zers. mit $NaOC_2H_5$ p-Bromanilin. — *Cinnamal-o-toluidin*, $C_{16}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Zimtaldehyd und o-Toluidin auf dem Wasserbade in 2 Stdn., gelbe Tafeln aus PAe., F. 73°. — *Cinnamal-o-toluidindibromid*, $C_{16}H_{15}NBr_2$, in Eg. dargestellt, orange Pulver, F. 195°; Alkali zers. unter B. von p-Brom-o-toluidin. — *Cinnamal-p-toluidindibromid*, $C_{16}H_{15}NBr_2$, in Eg. dargestellt, orange Pulver, F. 192—194°; Alkali zers. unter B. von p-Toluidin und o-Brom-p-toluidin. — *Cinnamal-m-bromanilin*, $C_{15}H_{13}NBr = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4Br$, aus Zimtaldehyd und m-Bromanilin beim Schütteln, gelbliche Tafeln aus Aceton, F. 115—116°. — *Cinnamal-m-bromanilindibromid*, $C_{15}H_{13}NBr_2$, in CS_2 dargestellt, rötliches Pulver, F. 182—183°; HCl zers. unter B. von 3,4-Dibromanilin. — *Cinnamal-m-nitroanilin*, $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Zimtaldehyd und m-Nitroanilin in Methylalkohol, gelbliche Krystalle aus PAe., F. 92—93°. — *Cinnamal-m-nitroanilindibromid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_2$, in CS_2 dargestellt, orange Pulver, F. 186—187°; HCl zers. unter B.

von p-Brom-m-nitroanilin. — *m-Nitrobenzal-m-nitroanilindibromid*, $C_{13}H_9O_4N_2Br_2$, in Eg. dargestellt, orange Pulver, F. 255°; bei der Zers. mit HCl entsteht wenig p-Brom-m-nitroanilin.

Benzalanilintetrajodid, $C_{13}H_{11}NJ_4$, aus Benzalanilin und Jod in Bzl., purpurne Nadeln aus Bzl., F. 110°; beim Schütteln mit Ä. u. wss. $Na_2S_2O_3$ entsteht Benzalanilin; geht im Sonnenlicht bei 70–80° in *Benzalanilindijodid*, $C_{13}H_{11}NJ_2$, rotes Pulver, F. 158–159°, wl. in Bzl., über, das auch aus den Komponenten in Bzl. entsteht, wenn das Benzalanilin in großem Überschuß vorliegt, und das Dijodid sofort entfernt wird. — *Cinnamalanilindijodid*, $C_{12}H_{13}NJ_2$, aus der Base und Jod in Eg., rötliches Krystallpulver, F. 166°; bei der Dest. mit HCl entstehen Jod, Zimtaldehyd und Anilin. — *Benzalanilinbenzoylchlorid*, $C_{20}H_{16}ONCl$, aus Benzoylchlorid und Benzalanilin in CCl_4 bei 0°, gelber Nd., F. 133–134°; bei der Dest. mit verd. Alkali entstehen Benzaldehyd und Benzanilid. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1427–36. Juni. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.)

FRANZ.

John Cannell Cain und Frances Mary Gore Micklethwait, *Studien in der Diphenylreihe*. Teil VI. *Die Konfiguration des Diphenyls und seiner Derivate*. (Teil V.: Journ. Chem. Soc. London 103. 2074; C. 1914. I. 542.) Eine weitere Stütze für die Diphenyltheorie von KAUFLEER wurde darin gefunden, daß Benzidin wie o-Diamine mit α -Diketonen, allerdings nicht mit Phenanthrenchinon, Kondensationsprodd. liefert, die sich von den Chinoxalinen durch sehr große Reaktionsfähigkeit unterscheiden. o-Tolidin bildet ähnliche Derivate, dagegen o-Dinitrotolidin nicht. Zur Erklärung der Isomerie in der Diphenylreihe wird man annehmen müssen, daß durch Substituenten die nebeneinander liegenden Benzolringe



an der freien Rotation gehemmt und weiter voneinander entfernt werden. Eine Unterscheidung der 3,3'- und 3,5'-Derivate ist aber noch nicht möglich. — *Verb.* $C_{26}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_5O$ (I.), aus je 1 Mol. Benzil und Benzidin beim Erwärmen in Eg., kanariengelbes Krystallpulver aus Bzl. und etwas A., F. 224–225°; behandelt man den zähen Rückstand der eingedampften Lsg. in Bzl. mit Methylalkohol, so erhält man *Verb.* $C_{26}H_{18}N_2 \cdot 2CH_4O$, blaß orange, F. 113°; der gebundene A. oder Methylalkohol kann durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden. — *Verb.* $C_{14}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_3$ (II.), aus Benzidin in A. oder W. und 1 Mol. der Natriumdisulfiterb. des Glyoxals beim Erhitzen, gelber Nd., F. ca. 250°, unl. in W., A., Eg., Bzl. — *Verb.* $C_{18}H_{14}N_2$ (III.), aus 2,1 g Tolidin in A. beim Kochen mit 2,7 g Natriumdisulfiterb. des Glyoxals in W., gelbbraun, F. 92°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1437–41. Juni. Brondesbury Park. 24 Aylestone Avenue.)

FRANZ.

John Cannell Cain und Frances Mary Gore Micklethwait, *Studien in der Diphenylreihe*. Teil VII. *Isomere o- und m-Dinitro-o-tolidine* (vgl. vorsteh. Ref.) Beim Nitrieren von Diacetyltolidin erhält man neben dem von GERBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 746) beschriebenen o-Dinitrotolidin eine kleine Menge einer isomeren Verb., die ebenfalls ein o-Dinitrotolidin ist, so daß hier dieselbe Isomerie vorliegt wie bei den o-Dinitrobenzidinen. Da es jedoch nicht möglich ist, die beiden als 5,5'-Dinitro-3,3'-dimethyl- und 5,3'-Dinitro-3,5'-dimethylderivat des Benzidins zu unterscheiden, so werden sie als o-Dinitrotolidin I. u. II. bezeichnet. Zum Unterschied von den Dinitrobenzidinen geben beide mit Benzil dasselbe Dichinoxalin, auch läßt sich II. durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Eg. in I. verwandeln, während die Umkehrung nicht ausgeführt werden konnte. Die Nitrierung von

Diphthalyltolidin ergibt *m*-Dinitroderivate, von denen der Theorie gemäß vier Isomere erhalten wurden, denen aber die vier möglichen Konstitutionsformeln nicht zugeordnet werden konnten.

Experimentelles. Mit roter, rauchender HNO_3 nitrirtes Diacetyltolidin wird mit H_2SO_4 bei 100° hydrolysiert; dem mit W. gefällten Gemisch entzieht Bzl. die neue Verb. II., Xylol die Verb. I. von GERBER; die weitere Reinigung erfolgt über die Diacetylderivate. — *o*-Dinitrotolidin I., rubinrote Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 270° ; das daraus gewonnene Tetramin liefert das *Dichinoxalin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$, gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 295° . — *o*-Dinitrodiacetyltolidin I., $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, aus der Base und Eg., hellorange Krystalle, schm. nicht bis 330° , fast unl. in sd. Eg. — *o*-Dinitrotetraacetyltolidin I., $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_4$, aus der Base u. Acetanhydrid, farblos, F. 243° . — *o*-Dinitrotolidin II., $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, gelblichrote Nadeln aus Bzl., F. 202 – 203° , ll. in A.; wird durch Kochen mit Eg. und Acetanhydrid in Base I. verwandelt; liefert dasselbe Dichinoxalin wie Base I. — *o*-Dinitrodiacetyltolidin II., $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, farblos, schmilzt nicht bei 325° . — Als Nebenprodukt der Nitrierung wurde *Mononitrotolidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, kanariengelbe Krystalle aus A., F. 235 – 240° , swl. in Bzl., erhalten.

Beim Nitrieren von Diphthalyltolidin mit 7 Tln. roter, rauchender HNO_3 bei 0 – 10° , Hydrolysieren des Prod. mit 10 Tln. H_2SO_4 bei 100° in 20 Minuten und Eingießen der Sulfate in W. scheiden sich zwei Sulfate ab, deren Basen als Acetylderivate durch fraktionierte Krystallisation und Fällung aus Eg. durch W. getrennt werden, während die Basen zweier gel. Sulfate durch fraktionierte Fällung mit NH_3 isoliert werden. — *m*-Dinitrotolidin I., scharlachrote Krystalle aus Bzl., F. 217° (GERBER); die *m*-Stellung der NO_2 -Gruppen ist von TAUBER u. LOEWENHERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1033) durch Umwandlung in Diaminodimethylcarbazol nachgewiesen worden. — *Monoacetylderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, farblose Nadeln, F. 280° , fast unl. — *Diacetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, F. 276° , swl. in Eg. — *m*-Dinitrotolidin II., $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, rote Pyramiden aus Cymol, F. 205 – 206° , wl. in Bzl.; liefert nach der Reduktion zum Tetramin ein *Diaminodimethylcarbazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8$, F. 193° . — *Diacetylderivat* der Base II., $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, gelb, F. 258° , sil. in Eg., A. — *m*-Dinitrotolidin III., $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, braunrote Nadeln aus Cymol, F. 263° . — *m*-Dinitrotolidin IV., $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, hellgelbe Prismen aus A., zers. sich bei 284° , ohne vollständig zu schm., kann in ein *Diaminodimethylcarbazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_8$, gelbliche Nadeln aus Xylol + PAe., F. 241° , verwandelt werden. — *Diacetylderivat* der Base IV., $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, braune Prismen aus Eg., F. 288 – 290° . — Neben den vier Dinitroderivaten entsteht eine kleine Menge eines *Mononitrotolidins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 133 – 135° (Zers.). — *Nitrodiacetyltolidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_3$, gelbliche Krystalle aus A., F. 218 – 220° (Zers.). — *Nitrotetraacetyltolidin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_3$, gelb, F. 285 – 286° . (Journ. Chem. Soc. London 105. 1442–51. Juni. Brondesbury Park 24. Aylestone Avenue.)

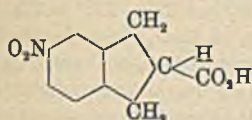
FRANZ.

Hamilton Mc Combie und John Wilfrid Parkes, *Die Reaktion zwischen Benzoin und den Chloriden zweibasischer Säuren*. Obwohl Benzoin in einigen Fällen als zweiwertiger, ungesättigter A. reagiert, gelang es nicht, bei der Einw. von Chloriden zweibasischer SS. zu cyclischen Estern zu gelangen, da selbst bei überschüssigem Benzoin nur Prodd. aus 2 Mol. Benzoin und 1 Mol. Chlorid erhalten wurden. — α -Keto- β -carbäthoxyoxy- α,β -diphenyläthan, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 5 g Benzoin und 3 g Chlorameisensäureester in 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade, Krystalle aus A., F. 84° ; alkoh. KOH hydrolysiert zu Benzoin. — *Kohlensäuredidesylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{CO}_2[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$, aus 5 g Benzoin in 25 cem Pyridin und 20% ig. COCl_2 in Toluol, farbloses Pulver aus A., F. 165° , wl. in A., fast unl. in anderen organischen Fl. — Aus Benzoin in

Pyridin u. Oxalylchlorid entstehen zwei isomere *Verbb.* $C_{30}H_{12}O_6$ (Oxalsäurediester), die mittels A. getrennt werden können; die in A. etwas l. ist ein farbloses Krystallpulver aus A., F. 208°, zl. in Xylol, wl. in Chlorbenzol, 1 g löst sich in 500 ccm h. A., unl. in anderen Fl., die in A. unl. ist ein farbloses Krystallpulver aus Toluol, F. 250°, wl. in Xylol, Chlorbenzol, swl. in Toluol, unl. in anderen organischen Fl.; beide werden in sd. Pyridin hydrolysiert und lassen sich nicht ineinander umwandeln. — *Phthalsäurediester*, $C_{28}H_{20}O_6$, aus Benzoin u. Phthalylchlorid auf dem Wasserbade in 3 Stdn., farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 140°. — *Camphersäurediester*, $C_{28}H_{20}O_6$, aus Benzoin u. Camphersäurechlorid auf dem Wasserbade in 5 Stdn., farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 97°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1687—91. Juni. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Abt.)

FRANZ.

William Hobson Mills, Horace Victor Parker und Robert William Prowse, *Die Spaltung der 5-Nitrohydrinden-2-carbonsäure*. Die 5-Nitrohydrinden-2-carbonsäure (nebensteh. Formel) ist dadurch ausgezeichnet, daß ihre molekulare Asymmetrie nur durch eine Substitution des Benzolkernes verursacht wird. —



5-Nitrohydrinden-2,2-dicarbonsäure, $C_{11}H_8O_6N$ = $O_2N \cdot C_6H_5 <(CH_2)_2 > C(CO_2H)_2$, aus 5 g Hydrinden-carbonsäure u. 15 ccm HNO_3 (D. 1,5) bei 0—2°, blaßgelbe Nadeln aus W., F. 166—167°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., Chlf.; $KMnO_4$ oxydiert

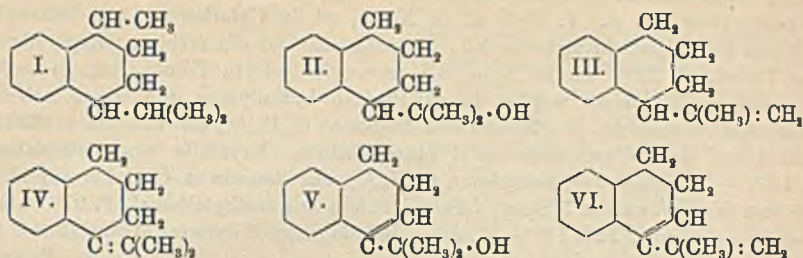
zu 4-Nitrophthalsäure. — *d,l-5-Nitrohydrinden-2-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_6N$, aus 5 g 5-Nitrohydrinden-2,2-dicarbonsäure in 50 ccm Anisol bei 1½-stünd. Erhitzen bis fast zum Sieden, farblose Nadeln aus W., F. 122,5°, ll. in A., Aceton, Ä., zwl. in Bzl.; bei der Krystallisation des Chininsalzes aus wss. A. erhält man das saure *Chininsalz der l-Säure*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2C_{10}H_8O_6N$, F. 104—107°, $[\alpha]_D^{20} = -102,1^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -121,9^\circ$ (c = 0,24 in W.). — *l-5-Nitrohydrinden-2-carbonsäure*, Krystalle aus W., F. 116°, $[\alpha]_D^{17} = -29,0^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{17} = -36,5^\circ$ (c = 1,752 in W.); *d-Säure*, Krystalle aus Toluol, F. 116°, $[\alpha]_D^{20} = +29,6^\circ$ (c = 0,405 in W.). Die Schmelzpunktskurve der Gemische der d- und l-Säure hat bei gleichen Teilen ein Maximum bei 122° und zwei eutektische Punkte bei 107,5° und je 11,7% eines der Isomeren. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1537—42. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Francis William Kay und Allan Morton, *Versuche über die Synthese von Benzoterpenen*. Teil I. *Derivate des Benzonor-p-menthans*. Nennt man die noch unbekanntes Verb. I. Benzo-p-menthan, so kann man das Prod. aus Tetrahydro- α -naphthoesäureester und CH_3MgJ Benzonor-p-menthan-10-ol (II.) nennen; letzteres liefert bei der Abspaltung von V. sehr wahrscheinlich Benzo- $\Delta^{10(11)}$ -nor-p-menthen (III.), das teilweise in Benzo- $\Delta^{10(4)}$ -nor-p-menthen (IV.) umgelagert werden kann. Aus Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäureester und CH_3MgJ enthält man Benzo- Δ^3 -nor-p-menthen-10-ol (V.) und hieraus Benzo- $\Delta^{8,10(11)}$ -nor-p-menthadien (VI.), das nur 2 Br oder 2 H addiert, wobei im letzteren Falle IV. entstehen muß.

Experimentelles. α -Naphthoesäure, aus 50 g α -Naphthonitril beim Erhitzen mit 100 ccm Eg., 100 ccm konz. H_2SO_4 u. 100 ccm W. auf 120° in 1½ Stdn., Krystalle aus PAe., F. 160°. — *Tetrahydro- α -naphthoesäure*, aus 17 g α -Naphthoesäure in 500 ccm sd. A. und 56 g Na. — *Tetrahydro- α -naphthoesäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_2$, aus 18 g Säure, 110 ccm A. und 20 ccm H_2SO_4 bei 3-stdg. Kochen nach längerem Stehen, Kp.₇₄₇ 279°. — α -Bromtetrahydro- α -naphthoesäureäthylester, $C_{15}H_{15}O_2Br$, gelbliches Öl, Kp.₂₀ 208° (erhebliche Zers.), erhält man, wenn man 18 g Tetrahydro- α -naphthoesäure mit 25 g PCl_5 ½ Stde. erwärmt, unter Kühlung allmählich 6 ccm Brom hinzufügt u. das Prod. in 120 ccm A. gießt; beim Eingießen von 28 g Ester

in 56 g auf 180° erhitztes Diäthylanilin u. 1-stdg. Erhitzen erhält man Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäureäthylester, Kp.₇₆₆ 300–310°.

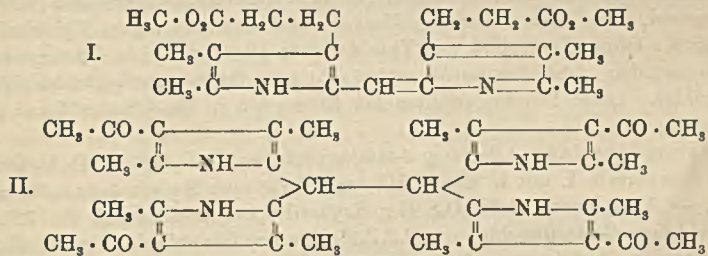


Benzonor-p-menthan-10-ol, $C_{18}H_{18}O$ (II.), aus 40 g Tetrahydro- α -naphthoesäure-äthylester in 200 cem Ä. u. CH_3MgJ (5 g Mg, 30 g CH_3J) in 100 cem Ä. in 24 Stdn.; man zers. mit W. und verd. HCl und kocht 3 Stdn. mit 2 Mol. methylalkoh. KOH; zühes Öl, Kp.₃₀ 166°, mit Dampf flüchtig. — *Benzo- $\Delta^{10(11)}$ -nor-p-menthen*, $C_{18}H_{18}$ (III.), aus 20 g *Benzonor-p-menthan-10-ol* und 40 g $K_2S_2O_7$ bei 220–230° in 2 Stdn., Öl, Kp.₇₄₅ 259–261°; bildet keine Nitroverb.; gegen $KMnO_4$ sehr beständig; addiert 2 Br; wird bei 8-stdg. Erhitzen mit 5%_{ig}. Natriumäthylatlag. auf 140 bis 150° zu wenigstens 75% in *Benzo- $\Delta^{10(4)}$ -nor-p-menthen* (IV.) umgewandelt (s. unten). — *Benzo- Δ^8 -nor-p-menthen-10-ol*, $C_{18}H_{18}O$ (V.), aus 20 g Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure-äthylester und CH_3MgJ (2,4 g Mg, 15 g CH_3J) in Ä. bei 24-stdg. Stehen, Zers. mit W. u. HCl und 2-stdg. Kochen mit 6 g KOH in Methylalkohol, Blättchen aus Lg., F. 101–102°, Kp.₄₈ 180° (Zers.), ll. in Chlf., Ä., Bzl., A., addiert 2 Br; liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit 2 Tln $K_2S_2O_7$ auf 225° *Benzo- $\Delta^{3,10(11)}$ -nor-p-menthadien*, $C_{18}H_{14}$ (VI.), farbloses Öl, Kp.₇₈₀ 255–256°, addiert 2 Br und liefert beim Auftropfen einer Lsg. von 5 g in 80 cem A. auf 7 g auf 130° erhitztes Na *Benzo- $\Delta^{10(4)}$ -nor-p-menthen*, $C_{18}H_{16}$ (IV.), Öl, Kp.₇₄₄ 245–247°, verharzt, addiert 2 Br. — α -Naphthylidimethylcarbinol, $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, aus α -Naphthoesäureäthylester u. CH_3MgJ bei längerem Stehen, Zers. mit W. und verd. S. und $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit methylalkoh. KOH, Nadeln aus A., F. 86°, ll. in Bzl., Ä., Eg.; Benzoylderivat, Krystalle aus A., F. 100,5°. — α -Isopropenyl-naphthalin, $C_{13}H_{12} = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3) : CH_2$, aus α -Naphthylidimethylcarbinol bei 1-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. $KHSO_4$, Fl., Kp.₇₈₀ 256 bis 257°, addiert 2 Br; Pikrat, Blättchen aus A., F. 141°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1565–83. Juni. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

Joseph Knox und Helen Reid Innes, *Verbindungen des Phenanthrenchinons mit Metallsalzen*. Die Verb. des Phenanthrenchinons mit den Halogeniden des Zn, Cd und Hg (vgl. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2568; C. 1908. II. 865) zerfallen in Ggw. von W. unter B. eines Gleichgewichtszustandes mit den Komponenten. Aus den durch Annäherungsverss. ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen der Metallhalogenide ergibt sich, daß die Beständigkeit der Verb. mit dem At.-Gew. der Metalle und für jedes Metall mit dem At.-Gew. des Halogens zunimmt. Die Mercuriverb. sind so beständig, daß bei 25° Gleichgewichtsbest. nicht möglich sind. — *Phenanthrenchinonzinkbromid*, $C_{14}H_8O_2, ZnBr_2$, aus den Komponenten in Eg., dunkelrotbraune Krystalle aus Eg., wird durch W. leicht zers. — *Phenanthrenchinonzinkjodid*, $(C_{14}H_8O_2)_2, ZnJ_2$. — *Phenanthrenchinoncadmiumchlorid*, $C_{14}H_8O_2, CdCl_2$, aus den Komponenten in absol. A., zers. sich beim Waschen mit A. — *Phenanthrenchinoncadmiumbromid*, $C_{14}H_8O_2, CdBr_2$. — *Phenanthrenchinoncadmiumjodid*, $C_{14}H_8O_2, CdJ_2$. — *Phenanthrenchinonmercuribromid*, $(C_{14}H_8O_2)_2, HgBr_2$, aus den Komponenten in Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1451–56. Juni. Aberdeen. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

R. du Bois-Reymond, *Über die Wärmentwicklung bei der Bindung von Sauerstoff an Hämoglobin*. Die Verss. wurden an defibriniertem und filtriertem Pferdeblut angestellt. Für die Wärme, die bei Bindung von 1,34 cem Blut an O entsteht, wurden im Mittel 1,36 Cal. und als Maximalwert 1,7 Cal. gefunden. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1914. 237—50. 15/7. Berlin.)
HENLE.

Hans Fischer und **K. Eismayer**, *Experimentelle Studien über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs*. III. (2. Mitteilung, s. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 255; C. 1913. II. 1873.) WILLSTÄTTER u. M. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 424; C. 1913. II. 1979) diskutieren für die vier Pyrrolkerne in dem Blut- und Gallenfarbstoff eine Bindung $>C=C<$. Derartige Verbb. sind bei der Kondensation von Glyoxal mit Hämopyrrol und Phonopyrrolcarbonsäure zu erwarten. Letztere gibt keine günstigen Resultate. Glatt reagiert dagegen der Phonopyrrolcarbonsäuremethylester; das Reaktionsprod. ist aber nicht das erwartete Tetrapyrrolylthanderivat, sondern ein bimolekularer Pyrrolfarbstoff (I), der sich zu der entsprechenden, von PILOTY, STOCK und DORMANN bereits beschriebenen S. verseifen läßt. In analoger Weise reagiert Glyoxal mit Hämopyrrol unter B. des von PILOTY, STOCK und DORMANN beschriebenen *Bis-4-äthyl-2,3-dimethylpyrrylmethen*. Abweichend von den obigen Pyrrolverbb. kondensiert sich das 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mit Glyoxal in Ggw. von HCl zu dem salzsauren Salz des *Tetra-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrylthans* (II).

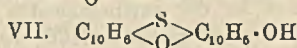
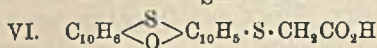
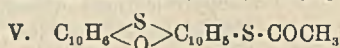
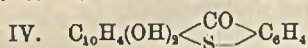


Bis-4-äthyl-2,3-dimethylpyrrylmethen, $C_{17}H_{14}N_2$. Aus Hämopyrrol und Formaldehyd oder Glyoxal in sd. absol. A. in Gegenwart von konz. HCl; F. 108°. — $C_{17}H_{14}N_2, HCl$. Rote, grünschillernde Krystalle aus Chlf.-PAe. — *Pikrat*, $C_{23}H_{27}O_7N_5$. Nadeln aus Chlf.-PAe.; färbt sich bei 150° dunkel, schm. bei 186° (Zers.). — *Bisdimethylpyrrylpropionsäuremethylestermethen* (I). Aus Phonopyrrolcarbonsäuremethylester mittels Formaldehyd und konz. HCl in absol. A. oder mittels Glyoxal in absol. A. ohne Zusatz von HCl. Braungelbe Krystalle mit grünlichschillerndem Oberflächenglanz aus verd. A.; F. 110—112°. Gibt bei der Verseifung mit Na-Methylat das *Bisdimethylpyrrylpropionsäuremethen*, das durch Natriumamalgam in W. zur Phonopyrrolcarbonsäure reduziert wird. Die gleiche S. entsteht bei der Reduktion des salzsauren Mylesters in Eg. mittels HJ und Jodphosphonium bei 50°. Bei der Oxydation des Esters in 50%ig. H_2SO_4 mittels Bleisuperoxyd wird Hämatisäure erhalten. — $C_{21}H_{28}O_4N_2, HCl$. Metallisch schimmernde Stäbchen mit grünroten Reflexen; ll. in Chlf. — *Salzsaures Tetra-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrylthans*, $C_{24}H_{34}O_4N_4, HCl$ (II). Aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol und Glyoxal in A. in Ggw. von konz. HCl. Farblose Prismen, färbt sich bei 210° dunkel, zers. sich bei 225°, ohne eine scharfen F. zu zeigen, wl. in Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2019—27. 27/6. [30/5.] München. Physiol. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

Brojendranath Ghosh und **Samuel Smiles**, *Die Reaktion von Naphthasulfoniumchinon mit Substanzen, welche die Thiolgruppe enthalten*. (Vgl. SMILES, Journ.

Chem. Soc. London 103. 351. 901; C. 1913. II. 779.) β -Naphthochinon und Thiol-derivate verschiedener Typen wirken in geeigneten Lösungsmitteln aufeinander, wobei sich die Thiolgruppe mit dem Naphthalinkern vereinigt, während die chinoid-Gruppe zur Dihydroxyverb. reduziert wird. Mit Thiolessigsäure wird das Dioxyacetylthiolderivat (I.) erhalten; bei der Hydrolyse spaltet dieses Mercaptan, u. bei weiterer Behandlung mit γ -Naphthochinon wird das Tetraoxysulfid (II.) gebildet. Wird das Acetylthiolderivat (I.) mit Alkalihydroxyd behandelt, so bildet sich 4-Oxy- β -naphthochinon, woraus folgt, daß die Thiogruppe in diesen Substanzen die α -Stellung im hydroxylierten Teil des Naphthalinkerns besetzt. Mit o-Thiolbenzoesäure wird das entsprechende o-Carboxythiophenylderivat (III.) erhalten, welches sich leicht in das Acetylderivat des *Dioxy-naphthathiozanthons* (IV.) überführen läßt. — Die Rk. dieser Thiolderivate mit α -Naphthochinon verläuft ähnlich.

I. $C_{10}H_8(OH)_2 \cdot S \cdot COCH_3$ II. $C_{10}H_8(OH)_2 \cdot S \cdot C_{10}H_8(OH)_2$ III. $C_{10}H_6(OH)_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$



β -Naphthasulfoniumchinon ist weniger aktiv als β -Naphthochinon; es reagiert nicht wie letzteres mit Thiolessigsäure und Thiolbenzoesäure. Mit ersterer wird eine Additionsverb. aus 2 Mol. Chinon und 1 Mol. S. gebildet. *Thiolderivate des Naphthoxthins* werden aber erhalten, wenn Naphthasulfoniumchinon mit Essigsäureanhydrid, einer Spur Camphersulfosäure und überschüssigem Thiolderivat erwärmt wird. Ohne Überschuß des Thiolderivats bildet sich nur Acetoxynaphthoxthin. So wurden *Acetylthiolnaphthoxthin* (V.) und *Carboxymethylthiolnaphthoxthin* (VI.) gebildet. Diese Deriv. erleiden bei Einw. von h. Na-Äthylat keine isomere Umwandlung.

Experimentelles. *1,2-Dioxy-4-thiolnaphthalin*, $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_8(OH)_2 \cdot SH$; aus der Acetylverb. I. mit h. konz. HCl im CO_2 -Strom; Nadeln (aus h. W.); F. 126 bis 127°. — Acetylverb., $C_{11}H_{10}O_2S$ (I.); Krystalle (aus Essigsäure); F. 172°; liefert mit Alkali 4-Oxy- β -naphthochinon. — *1,2,1',2'-Tetraoxydinaphthyl-4-disulfid*, $C_{20}H_{14}O_4S$ (II.); hellbraune Nadeln (aus Essigsäure); F. 202—203°. — *1,2-Dioxy-4-o-carboxyphenylthiolnaphthalin*, $C_{17}H_{10}O_4S$ (III.); entsteht in Eg.-Lsg.; Prismen (aus A.); F. 205 bis 206°; wird durch $FeCl_3$ oxydiert zu *4-o-Carboxyphenylthiol- β -naphthochinon*, $C_{17}H_{10}O_4S$; rote Nadeln; F. 210°. — *1,2-Diacetoxynaphthathiozanthon*, $C_{21}H_{14}O_6S$ (IV.); aus Verb. III. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 226°. — Aus o-Thiolbenzoesäure u. α -Naphthochinon bildet sich *1,4-Dioxy-2-o-carboxyphenylthiolnaphthalin*, $C_{17}H_{12}O_4S$; hellbraune Nadeln; F. 212—213°; liefert mit h. Essigsäureanhydrid *1,4-Diacetoxynaphthathiozanthon*, $C_{21}H_{14}O_6S$; hellgelbe Nadeln; F. 229°. — *Verb. von Naphthasulfoniumchinon und Thiolessigsäure*, $2C_{10}H_8O_2S \cdot C_2H_4OS$; gelbe Prismen (aus Essigsäure); F. 168—169°; zerfällt in Pyridinlsg. — *Acetylthiolnaphthoxthin*, $C_{22}H_{12}O_2S_2$ (V.); Krystalle (aus h. Eg.); F. 173 bis 174°; liefert mit Na-Äthylat unreines *Thiolnaphthoxthin*, $C_{20}H_{12}OS_2$; gelbes Pulver (aus Tetrachloräthan + Ä.); F. 223—228°. — *Carboxymethylthiolnaphthoxthin*, $C_{22}H_{14}O_3S$ (VI.); mit Thiolessigsäure u. Essigsäureanhydrid dargestellt; hellgelbe Nadeln (aus h. Essigsäure); F. 206°. — *Oxynaphthoxthin*, $C_{20}H_{12}O_2S$ (VII.); aus der Acetoxyverb. mit Na-Äthylat; Prismen (aus h. Essigsäure); F. 237°; Na-Salz; wl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1396—1402. Mai. Univ. College. London.)

BLOCH.

P. Friedländer und F. Risse, *Über indigoähnliche Farbstoffe*. Bei der Einw. von Isatinchlorid auf α -Naphthol bildet sich neben dem Naphthalinindolindigo ein isomerer Farbstoff (vgl. BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, Monatshefte f. Chemie 29. 359;

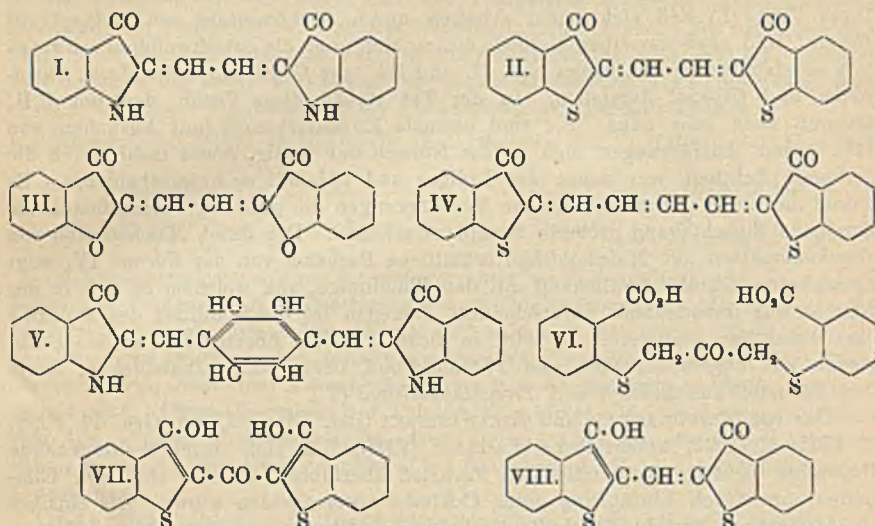
C. 1908. II. 516). Beide unterscheiden sich nur durch die Länge der Kette konjugierter Doppelbindungen, $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}\cdot$, resp. $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}\cdot$, ohne in den typischen Eigenschaften wesentlich zu differieren. Danach und nach analogen Erscheinungen auf anderen Gebieten der Farbstoffchemie war es nicht unwahrscheinlich, daß auch ein Farbstoff, der sich vom Indigblau durch die Einschlebung von $:\text{CH}\cdot\text{CH}:$ zwischen die beiden symmetrischen Hälften des Moleküls ableitet, noch die typischen Farbstoffeigenschaften der Muttersubstanz besitzen würde. Diese Verb. (I.) ließ sich leicht erhalten durch *Kondensation von Indoxyl mit Glyoxal*, und nach derselben Methode ließen sich auch die entschwefelten schwefel- und sauerstoffhaltigen Analoga (vgl. II. und III.) aus *Oxythionaphthen, bezw. Cumaranon und Glyoxal* darstellen. In der Tat stehen diese Verbb. den um C_2H_2 ärmeren noch sehr nahe. Sie sind normale Küpenfarbstoffe (mit Ausnahme von III.), deren Ausfärbungen sich in der Nuance nur wenig, etwas mehr durch die geringere Echtheit von denen des Indigos und Thioindigos unterscheiden. — Es wurde nun auch untersucht, welche Veränderungen die gleichen Farbstoffmoleküle durch die Einschlebung größerer Komplexe erleiden. Der durch *Kondensation von Oxythionaphthen mit Maleinaldehyd* erhältliche Farbstoff von der Formel IV. zeigt ebenfalls noch große Ähnlichkeit mit dem Thioindigo, von welchem er sich in der Nuance nur unbedeutend unterscheidet. Dagegen ist die Stabilität des Moleküls eine wesentlich geringere. Er wird in dieser Hinsicht übertroffen von den Farbstoffen aus *Oxythionaphthen und Phthalaldehyd*, bezw. Terephthalaldehyd, sowie dem Farbstoff aus *Indoxyl und Terephthalaldehyd* (V.).

Der von FRIEDLÄNDER und KIELBASINSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3098; C. 1911. II. 1932) beschriebene Farbstoff (VIII.) ließ sich durch weitergehende Oxydation nicht in einen indigoiden Farbstoff überführen, welcher sich vom Thioindigo nur durch Einführung eines C-Atoms unterscheiden würde. Als einziges Oxydationsprod. wurde Thioindigo erhalten, welcher seine Entstehung offenbar einer intermediären Spaltung des Moleküls verdankt.

Durch die Einschlebung immer längerer Ketten konjugierter Doppelbindungen tritt nicht, wie erwartet, eine Farbvertiefung ein, sondern im Gegenteil wird die Nuance nach Gelb verschoben, wie die von FORMÁNEK aufgenommenen Absorptionsspektren der Farbstoffe in Xylollsg. erweisen. Eine Beziehung zwischen der Lage der Absorptionsstreifen und der Konstitution ist nicht sicher zu erkennen. — Sämtliche symmetrisch gebauten Farbstoffe dieser Gruppe (mit Ausnahme der Cumaranderivate, welche weitergehend zers. werden) geben mit alkal. Reduktionsmitteln Küpen, aus denen sich in normaler Weise färben läßt. Für die Formulierung der alkalilöslichen Reduktionsprodd. ist wohl wie beim Übergang von Indigblau in Indigweiß eine Verschiebung der konjugierten Doppelbindungen wahrscheinlich. Abweichend vom Indigweiß und Thioindigoweiß sind sie in alkal. Lsg. intensiv und leuchtend orangegelb bis orangefarbig gefärbt, ähnlich dem analog konstituierten Dioxydithionaphthenketon (VII.). (Die Gruppe $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$ übt also hier eine ähnliche farbverstärkende Wrkg. aus wie $\cdot\text{CO}\cdot$). Die Farbstoffe aus Oxythionaphthen, Indoxyl und aromatischen o- und p-Dialdehyden werden von Hydro-sulfit und NaOH nur in feiner Verteilung und erheblich langsamer als Indigo angegriffen. Sie geben fast farblose Küpen, welche sich beim Aufgießen auf Papier zunächst blau und dann erst unter Regenerierung der ursprünglichen Farbstoffe orangefarbig färben. Vielleicht tritt hierbei intermediär eine chinoide Reduktionsstufe auf.

Indoxyl; zur Reindarst. trägt man eine grobgepulverte Indoxylschmelze von ca. 22–25% Indoxyl in die sechsfache Menge 25%iger Essigsäure ein, ohne zu kühlen, filtriert die h. Lsg., kühlt in Eis und wäscht mit W. und sehr verd. HCl aus; schwach grünlichgelb gefärbte Kryställchen, die in Berührung mit Luft

monatelang unverändert haltbar sind. *Farbstoff aus Indoxyl u. Glyoxal*, $C_{18}H_{12}O_2N_2$ (I.); entsteht in alkoh. Lsg. von Indoxyl und wss.-alkoh. Lsg. von Glyoxalbisulfid, aus welcher durch Kochen mit HCl die schweflige S. vorher entfernt war; quadratische, metallglänzende Kryställchen aus sd. Nitrobenzol oder Benzoesäureäthylester; schm. bei hoher Temp. und sublimiert unter Zers. in purpurroten Dämpfen; wl. in sd. Xylol mit rotvioletter, in sd. Eg. und A. mit blauvioletter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 olivgrün; aus der orange gelben Küpe werden Textilfasern blauviolett



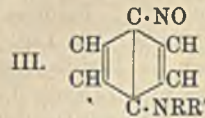
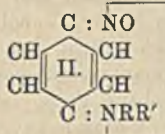
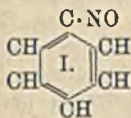
gefärbt; ist gegen Halogen sehr empfindlich; die Lsg. in Nitrobenzol wird durch Bromdämpfe entfärbt. — *Farbstoff aus Oxythionaphthen und Glyoxal*, $C_{18}H_{10}O_2S_2$ (II.); beim Erwärmen der in Eg. gel. Komponenten mit wenig HCl; rote Nadelchen (aus Solventnaphtha); wl. mit orangeroter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 blauviolett; die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. — *Farbstoff aus Cumaranon und Glyoxal*, $C_{18}H_{10}O_4$ (III.); entsteht beim Erwärmen der essigsäuren Lsg. der Komponenten mit wenig HCl; zll. Nadelchen; zers. sich von

ca. 120° an, ohne zu schm. — *Farbstoff aus Oxythionaphthen und Maleinaldehyd*, $C_{20}H_{12}O_4S_2$ (IV.); entsteht durch Erwärmen von Äthylendialdehydacetat mit Oxythionaphthen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig konz. HCl; haarfeine, rotbraune Nadelchen (aus h. Xylol); ll. in siedendem Nitrobenzol mit gelbstichig carminroter Farbe; die Lsg. wird durch Bromdämpfe gelborange; mit verdünnter Lauge entfärbt sie sich; konzentrierte H_2SO_4 löst mit braunolivgrüner Farbe. — *Farbstoff aus Indoxyl und Terephthalaldehyd*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$ (V.); aus den Komponenten in alkoh. oder essigsäurer Lsg. mit wenig HCl; dunkelbraunrote, wl. Nadelchen (aus Nitrobenz.); l. in H_2SO_4 mit olivbrauner Farbe. — *Farbstoff aus Indoxyl und o-Phthalaldehyd*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$; feine, braunrote Nadeln (aus h. Xylol); leichter l. als die Terephthalverb. — *Farbstoff aus Oxythionaphthen und Terephthalaldehyd*, $C_{24}H_{14}O_2S_2$; orangerote Nadeln (aus Solventnaphtha); schm. bei ca. 220° unter Zers.; leichter l. als der entsprechende Indoxylfarbstoff, l. in H_2SO_4 gelbstichig oliv. — *Farbstoff aus Cumaranon und Terephthalaldehyd*, $C_{24}H_{14}O_4$; citronengelbe, zll. Nadelchen (aus Xylol); l. in H_2SO_4 , gelbstichig, rosarot.

Acetylbiethiosalicylsäure, $C_{17}H_{14}O_8S_2$ (VI.); aus der mit überschüssigen Soda-lsg. versetzten alkal. Thiosalicylsäurelsg. u. weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. nach ERLÉNACH (LIEBIGS Ann. 269. 325) dargestelltem Dichloraceton in der Wärme; fast farblose Nadeln (aus sd. A.); F. 217,5° unter Bräunung; wl. in A. u. Eg.; fast unl. in W. u. KW-stoffen. — Äthylester, $C_{21}H_{22}O_8S_2$; Nadelchen (aus h. Lg.); F. 102°; ll. in A., Ä. und Bzl. — 3,3'-Dioxy-2,2'-dithionaphthenketon, $C_{17}H_{10}O_8S_2$ (VII.); aus Acetylbiethiosalicylsäure mit h. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat oder aus dem Äthylester, wenn man mit Na und A. erhitzt und den Rückstand nach Abdest. des A. auf 120–130° erwärmt; citronengelbe, wl. Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 229°; l. in NaOH mit orangeroter Farbe; konz. H_2SO_4 l. rotorange; liefert mit Ferricyan-kalium Thioindigo. — Na-Salz; ziegelrot; wl. in absol. A. — Diacetylverbindung, $C_{21}H_{14}O_8S_2$; fast farblose Nadeln (aus A. oder Bzl.); F. 182°; wird durch Zinkstaub und W. in eine orangegefärbte Diacetylverb. übergeführt, die beim Erwärmen mit verd. NaOH und etwas A. mit blauvioletter Farbe in Lsg. geht; auf Zusatz von mehr NaOH scheiden sich messinggelb schimmernde Kryställchen aus; SS. füllen aus der h. wss. Lsg. das *Kondensationsprod. aus 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd und 3-Oxythionaphthen* (VIII.) von FRIEDLÄNDER u. KIELBASINSKI aus; dieses entsteht auch, wenn man eine alkoh. Lsg. von Oxythionaphthen mit überschüssiger 10%ig. NaOH unter Zusatz von etwas Chlf. erwärmt. Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus einer alkoh. Lsg. von Indoxyl eine intensiv grünstichigblaue Lsg., aus welcher durch SS. das violette *Kondensationsprod.* IX. abgeschieden wird; dieses wird auch erhalten, wenn äquivalente Mengen Indoxyl u. Oxythionaphthaldehyd in verd. A. in der Hitze mit etwas HCl versetzt werden; braunrote Nadelchen; zll. in A. mit rotvioletter Farbe; l. in NaOH mit violettblauer Farbe. — Na-Salz; cantharidengrün schimmernde Nadelchen; zers. sich beim Kochen der Lsg. an der Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1919–29. 13/6. [18/5.] Org.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Darmstadt.)

BLOCH.

André Meyer, *Bemerkungen zu den sich vom Phenylisoxazolone ableitenden Azomethinen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 992; C. 1914. I. 35.) Während die Kondensation des Phenylisoxazolons mit den aromatischen p-Nitrosaminen sehr leicht und rasch verläuft (B. von Azomethinen), versagt sie beim Nitrosobenzol gänzlich. Aus dieser Tatsache und den Beobachtungen von STAUDINGER und JELAGIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 368; C. 1911. I. 734) folgert Vf., daß den p-Nitrosoarylaminen eine chinonartige (II. oder III.), also eine von derjenigen des Nitrosobenzols (I.) verschiedene Struktur zukommt. — Die Darst. von Rubazon-



säuren, bei welchen beide heterocyclische Ringe der Gruppe der Isoxazole angehören, gelang nicht. Der Weg, das Phenylisoxazolone mit den Nitrosoisoxazolonen zu kondensieren, war ungangbar, weil es unmöglich war, Nitrosoisoxazole zu erhalten. Ebenso gelang es nicht, Aminophenylisoxazolone, welches möglicherweise durch gelinde Oxydation eine Rubazonsäure hätte liefern können, in nennenswerter Menge zu erhalten. So entsteht bei der Reduktion des Isonitrosophenylisoxazolons mit Sn und HCl in verd. alkoh. Lsg. Benzylamin; $(C_7H_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelbe Blättchen aus 60%ig. A., F. 197–198° unter Zers. Zn + Essigsäure führt in der Hauptsache zu Benzonitril und Benzylamin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 609 bis 613. 5/7.)

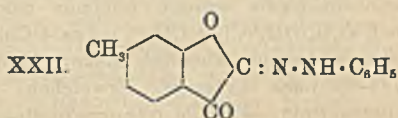
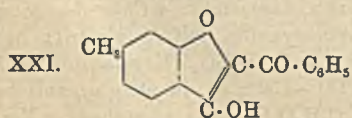
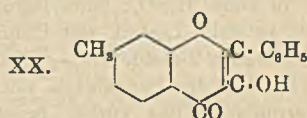
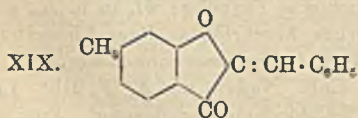
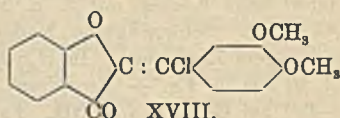
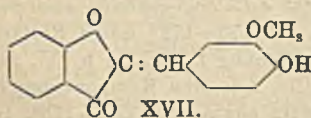
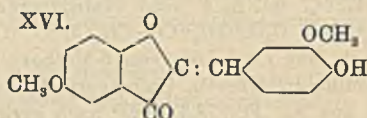
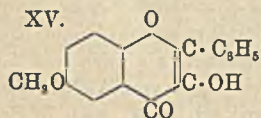
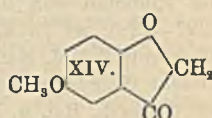
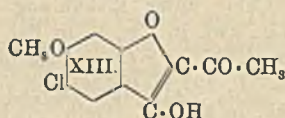
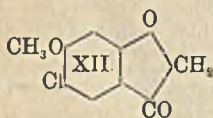
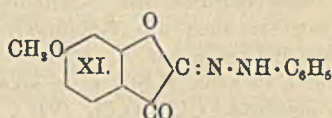
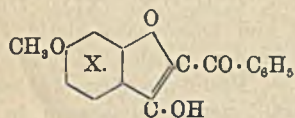
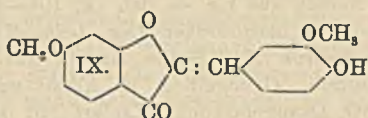
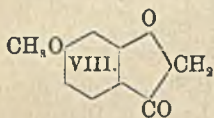
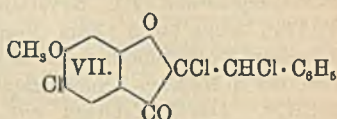
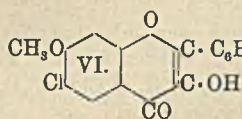
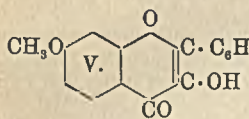
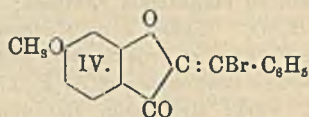
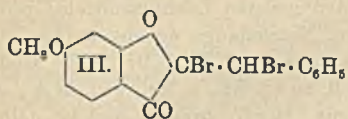
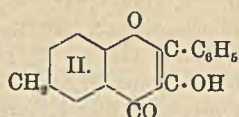
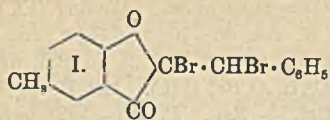
DÜSTERBEHN.

K. v. Anwers und P. Pohl, *Über die Umwandlung von Benzalcumaranon in Flavonole*. Die Vff. haben geprüft, ob die von AUWERS und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4233; C. 1909. I. 184) aufgefundene Umwandlung des Dibromids des Benzal-[4-methylcumaranon-2] (I.) durch Alkali in 2-Methylflavonol (II.) allgemein als Flavonolsynthese benutzbar ist. Es zeigte sich, daß dies bis zu einem gewissen Grade der Fall ist, daß aber ihre Anwendung gerade zur Gewinnung der in der Natur vorkommenden Vertreter der Flavonolgruppe voraussichtlich nicht möglich ist. Dagegen konnte der Reaktionsverlauf der genannten Umwandlung in einer von der früheren Auffassung abweichenden Weise aufgeklärt werden. Bei der Darst. des für die Verss. zur Fisetinsynthese gebrauchten 5-Methoxycumaranon-2 ergab sich, daß dasselbe nicht, wie BLOM und TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3589; C. 1905. II. 1732; die Verbindung ist dort als 3-Methoxycumaranon bezeichnet) annahmen, aus dem Dimethyläther, sondern aus dem in ihrem Präparat enthaltenen Monomethyläther des α -Bromresacetophenons entsteht. Die Synthese des Fisetins scheiterte an der Unbeständigkeit des Dibromids der betreffenden Dioxybenzalverb. Ebenso verhielt sich das Dibromid des betreffenden Dimethoxybenzalderivats, und die entsprechenden Dichloride konnten nicht rein erhalten werden. Aus dem Dibromid des Benzal-5-methoxycumaranon-2 (III.) wurden mit NaOH nebeneinander das betreffende α -Brombenzalderivat (IV.) und 3-Methoxyflavonol (V.) erhalten. Bei den Verss. zur Gewinnung des entsprechenden Dichlorids zeigte sich, daß regelmäßig daneben ein Trichlorderivat entsteht, das verhältnismäßig glatt in ein einfach gechlortes Methoxyflavonol überführbar ist, dessen Konstitution als die eines 2-Chlor-3-methoxyflavonols (VI.) bewiesen werden konnte. Danach hat das Trichlorderivat die Konstitution (VII.). Aus der Unters. dieser und anderer analoger Körper ergab sich folgendes: 1. Methyl, Methoxyl und Chlor in p-Stellung zum Sauerstoff des Cumaranonringes erleichtern die B. von Flavonolen. 2. Methyl und Methoxyl in m-Stellung erschweren sie. 3. Eintritt zweier Methoxyle in den Aldehydest erschwert die B. von Flavonolen gleichfalls. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Flavonolbildung ein anderer ist, als früher (l. c.) angenommen wurde, d. h., daß nicht die Monohalogenderivate der betreffenden Benzalverb. als Zwischenprodd. entstehen. Ein Flavonol kann sich aus einem Benzalcumaranonhaloid nur dann bilden, wenn die Aufspaltung des Cumaranonringes leichter erfolgt, als die Abspaltung von Halogenwasserstoff. Als Zwischenprodd. müssen also die Prodd. der hydrolytischen Aufspaltung des Cumaranonringes angenommen werden.

Experimenteller Teil. 5-Methoxy-2-chloracetophenol, $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5(OH) \cdot (CO \cdot CH_2Cl) \cdot (OCH_3)$. Aus Resorcindimethyläther und Chloracetylchlorid in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 116° , ll. in sd. Eg. und Bzl., zwl. in A. Die Lsg. in wss. Alkali färbt sich rot unter B. von Methoxycumaranon. — Dimethyläther des α -Bromresacetophenons. Die unter diesem Namen von BLOM und TAMBOR (l. c.) beschriebene Verb. ist der Hauptsache nach der betreffende Monomethyläther (5-Methoxy-2-bromacetophenol). Liefert mit Zink u. Eg. Päonol, $C_9H_9(OH) \cdot (CO \cdot CH_3) \cdot (OCH_3)$. — Semicarbazon, $C_{10}H_{13}O_3N_3$. Nadelchen aus A. F. $221-222^\circ$. — 5-Methoxycumaranon-2, $C_9H_9O_3$ (VIII.). Aus dem Methoxychloracetophenol beim Kochen mit Natriumacetat in A. Gelbliche Nadeln aus A. F. $119-120^\circ$. Schwach rot l. in konz. H_2SO_4 , ll. in Chlf., Eg. u. h. A. — 3',4'-Dioxybenzal-5-methoxycumaranon-2, $C_{18}H_{12}O_6$ (analog IX.). Aus 5-Methoxycumaranon und Protocatechualdehyd in A. von $50-60^\circ$ bei Ggw. von HCl. Grünstichig gelbe Nadelchen aus Eg. F. $228-229^\circ$ unter Zers.; zwl. in den meisten Lösungsmitteln. Blauviolett l. in Alkali, orangerot in H_2SO_4 (Diacetylverb. Krystalle aus Methylalkohol. F. $152-153^\circ$). — 3'-Methoxy-4'-oxybenzal-5-methoxycumaranon-2, $C_{17}H_{14}O_6$ (IX.). Analog mit Vanillin. Leuchtend gelbe Rhomboeder aus Eg. F. $195-195,5^\circ$;

wl. in h. A. u. k. Eg., sl. in Chlf. — *3',4'-Dimethoxybenzal-5-methoxycumaranon-2* (analog IX.). Aus beiden vorstehenden Verb. mit Dimethylsulfat. Krystalle aus verd. Eg. F. 183—184°. — *Benzal-5-methoxycumaranon-2* (analog IX.). Aus 5-Methoxycumaranon-2 und Benzaldehyd in A. von 60—70° bei Ggw. von NaOH. Farblose Nadeln aus A. F. 145—146°; zw. in A. und Eg., ll. in Bzl. und Chlf. Grüngelb l. in konz. H₂SO₄. — *Dibromid*, C₁₆H₁₁O₂Br₂ (III.). Mit Brom in Chlf. Schwach rosa gefärbtes Krystallpulver aus Bzl. + Bzn. F. 191—192° unter Zers. bei nicht zu langsamem Erhitzen; swl. in den meisten Lösungsmitteln, gelb l. in konz. H₂SO₄. Liefert beim Kochen mit A. u. Natronlauge nebeneinander folgende beiden Verb.: *α-Brombenzal-5-methoxycumaranon-2*, C₁₆H₁₁O₃Br (IV.). Hellgelbe, sechsseitige Blättchen aus A. F. 176—177°; ll. in sd. Bzl. u. Eg., swl. in A., unl. in Alkali. Färbt sich beim Betupfen mit konz. H₂SO₄ orange und ist gelb l. — *3-Methoxyflavonol* (V.). Krystalle aus A. F. 177—178°; l. in Alkali. (*Acetylverb.* F. 176°, nicht 140°.) Zum Vergleich des 3-Methoxyflavonols mit dem isomeren 1-Benzoyl-2-oxy-5-methoxycumaron (X.) wurden folgende Verb. dargestellt: *Benzoylverb. des 5-Methoxy-2-chloracetophenols*, C₁₆H₁₃O₄Cl = C₆H₅(OCO·C₆H₄)²(CO·CH₂Cl)²(OCH₃)⁵. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder nach der Pyridinmethode. Farblose Nadeln aus Lg. + Bzl. F. 104—105°; ll. in Ä. u. Eg., zw. in Bzl. und A. Liefert in benzolischer Lsg. beim Kochen mit Pottasche *1-Benzoyl-2-oxy-5-methoxycumaron* (X.). Gelbe Nadeln aus Lg. F. 94—95°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. Grüngelb l. in Alkali und konz. H₂SO₄. Beim Betupfen mit konz. H₂SO₄ Orangefärbung. Liefert mit sehr verd. Lauge u. Diazobenzolchlorid das *1-Phenylhydrazon des 5-Methoxycumaranondions*, C₁₆H₁₃O₃N₂ (XI.). Dieselbe Verb. entsteht auch aus 5-Methoxycumaranon-2 und Diazobenzolchlorid in Eg. Goldgelbe Blättchen aus A. F. 248—249°; swl. in den meisten Lösungsmitteln. Kirschrot l. in konz. H₂SO₄ u. in alkoh. Lauge. — *Benzal-5-methoxy-4-chlorcumaranon-2-dichlorid*, C₁₆H₁₁O₃Cl₂ (VII.). Aus Benzal-5-methoxycumaranon in Chlf. Beim Einleiten von 6 Mol. Chlor unter Eiskühlung. Farblose Nadeln aus Eg. F. 227—228°; wl. in A. u. Lg., zw. in Eg., ll. in Bzl. Farblos l. in konz. H₂SO₄. Liefert mit 2 Mol. NaOH in sd. A. — *2-Chlor-3-methoxyflavonol*, C₁₆H₁₁O₄Cl (VI.). Gelbliche Nadelchen aus Bzl. F. 197,5—198,5° nach vorherigem Erweichen; wl. in h. A., ll. in h. Bzl. u. Eg., zll. in k. Chlf. Gelb mit blaugrüner Fluoreszenz l. in konz. H₂SO₄, wl. in h. verd. Natronlauge. — *4-Chlor-5-methoxy-2-chloracetophenol*, C₆H₄O₂Cl₂ = C₆H₃(OH)¹(CO·CH₂Cl)²(Cl)¹(OCH₃)⁵. Entsteht sowohl beim Einleiten von Cl in eine Chlf.-Lsg. von 5-Methoxy-1-chloracetophenol, als auch aus 4-Chlorresorcindimethyläther u. Chloracetylchlorid in CS₂ bei Ggw. von AlCl₃. Farblose Nadeln aus A. F. 178,5—180° nach geringem Sintern; wl. in A., zw. in Bzl. und Eg. Liefert beim Kochen mit A. u. Natriumacetat *4-Chlor-5-methoxycumaranon-2*, C₆H₇O₂Cl (XII.). Schwachgelbe Nadeln aus A. F. 170—172° unter Rotfärbung nach vorherigem Erweichen. In H₂SO₄ unter Rotfärbung l., swl. in h. W., zw. in h. A., ll. in Bzl. u. Eg. — *Benzalverb.*, C₁₆H₁₁O₃Cl. Aus den Komponenten in A. von 50—60° bei Ggw. von NaOH. Farblose Nadeln aus A. F. 172,5—173°. Grüngelb l. in konz. H₂SO₄; beim Betupfen orangegelbe Färbung; wl. in h. A., zw. in Eg., zll. in Bzl. Liefert mit Chlor das vorher beschriebene Benzal-5-methoxy-4-chlorcumaranon-2-dichlorid. — *Benzal-5-methoxy-4-chlorcumaranon-2-dibromid* (analog VII.). Aus der Benzalverb. mit Brom in Chlf. Nadeln aus A. F. 219°. Liefert mit Natronlauge das vorher beschriebene 2-Chlor-3-methoxyflavonol. Zum Konstitutionsnachweis wurden folgende beiden Verb. dargestellt: *4-Chlor-5-methoxyphenol*, C₆H₃(OH)¹(Cl)¹(OCH₃)⁵. Aus 4-Chlor-5-methoxyanilin mit Amylnitrit; beim Behandeln der entstehenden Diazoverbindung mit verd. H₂SO₄. Krystallinische M. F. 79—80° nach vorherigem Erweichen. Kp.₁₃ 141—152°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln. — *4-Chlorresorcindimethyläther*, C₈H₆O₃Cl. Aus vorstehender Verb.

mit Dimethylsulfat. Schwachgelbes Öl. Kp_{17-18} 135–137°. Liefert mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ das vorher beschriebene 5-Methoxy-4-chlor-2-chloraceto-



phenol. Die von HÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1039) als *Monochlorresorcindimethyläther* beschriebene Verbindung hat sich als *Dichlorresorcindimethyläther*, $C_6H_3O_2Cl_2 = C_6H_2(OCH_3)_2^{1,3}(Cl)_2^{4,6}$ (?), erwiesen. B. aus Resorcindimethyläther u. Chlor oder aus Dichlorresorcin mit Methylsulfat. F. 118°. Zu Vergleichszwecken wurden nachfolgende Verb. dargestellt: *Acetylverb. des 4-Chlor-5-methoxy-2-chloracetophenols*, $C_{11}H_{10}O_4Cl_2$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 . Farblose Nadeln aus Bzn. F. 93–94°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit Pottasche in benzolischer Lsg. *1-Acetyl-2-oxy-4-chlor-5-methoxycumaron*, $C_{11}H_9O_4Cl$ (XIII). Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Bzn. F. 162–163°; ll. in Bzl. u. Eg., ll. in verd. Natronlauge und Sodalsg. Hellgrün gelb l. in H_2SO_4 . Liefert mit Diazobenzolchlorid das *1-Phenylhydraxon des 4-Chlor-5-methoxycumaronidions* (analog XI.). Orangefarbiges Krystallpulver aus A. F. ca. 215–220°. Kirschtrot l. in konz. H_2SO_4 und in alkoh. Alkali.

Hydrochinondimethyläther liefert mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 folgende beiden Verb., bei Verwendung von frisch dargestelltem $AlCl_3$ aber nur die zweitgenante. — *Chloracetohydrochinondimethyläther*, $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_3(OCH_3)_2^{1,4}(CO \cdot CH_2Cl)^2$. Farblose Nadeln aus A. F. 87–88°; ll. in Bzl. und Eg., wl. in k. A. — *4-Methoxy-2-chloracetophenol*, *5-Methoxy-2-oxychloracetobenzol* (im Original steht irrtümlich *5-Methoxy-2-oxychloracetophenol*), $C_9H_9O_3Cl = C_6H_3(OH)^1(CO \cdot CH_2Cl)^2(OCH_3)^4$. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Lg. F. 81–81,5°; sll. in Chlf., ll. in Bzl. u. Eg., zll. in k. A. Die gelbe Lsg. in Alkali färbt sich schnell rot. — *4-Methoxycumaron-2*, $C_9H_8O_3$ (XIV). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Natriumacetat und A. Fleischfarbige Blättchen aus Lg. F. 92,5–93,5°; zll. in A., ll. in Bzl. und Chlf., sll. in Eg. Rot l. in konz. H_2SO_4 . Die wss. Lsg. fluoresciert stark blau. — *Benzalverb.*, $C_{16}H_{12}O_3$. Aus dem Methoxycumaron u. Benzaldehyd in A. von 50–60° bei Ggw. von NaOH. Gelbe Nadeln aus A. F. 131–132°. Orangegelb l. in konz. H_2SO_4 , beim Betupfen rot; zwl. in A., zll. in Bzl. und Eg., sll. in Chlf. — *Dibromid des Benzal-4-methoxycumaron-2*, $C_{16}H_{10}O_3Br_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 142–143°; ll. in Eg., Bzl., Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt keine Färbung. — *Dichlorid*, $C_{16}H_{10}O_3Cl_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 127–128°. Das Dibromid, sowie das Dichlorid liefert mit A. und NaOH *2-Methoxyflavonol* (XV.). Krystalle aus A. F. 203–204°. — *3'-Methoxy-4'-oxybenzal-4-methoxycumaron-2*, $C_{17}H_{14}O_6$ (XVI.). Aus 4-Methoxycumaron und Vanillin in A. von 50–60° bei Ggw. von HCl. Gelbe rosettenförmig verwachsene Nadeln. F. 160,5–161,5° nach vorherigem Erweichen; ll. in h. Eg. und Chlf., sonst zwl. Mit roter Farbe l. in Alkali. Liefert mit Dimethylsulfat *3',4'-Dimethoxybenzal-4-methoxycumaron-2*, $C_{18}H_{16}O_6$ (analog XVI.). Grün gelbe Nadeln aus A. F. 171,5–172° nach geringem Erweichen. Kirschtrot l. in konz. H_2SO_4 , ll. in h. Eg., Bzl., Chlf., wl. in A. Liefert mit Chlor je nach den Bedingungen folgende Verb. *Trichlorderivat*. F. 177 bis 178°. — *α-Chlorbenzalverb.* (?). F. 215–216°. — *Dichlorid*. Wurde nicht rein erhalten. Sehr zersetzlich. F., roh, 145–153°. Liefert mit sd. A. u. NaOH *2,3',4'-Trimethoxyflavonol*. Krystalle aus A. F. 189–190°. — Na-Salz, wl. in W.

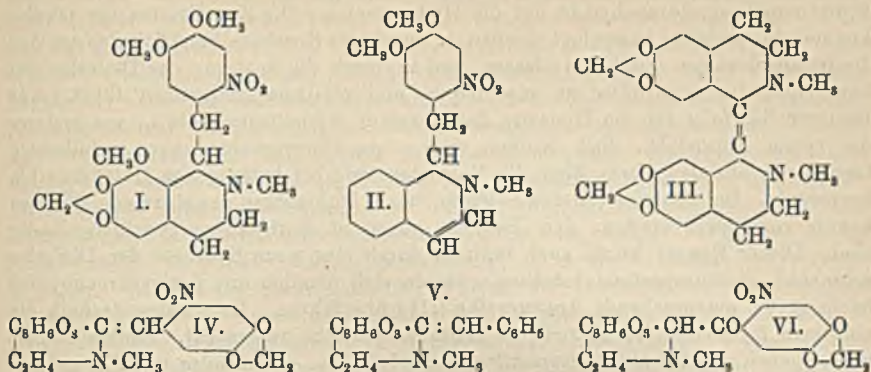
Dibromid des Benzalcumaron-2, $C_{15}H_{10}O_4Br_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 147,5–148,5°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Eg. Liefert mit sd. A. und NaOH *Flavonol*. F. 168–169°. — *3'-Methoxy-4'-oxybenzalcumaron-2*, $C_{16}H_{12}O_4$ (XVII.). Aus Cumaron u. Vanillin in A. von 60–70° bei Ggw. von HCl. Goldgelbe Nadeln aus A. oder Eg. F. 203°; ll. in Chlf., sonst meist wl. Rot l. in sehr verd. NaOH. Liefert mit Dimethylsulfat *3',4'-Dimethoxybenzalcumaron-2*, $C_{17}H_{14}O_4$ (analog XVII.). Grünlichgelbe Nadeln. F. 159–160°; ll. in Chlf., zll. in Bzl. und Eg., zwl. in A. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 dunkelrot, die Lsg. ist braunrot. — *Dichlorid*. Wurde nicht rein erhalten. Zers. sich beim Umkrystallisieren aus A.

oder Eg. unter B. von 3',4'-Dimethoxy- α -chlorbenzal-cumaranon-2, $C_{17}H_{13}O_4Cl$ (XVIII.). Gelbe Nadeln. F. 211—212°; wl. in A., zwl. in Eg., ll. in Chlf. — Dibromid des 3',4'-Dimethoxybenzal-cumaranon-2. Hellgelbbraunes Krystallpulver. Wurde nicht rein erhalten. F. ca. 142°; ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A. Liefert mit sd. A. und NaOH 3',4'-Dimethoxyflavonol. Dunkelgelbe Nadeln aus A. F. 198—199°.

Benzal-5-methylcumaranon-2, $C_{16}H_{12}O_3$ (XIX.). Aus dem Methylcumaranon u. Benzaldehyd in A. von 60—70° bei Ggw. von NaOH. Farblose Blättchen aus A. F. 153°; ll. in Bzl. und Eg., sonst meist wl. Konz. H_2SO_4 färbt orange, die Lsg. ist gelb und fluoresciert grünlich. — Dibromid, $C_{16}H_{10}O_3Br_2$. Farblose Nadeln aus Bzn. F. 153—154°; ll. in Bzl. und Chlf., sonst meist wl. Liefert beim Kochen mit A. und NaOH nebeneinander folgende beiden Verb. α -Brombenzal-5-methylcumaranon-2, $C_{16}H_{11}O_3Br$ (analog XIX.) Gelbe Nadelchen aus Bzn. F. 135—136° nach vorherigem Erweichen; ll. in A., Eg. und Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt orangerot, die Lsg. ist orangegelb, unl. in Alkali. — β -Methylflavonol, $C_{16}H_{12}O_3$ (XX.). Gelbliche Nadelchen aus A. F. 160°; l. in Alkali, zwl. in A., ll. in Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt gelb; die Lsg. ist gelb und fluoresciert blau. — Acetylverb. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 122—123°. — 1-Benzoyl-2-oxy-5-methylcumaron, $C_{16}H_{12}O_3$ (XXI.). Aus α -Brombenzal-5-methylcumaranon-2 beim Kochen mit A. und NaOH. Gelbe rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Methylalkohol. F. 84—86°; sl. in Ä. und Bzl., ll. in A. Konz. H_2SO_4 färbt orangegelb, die Lsg. ist gelb; zll. in w. verd. Lauge. Liefert mit Diazobenzolchlorid das 1-Phenylhydrazon des 5-Methylcumarandions, $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (XXII.). Entsteht auch aus 5-Methylcumaranon-2 in Eg. mit Diazobenzolchlorid. Goldgelbe Blättchen aus A. F. 239°; wl. in den meisten Lösungsmitteln; zll. in h. Bzl. und Chlf. (LIEBIGS Ann. 405. 243—94. 30/6. [5/5.] Greifswald und Marburg. Chem. Instst. d. Univ.)
POSNER.

Gertrude Mand Robinson und Robert Robinson, *Untersuchungen über Pseudobasen*. Teil I. *Einige Kondensationsreaktionen des Kotarnins, Hydrastinins und Isochinolinmethylhydrozyds*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 361; C. 1913. I. 2040.) Anhydrokotarnin-6-nitroveratrol, $C_{21}H_{24}O_4N_2$ (I.), aus 10 g 6-Nitrohomoveratrol und 10 g Kotarnin in 100 ccm A. in Ggw. von $NaOC_2H_5$ aus 1 g Na in 2 Wochen, Krystalle aus Essigester; die Lsg. in verd. HCl ist gelb; gegen sd. Eg. beständig. — 1-(6-Nitrohomoveratryl)-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin, $C_{19}H_{20}O_4N_2$ (II.), aus 10 g 6-Nitrohomoveratrol, 7 g Isochinolinjodmethylat und 2 g Na in 80 ccm A. beim Aufkochen, granatrote Nadeln aus A., F. 145°, l. in Methylalkohol, weniger in A., wl. in Ä., PAe., ll. in Chlf., Bzl.; die Lsg. in verd. HCl ist gelb; wird durch h. Eg. zers. — Die Kondensation des 6-Nitrohomoveratrols mit Hydrastinin gelingt nicht, da letzteres beim Kochen mit Natriummethylat in Methylalkohol zu Dianhydrodihydrastinin, $C_{22}H_{22}O_4N_2$ (III.), farblose Prismen aus Essigester, F. 200°, swl., kondensiert wird; Lsgg. in verd. SS. sind gelb; wird durch verd. Essigsäure, aber nicht durch starke SS. zu Hydrastinin zers. — 6-Nitropiperonalhydrokotarnin, $C_{20}H_{18}O_7N_2$ (IV.), aus 8 g Nitrohomopiperonylalkohol [aus 20 g Homopiperonylalkohol, $CH_2<(O)_2>C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$, und 20 ccm HNO_3 (D. 1,42) in 60 ccm Eg. in 10 Min.] u. 10 g Kotarnin in 50 ccm A. bei 2-stdg. Kochen, gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 112°, ll. in h. Methylalkohol, k. Bzl., Chlf., wl. in Ä., PAe.; die Lsg. in verd. HCl ist gelblich; Pikrat, kanariengelbe Prismen aus Aceton + A., F. 175°, wl. in A. — Benzalhydrokotarnin, $C_{19}H_{19}O_3N$ (V.), aus Benzylmagnesiumchlorid (10 g C_7H_7Cl) in Ä. und 5 g Oxykotarnin in Bzl., quadratische Prismen aus A., F. 135°, wl. in A., Ä., ll. in Chlf.; Pikrat, kanariengelbe Prismen aus A., F. 133° (Zers.). — Homopiperonylbromid, $C_8H_7O_2Br = CH_2<(O)_2>C_6H_3\cdot CH_2\cdot Br$, aus 10 g Homopiperonylalkohol beim Schütteln mit 50 g bei 0° gesättigter wss. HBr, farb-

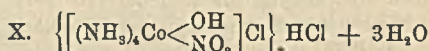
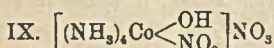
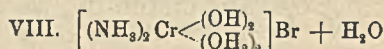
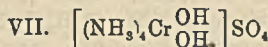
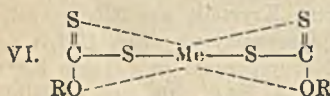
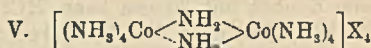
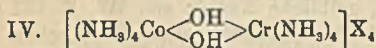
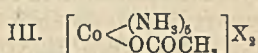
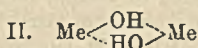
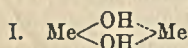
lose Nadeln aus PAe., F. 49°, ll. in organischen Fl. außer PAe., wird durch W. zers.; die Mg-Verb. konnte nicht mit Oxykotarnin kondensiert werden.



Cyanhydrine geben mit Kotarnin in A. Cyanhydrokotarnin. Das Kondensationsprod. von Kotarnin mit Mandelsäureäthylester konnte nicht isoliert werden. — *α*-Benzoyloxyphenylethylsäureäthylester, $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O_2C \cdot C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 20 g Benzoylmandelsäurenitril in 100 cem Ä. und 0,8 g A. beim Sättigen mit HCl u. Zers. mit W., zähes Öl, Kp.₂₀ 227°, kondensiert sich nicht mit Kotarnin. — *α*-Benzoyloxyphenylacetamid, $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, aus Benzoylmandelsäurenitril in konz. H_2SO_4 in 1 Min., farblose Nadeln aus A., F. 164°; kondensiert sich nur als Amid mit Kotarnin. — 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäure, $C_8H_7O_7N = CH_2 \langle O \rangle_2 C_6H_2(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, aus 10 g 6-Nitropiperonalcyanhydrin beim Kochen mit 30 cem konz. HCl in 10 Min., gelbliche Nadeln aus W., F. 181 bis 183° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei ca. 150°; verwandelt sich beim Kochen mit Glycerin oder Nitrobenzol unter Abspaltung von CO_2 , Wasser und N in eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_{16}N_2$ oder $C_{32}H_{22}O_{16}N_2$, braune Krystalle aus Nitrobenzol. — 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäurenitril (Nitropiperonalcyanhydrin), $C_8H_9O_5N_2 = CH_2 \langle O \rangle_2 C_6H_2(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CN$, aus 20 g 6-Nitropiperonal in 120 cem Eg. und 20 g KCN, fast farblose Nadeln aus k. Essigester + PAe., die sich in gelbliche Prismen verwandeln, die sich bei 110° zers. und bei 119° schm., ll. außer in PAe. — 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäuremethylester, $C_{10}H_9O_7N$, aus Nitropiperonalcyanhydrin in A. und Methylalkohol beim Sättigen mit HCl unter Kühlung und Zers. des salzsauren Imidoäthers mit W., gelbliche Blättchen aus A., F. 124°. — 6-Nitropiperonoylhydrokotarnin, $C_{20}H_{18}O_6N_2$ (VI.), aus 20 g Kotarnin u. 22 g 6-Nitropiperonal beim Kochen in 300 cem A. in 40 Min., kleine, gelbe Prismen aus Pyridin + A., F. 172° nach dem Orangewerden bei 140°, swl. in fast allen organischen Fl.; die Salze mit Mineralsäuren sind wl.; Pikrat, gelbe Prismen u. Nadeln aus Eg. + Aceton, F. 247—248° (Zers.); beim Erwärmen mit verd. Essigsäure und Phenylhydrazin entsteht Nitropiperonalphenylhydrazon, Prismen aus verd. A., F. 218°, wl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1456—69. Juni. Sydney. Univ.) FRANZ.

J. V. Dubsky, *Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung*. Vf. hat die Frage der Valenzisomerie bei den Papaverinsalzen geprüft und hat gefunden, daß Salze wie Papaverinchlorhydrat-Cadmiumbromid einerseits und Papaverinbromhydrat-Cadmiumchlorid andererseits identisch sind. Das Nichtbestehen dieser Valenzisomeren bestätigt die Folgerung, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen bestehen kann. Dann wurde die Beanspruchung der Affinität des Zentralatoms durch

die koordinierten Gruppen und die Abhängigkeit von der Natur derselben bei den verschiedenen *Hydroxometallammoniums*salzen studiert, und zwar insbesondere die Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Hydroxosalze. Die Konstitution der Olsalze konnte einwandfrei klargelegt werden 1. durch die Synthese der Diolsalze aus den Hydroxoquoosalzen durch Entwässern, und 2. durch die Spaltung der Diolsalze mit konz. SS., die quantitativ zu cis-Diaquo- und cis-Dihalogenosalzen führt. Aus letzterer Rk. folgt für die Diolsalze das unsymm. Konstitutionsbild I., aus ersterer die symm. Formel II., doch werden sich solche Unterschiede kaum stabilisieren lassen, wie aus den Verss. über die Valenzisomerie bei heterogenen Halogenverbb. hervorgeht. Bei den wasserfreien Sulfaten, bezw. Dithionaten der einzelnen Olreihen konnte konstatiert werden, daß dieselben gegen sd. Essigsäureanhydrid beständig sind. Dieser Beweis wurde auch indirekt durch eine neue Synthese der Diolsalze erbracht. *Hydroxopentaminkobaltis*alze lassen sich nämlich mit Essigsäureanhydrid leicht in die entsprechende Acetatreihe (III.) überführen. Es wurden deshalb die einzelnen Hydroxosalze, speziell die Hydroxoquoosalze untersucht. Merkwürdigerweise geben die cis-*Hydroxoquo*tetramminkobalti- u. -chromisalze mit Essigsäureanhydrid keine Acetatosalze, sondern unter Wasseraustritt quantitativ die entsprechenden Diolsalze. Diese neue Synthese ist besonders für die beiden Chromreihen wichtig. Die Äthylendiaminreihen wurden durch neue Salze eingehender charakterisiert. Bemerkenswert ist, daß das 1,6-*Hydroxoquo*diäthylendiaminkobaltdithionat mit Essigsäureanhydrid dasselbe Diolsalz liefert wie das cis-Salz. Dagegen gibt das 1,6-*Hydroxoquo*diäthylendiaminchromidithionat kein Diolsalz, während das cis-Salz sehr rasch in Ol-Salz umgewandelt wird.



Weiter wurde versucht, 2 Mol. verschiedener Hydroxoquoosalze zu 1 Mol. eines heterogenen Diolsalzes (IV.) zu kondensieren. Es wurden aber stets nur Gemische der einfachen einheitlichen Diolsalze erhalten. Es wurden Verss. zur Gewinnung der *Oktamin-μ-aminodikobaltis*alze (V.) angestellt, für die man bis jetzt keine sichere Darstellungsmethode kennt, jedoch ohne Erfolg. Rhodochromdithionat und Hydroxopentamminchromidithionat konnten im Gegensatz zu der entsprechenden Kobaltreihe nicht acetyliert werden. Ergebnislos verliefen auch Verss., das Kobaltatom an andere Metallatome zu ketten. Die charakteristische Eigenschaft der Carbonsäuren, als Komplexbildner aufzutreten, war die Veranlassung, dreiwertige Metallsalze der *Xanthogensäure*, der *Benzolsulfo-* und der *Benzolsulfinsäure* zu untersuchen. Das von HLASIWETZ als Kobalttoxanthogenat beschriebene Salz wurde als Kobaltisalz erkannt. Die dreiwertigen Metallsalze der *Xanthogensäure* sind anscheinend innere Komplexsalze von der Formel VI. Schließlich wurden noch die Eisensalze der *Benzolsulfosäure* und der *Benzolsulfinsäure* untersucht.

Experimenteller Teil. *Hydroxoquo*tetramminkobaltisulfat liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur das entsprechende Diolsalz. Isoliert wurden folgende

beiden Salze. *Chlorid*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dunkelrubinrote Krystalle. *Dithionat*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hellvioletter Nd. — *Hydroxoäquotetramminchromisulfat* (VII.). Aus Chloroäquotetramminchromisulfat mit W. und Pyridin. Violettrote Nd. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls nur Diolsalz. *Dithionat*, $[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_4](\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rotviolette Krystalle. — *Cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid*. Aus Hexaäthylendiaminhexolatetrakobaltinitrat mit Salzsäure. — *Cis-Hydroxoäquodiäthylendiaminkobaltdithionat*. Aus vorstehendem Salz mit Pyridin und Natriumdithionat. Hellviolettrot, krystallinisches Salz. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur Diolsalz. — *Tetraäthylendiamindioldikobaltisalze* — Bromid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2]\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelviolette Krystalle. Dithionat, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2](\text{S}_2\text{O}_3)_2$. — Chlorid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rubinrote Krystalle, ll. in W. — Jodid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2]\text{J}_4$. Krystallinisches, braunrotes Pulver. — *Trans-Hydroxoäquodiäthylendiaminkobaltdithionat* liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur Diolsalz. — *Cis-Hydroxoäquodiäthylendiaminchromidithionat*. Aus Violeochlorid in W. mit Pyridin und Natriumdithionat. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Diolsalz. — *Tetraäthylendiamindioldichromisalze*. Bromid, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2]\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Blauvioletter Nd. — Dithionat, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2](\text{S}_2\text{O}_3)_2$. Violetstichigrotes, krystallinisches Pulver. — Chlorid, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelviolette Krystallaggregate. — Jodid, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2]\text{J}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Feinkrystallinischer, blauvioletter Nd. — Nitrat, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelblauvioletter, krystallinischer Nd. — Chromat, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2](\text{CrO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Braunroter, krystallinischer Nd. — *Rhodanat*, $[\text{en}_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr en}_2](\text{SCN})_4$. Rotstichig, blauvioletter, krystallinischer Nd. — *Trans-Hydroxoäquodiäthylendiaminchromidithionat* wird von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen aber weitgehend zers. — *Octammindiolkobaltchlorid* liefert mit konz. wss. NH_3 anscheinend Hydroxoäquotetramminkobaltchlorid. — *Hydroxopentaminchromidithionat*, $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Chloropentaminchlorid in W. mit Ammoniak u. Natriumdithionat. Dunkelcarminroter Nd. Das wasserhaltige Salz liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte anscheinend Aqosalz; das wasserfreie Salz wird von k. Essigsäureanhydrid nicht verändert, beim Kochen teilweise zers. Mit verd. Essigsäure liefert es ebenfalls Aqopentaminsalz. — *Hydroxoäquotetramminkobaltsulfat* liefert mit verd. Essigsäure *Diaquotetramminkobaltsulfat*. — *Dihydroxodiaquodiamminchromibromid* (VIII.). Aus dem Salz $[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{SCN})_4]\text{K}$. Wird von k. Essigsäureanhydrid nicht verändert, beim Kochen tiefgehend zersetzt. — Auch *Hydroxoäquodipyridindiamminkobaltdithionat* wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zers.

Hydroxonitrotetramminkobaltinitrat (IX.) addiert kein Kobaltchlorid. Es liefert mit Kobaltchlorid ein *anomales Chlorid* (X.) (gelbe Blättchen); mit Nickelchlorid Aquonitrotetramminkobaltchlorid.

Benzolsulfosäure. Ferrisalz, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Blättchen aus Essigester oder Tafeln aus W. Sintert bei 56° , F. 60° , erst bei 80° klar, bei 120° Wasserabgabe und bei 160° wieder fest. — *Benzolsulfinsäure*. Ferrisalz, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_3$. Orangegelbes, krystallinisches Pulver. Zers. sich bei 270° allmählich.

(Gemeinsam mit S. Vretos.) Salze des *Papaverins*. Hydrochlorid, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, HCl. Prismen aus A. — Hydrobromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, HBr. Weiße Prismen. — Hydrojodid, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, HJ. Gelbe Kryställchen. — Doppelsalz des Hydrochlorids mit Cadmiumbromid, $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl})_2\text{CdBr}_2$. Weißer, krystallinischer Nd. Färbt sich über 100° gelblich; F. 185° . 0,0023 g l. in 10 ccm A. bei Zimmertemp. — Doppelsalz des Hydrobromids mit Cadmiumchlorid. $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}, \text{HBr})_2\text{CdCl}_2$. Ist mit vorstehendem Salz durchaus identisch. — Doppelsalz des Hydrochlorids mit Cadmiumjodid, $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl})_2\text{CdJ}_2$. Zu größeren Aggregaten vereinigte Blättchen, F. 176° . 0,0040 g l. in 10 ccm A. bei Zimmertemp. — Doppelsalz des Hydrojodids mit Cad-

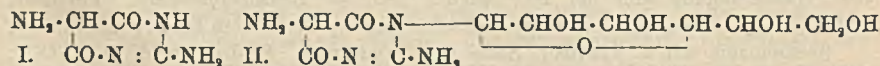
miumchlorid, $(C_{30}H_{21}O_4N, HJ)_2CdCl_2$. Ist mit vorstehendem Salz identisch. — Doppelsalz des Hydrobromids mit Cadmiumjodid, $(C_{30}H_{21}O_4N, HBr)_2CdJ_2$. Weißer, feinkristallinischer Nd., F. 188°. — Doppelsalz des Hydrojodids mit Cadmiumbromid, $(C_{30}H_{21}O_4N, HJ)_2CdBr_2$. Identisch mit vorstehendem Salz. — Doppelsalz des Hydrobromids mit Zinkchlorid, $(C_{30}H_{21}O_4N, HBr)_2ZnCl_2$. Feinkristallinischer, gelblicher Nd., F. 177°. Ist identisch mit dem Doppelsalz des Hydrochlorids mit Zinkbromid, $(C_{30}H_{21}O_4N, HCl)_2ZnBr_2$.

(Gemeinsam mit S. Vretos.) *Xanthogensäure*. Ferrisalz, $Fe(C_2H_5OCS_2)_3$. Braunschwarze Krystalle aus Schwefelkohlenstoff. Kobaltsalz, $Co(C_2H_5OCS_2)_3$. Schwarzgrüne bis schwarze Krystalle aus Schwefelkohlenstoff, F. 117°. — Chromisalz, $Cr(C_2H_5OCS_2)_3$. Dunkelblaue Krystalle. — *Pyridinverb. des Ferrixanthogenats*, $Fe(C_2H_5OCS_2)_3, 3$ Pyridin. Goldgelbe Blättchen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 61 bis 118. 4/7.) POSNER.

Georges Tanret, *Über das Galegin, ein aus der Galega officinalis extrahiertes Alkaloid*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 52. 146.) Nachzutragen ist folgendes: Galeginsulfat, $(C_6H_{13}N_3)_2H_2SO_4$, braucht bei 19° 382 Tle. 95%ig., 48 Tle. 80%ig., 23 Tle. 60%ig. A. zur Lsg., es ist all. in sd. W. u. A. Gibt man zu einigen Tropfen H_2SO_4 etwas Kaliumdichromat und einen Tropfen einer 4%ig. Galeginsulfatlsg., so färbt sich die M. grün; auf Zusatz von W. verschwindet die Färbung nicht. In konz. H_2SO_4 , welche 10% HNO_3 enthält, löst sich Galeginsulfat mit gelber Farbe. Das freie Galegin ist mit Wasser- und Alkoholämpfen teilweise flüchtig; es kann selbst im Vakuum nicht unzers. destilliert werden. — Dicarbonat, $(CO_2 \cdot 2C_6H_{13}N_3)CO_2$, Blättchen, l. bei 18° in 44 Tln. 95%ig. und 37 Tln. 80%ig. A., zers. sich im geschlossenen Röhrchen langsam von 120° ab unter teilweisem Schmelzen, schm. auf dem MAQUENNESEHEN Block bei 138° unter Gasentw. — Nitrat, $C_6H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, l. bei 17° in 3,9 Tln. 95%ig. A. — Das Chlorplatinat, $(C_6H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert beim langsamen Verdunsten der Lsg. auch in großen roten Krystallen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 613 bis 625. 5/7.) DÜSTERBEHN.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über die konjugierte Schwefelsäure aus Tendomucoid*. Die aus Tendomucoid durch Behandlung mit 2%ig. KOH zu gewinnende konjugierte Schwefelsäure hat sich als identisch mit *Chondroitinschwefelsäure* erwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 237—40. Juli. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

P. A. Levene, *Über Vicin*. Das durch Kochen von *Vicin* mit verd. H_2SO_4 zu gewinnende *Divicin* erwies sich, entgegen den Angaben von JOHNSON und JOHNS (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 337. 545. 970; C. 1914. I. 1254 1582; II. 147) als *4,6-Dioxy-2,5-diaminopyrimidin* (I.); neben dieser Verb. erhält man bei der Hydro-



lyse des Vicins d-Glucose. Man kann deshalb provisorisch dem Vicin die Formel II. zuschreiben. (Journ. of Biol. Chem. 18. 305—11. Juli. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

A. Benedicenti und S. Rebello-Alves, *Über die direkte Fixierung von Metallen durch Proteinsubstanzen*. Beim Schütteln von Serum oder Eieralbuminlsg. mit fein verteilten Metallen, insbesondere mit Fe, geht stets ein Teil in Lsg. Diese

Löslichkeit ist unabhängig von der Ggw. von Salzen, da auch sorgfältigst dialysierte Eiweißlsgg. die gleiche Menge der Metalle binden. Auch CO_2 und die Bicarbonate des Serums spielen keine Rolle bei diesem Vorgang, obwohl in wss. Lsg. eine Rk. des Fe mit CO_2 und Carbonaten stattfindet. Wird nämlich das Serum durch sorgfältiges Evakuieren von freier und als Bicarbonat gebundener CO_2 befreit, so nimmt es immer noch ebensoviel Fe auf, wie vorher. Ebenso wie Fe werden auch Cu, Pb, Ni, Al und Co von Serum oder Eialbumin fixiert. Die magnetischen Eigenschaften des Serums, mit Hilfe der früher (S. 242) beschriebenen Methode untersucht, scheinen nach Aufnahme von Fe nahezu unverändert zu bleiben; das Fe ist also maskiert, wie es denn auch die Rk. mit Ferricyankalium nicht gibt. Welcher Art die beobachtete Bindung der Metalle ist, soll weiterhin untersucht werden. (Biochem. Ztschr. 65. 107—16. 3/7. [22/5.] Genua. Lab. f. experiment. Pharmakol. d. Kgl. Univ.)
RIESSER.

Physiologische Chemie.

F. Quade, *Die Logik im Molekularaufbau der Zellen und Gewebe von Pflanzen und Tieren.* (Vgl. Prometheus 24. 62; C. 1913. I. 1351.) Es wird die Frage erörtert, warum die Zellen und Gewebe gerade aus den Verb. der Elemente bestehen, aus denen wir sie zusammengesetzt finden, und nicht aus anderen denkbaren organischen Verb. Aus den bisherigen Ergebnissen der Chemie versuchte der Vf. abzuleiten, daß das chemische Verhalten der zellen- und gewebebildenden Moleküle den irdischen Bedingungen und den Anforderungen des Lebens höchst folgerichtig entspricht. (Prometheus 25. 458—62. 18/4. 474—79. 25/4.) SCHÖNFELD.

Adolf Jolles, *Über die Bedeutung der anorganischen Bestandteile für den pflanzlichen und tierischen Organismus.* (Vortrag im Niederösterreich. Gewerbeverein am 6/4.) Der Vf. bespricht die Rolle der Salze bei der Ernährung und bei dem Stoffwechsel der Tiere und Pflanzen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 131—34. 1/6.) SCHÖNFELD.

R. Kōketsu, *Studien über die Milchröhren und Milczellen einiger einheimischer Pflanzen.* Die Ergebnisse der Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Fast alle untersuchten Pflanzen besitzen in ihren *Milchröhren* oder *Milczellen* Protoplasma und Kerne. Die Rk. des *Milchsafte*s ist mehr oder minder sauer. Die *Milchsäfte* enthalten variierende Mengen von Eiweiß und Zucker; Kautschuk, Harz u. dgl. sind vielleicht die Hauptbestandteile; Mg und K kommen häufiger vor; das V. von Peroxydasen im Milchsaft ist allgemein. — Die Ansicht, daß die Milchröhren Leitungsorgane seien, wurde nicht bestätigt. Die Verteilung der Milchröhren in Blüten oder Früchten scheint auf eine ökologische Bedeutung als Schutzvorrichtung gegen Tierfraß hinzuweisen. Der Inhalt an anwertbaren Stoffwechselprod. (Kautschuk, Harze, Alkaloide etc.) in den Milchsäften ist ein ungleich höherer, als der an Nährstoffen (Eiweiß etc.). Die meisten Milchsäfte enthalten giftige und widrig schmeckende Substanzen, als Schutz gegen Tierfraß. Wundschlußvermögen von *Ficus erecta* ist vielleicht anzunehmen. Die primäre Funktion des Milchsafte liegt nicht auf physiologischem, sondern auf ökologischem Gebiete. (Vgl. KNIEP, Flora 94. 1905. I.) (Journal of the College of science. Tokio. 35. 1—57. 25/12. 1913.)
SCHÖNFELD.

N. T. Deleano, *Über die Extraktion des Stachydrins.* Zwecks Gewinnung von Cholin, Betain und besonders von *Stachydrin* kann die Phosphorwolframsäuremethode ersetzt werden durch Extraktion der Base mit einer alkoh. Sublimatlg.

(vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 243; C. 1912. II. 933). α_D^{18} des Stachydrins = $-26,2^\circ$; bleibt es längere Zeit in Berührung mit Basen oder SS., so sinkt α_D auf $-9,2$ bis $-9,3^\circ$; mit konz. Alkali gekocht, wird die Base gänzlich racemisiert. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 23. 39—42. Januar-April. Pflanzenphysiol. Lab. Bukarest.) SCHÖNFELD.

E. O. Sommerhoff und C. Apostolo, *Über den chinesischen Brotgambir*. Der Aschengehalt ist in der Regel gering; in einem Falle fanden Vff. 5,4% Asche in einer im Vakuum getrockneten Probe chinesischen Gambirs. In rotem Indragirigambir (vgl. PAESSLER, Deutsche Gerberzeitung 1908.; Collegium 1909. 16; C. 1909. I. 701) fanden sie 3% Asche. Es erscheint fraglich, ob solch geringer Aschengehalt unter allen Umständen ein Vorzug ist, da die Mineralstoffe bei den Pflanzenextrakten von hoher Bedeutung sind. Zum größten Teile sind sie wohl nach Art der Komplexsalze an die Tannine gebunden; im ganzen sind sie in sehr gut l. Form in den Extrakten vorhanden. Die Ggw. zuckerähnlicher Stoffe in den Pflanzenextrakten bedingt eine gute Löslichkeit etwa vorhandener freier CaO- und MgO-Salze. Der swl. Bestandteil des Indragirigambirs, das Catechin, ist viel aschenärmer (1,5%) als der leichter l. Bestandteil, die Catechugerbsäure (4,9%). Die Zus. der Aschen beiderlei Gambirsorten wurde mit Ausnahme des reichlich vorhandenen K_2O gefunden zu (%):

	Chinesischer Gambir	Indragiri- gambir		Chinesischer Gambir	Indragiri- gambir
MgO	31,9	59,6	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	5,9	1,4
K_2O	—	—	SiO_2	10,9	2,1
CaO	3,6	5,6	P_2O_5	5,6	9,3

Als Vff. eine warme Lsg. von Indragirigambir bei vollem Tageslicht lange Zeit rührten, schied sich der ursprüngliche rote Gambir wie chinesischer Gambir schon gelb lehmartig ab, wahrscheinlich durch photochemische Einw. in Ggw. von Luftsauerstoff; beim Belichten ohne Rühren dunkelt die Farbe des Gambirs stark nach.

Die übliche Tanninanalyse ist für die Beurteilung von Gambirerzeugnissen, wie überhaupt von swl. Pflanzenextraktstoffen, kaum als Wertmesser brauchbar, da unl. kolloidale Stoffe auch gerben können. Eine einwandfreie Beurteilung gestattet nur der Großbetrieb; jedenfalls sind beiderlei Gambirsorten, die die Tannine noch in kolloidaler Form enthalten, dem Würfelgambir weit überlegen. Für die Schwarzseidenfärbereien ist der chinesische Gambir besser geeignet als der Indragirigambir. Das swl. Catechin erfährt nach der üblichen Gerbstoffanalyse eine ungünstige Beurteilung; nach den Erfahrungen aus der Praxis ist es aber gerade der Teil, der auf der Haut fixiert wird, während die Catechugerbsäure beim Gerben zum Teil wieder mit W. auswaschbar ist. Ersteres ist in Ä. l., letztere darin unl. Dies stimmt mit OVERTONS Meinung (vgl. E. BUCHNER und SKRAUP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 853; C. 1914. I. 1686) überein, nach der außer Nahrungsmitteln nur ätherlösliche Stoffe leicht in das Zellinnere dringen. Die Ätherextraktionszahlen geben indes keineswegs ein quantitatives Bild für die Güte von Gambir. Die in Ä. l. Stoffe sind nahezu aschenfrei, die in Ä. unl. reich daran (vgl. auch SOMMERHOFF, Collegium 1914. 81; C. 1914. I. 1128.) (Collegium 1914. 504—9. 4/7. [30/6.] Turin. R. Politecnico.) RÜHLE.

G. A. Borowikow, *Über die Ursachen des Wachstums der Pflanzen*. (III. vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Biochem. Ztschr. 48. 230; 50. 119; C. 1913. I. 820. 1825.) Bei seinen weiteren Verss. bestimmte Vf. die Konzentration des Zellsaftes nach der kryoskopischen Methode. Die Konzentrationsveränderungen des Zellsaftes sind sehr

gering, während die Wachstumsgeschwindigkeit starke Veränderungen zeigt. Bei Verlangsamung des Wachstums findet meist eine Erhöhung der Zellsaftkonzentration und umgekehrt statt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Keimlinge ist in verd. SS. größer als in Salzlsg., während die Turgescenz der Keimlinge im ersteren Fall kleiner als im zweiten war. Nach VI. sind drei Zustände des Plasmas festzustellen: 1. feste Phase des Plasmas (in Samen u. Sporen); 2. Gelphase (Embryonalphase von SACHS; Übergangszustand von 1. in 3.); 3. Solphase (Streckungsphase nach SACHS; in der gewöhnlichen Zelle). (Kolloid-Zeitschrift 15. 27—30. Juli [10/2.] Prag. Botan. Lab. der böhm. Univ.) GROSCHUPF.

Emile Saillard, *Die Entwicklung der Zuckerrübe während des Wachstums (1901—1913)*. Bericht über die seit 1901 erhaltenen Resultate der Unters. der Ernte von Zuckerrüben. Die Menge des Zuckers (bezogen auf eine Rübe u. Woche) erreicht das Maximum (8 g) in den ersten Septembertagen; während des Wachstums sinkt die Acidität der Rübe, die Summe: Zucker in %, + W. in %, bleibt für das gleiche Jahr konstant. Die Rüben enthalten in trockenen Jahren mehr N. Die Reinheit des Rübensaftes, das Verhältnis des Eiweiß-N zum Gesamt-N erhöhen sich während des Wachstums. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 153. 24/5. Lab. des Syndikats der Zuckerfabrikanten. Paris.) SCHÖNFELD.

E. Plaschke, *Kohlensäure und Pflanzen*. Polemik mit KLEIN und REINAU (Chem.-Ztg. 38. 545; C. 1914. I. 2005). (Chem.-Ztg. 38. 804. 23/6.) SCHÖNFELD.

E. Reinan, *Kohlensäure und Pflanzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung an PLASCHKE (Chem.-Ztg. 38. 804. 23/6.) SCHÖNFELD.

H. W. Fischer und Gisbert Frhr. von Romberg, *Das Eisen im Blute. III. Teil: Eisenstreifen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 78. 582; 80. 412; C. 1912. I. 734; II. 1039.) Schon früher wurden durch Weinsäure oder Glycerin geschützte kolloidale Eisenlsgg. beschrieben, die eine auffallende Ähnlichkeit mit Hämoglobinlsgg. besitzen. Diese Analogie wird weitergeführt durch Unters. des spektroskopischen Verhaltens solcher Lsgg. Die Aufnahmen wurden mit einem gewöhnlichen Spektrographen gemacht und nicht ausgemessen; es wurde die Änderung der Absorptionsstreifen beim Zusatz von Schwefelammonium verfolgt. Die Aufnahmen zeigen, daß die Bindung des Schwefels im Hämoglobin der Bindung des Schwefels durch die benutzte Eisenverb. vollständig analog ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 589—98. 19/5. [25/2.] Breslau. Privatlab.) SACKUR.

Paul A. Lewis und Robert B. Krauss, *Der Jodgehalt tuberkulöser Gewebe*. In tuberkulöser Hornhaut von Kaninehen wurde, auch ohne daß Jodbehandlung vorhergegangen war, Jod aufgefunden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 313—17. Juli. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Shiro Tashiro und H. S. Adams, *Kohlendioxyderzeugung aus der Nervenfasern in einer Wasserstoffatmosphäre*. Der Nerv des Spinnenkrebses (*Libinia canaliculata*) gibt im Ruhezustand in einer H-Atmosphäre weniger CO₂ ab als in Ggw. von Luft. Wird der Nerv in einer H-Atmosphäre mit schwachen Induktionsströmen gereizt, so erfolgt keine Steigerung der CO₂-Bildung, wogegen entsprechende Reizung in Luft eine Steigerung der CO₂-Erzeugung auf das Doppelte bewirkt. (Amer. Journ. Physiol. 34. 405—13. 1/7.) HENLE.

L. Michaelis und A. Mendelssohn, *Die Wirkungsbedingungen des Pepsins*. Die Verss. galten der Klärung der Frage, ob die bei neutraler oder nur sehr

schwach saurer Rk. eintretende Verdauung des durch Lab-Pepsinpräparate gefällten Caseins einem besonderen Ferment, der Casease, zuzuschreiben ist, oder als Pepsinwrkg. zu betrachten ist. Das Optimum der Pepsinwrkg. ist unabhängig von der Art der verwendeten S. und liegt stets ziemlich genau bei einer H-Ionenkonzentration von $4 \cdot 10^{-2}$. Zusatz von Salzen verschiebt das Optimum um einen minimalen Wert nach der sauren Seite. Die Abhängigkeit der Pepsinwrkg. von der H-Ionenkonzentration, in Verss. mit salzsauren Edestin- und Caseinlsgg. festgestellt, läßt sich, ebenso wie bei anderen Fermenten, durch eine Dissoziationskurve darstellen. Die freien Kationen sind der wirksame Bestandteil des Ferments. Die Labwrkg. kommt wahrscheinlich dem Pepsin als Anion zu. Sie tritt ein, sobald die Rk. weniger sauer als 10^{-5} wird, wobei das Pepsin nunmehr anodisch wandert. Die Wirksamkeit des Pepsins, die bei minimal saurer Rk. noch vorhanden ist, genügt, um die „Caseasen“-Wrkg. völlig zu erklären. Die Annahme eines besonderen Ferments ist also überflüssig. (Biochem. Ztschr. 65. 1—15. 3/7. [17/5.] Berlin. Biol. Lab. d. städt. Krankenh. am Urban.) RIESSER.

H. Gideon Wells und George T. Caldwell, *Die Purinenzyme des Orang-Utangs (Simia Satyrus) und des Schimpansen (Anthropopithecus troglodytes)*. Verschiedene Organe und Gewebe des Orang-Utangs und des Schimpansen wurden in vitro auf die Ggw. von Purinenzymen untersucht. Harnsäurezeretzende Enzyme wurden nicht aufgefunden; ebensowenig Adenase. Dagegen war in fast allen Geweben Guanase nachweisbar. Ebenso scheint in der Leber des Schimpansen Xanthinoxidase enthalten zu sein, wogegen dies Enzym in den Geweben des Orang-Utangs nicht gefunden wurde. (Journ. of Biol. Chem. 18. 157—65. Juli. Chicago.)

HENLE.

Ross Aiken Gortner und A. F. Blakeslee, *Beobachtungen über das Toxin von Rhizopus nigricans*. In *Rhizopus nigricans* ist ein in W. l. und aus wss. Lsg. durch 95%ig. A. fällbares Toxin enthalten, dessen Lsg. nicht dialysierbar ist und die Proteinreaktionen gibt. Durch Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl wird das Toxin rasch zerstört. Die tödliche Dosis für Kaninchen betrug, wenn das Toxin intravenös verabreicht wurde, ca. $\frac{1}{250.000}$ pro kg Körpergewicht; bei Verabreichung per os wurden schädliche Wrkgg. nicht beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 34. 353—67. 1/7. CARNEGIE Institution of Washington.)

HENLE.

K. B. Lehmann, *Eignen sich die gehärteten Fette zum Genuß des Menschen?* Mehrere untersuchte Hartfette enthielten durchschnittlich 0,1—6 mg Ni pro kg. Die Bestst. wurden colorimetrisch (mit Dimethylglyoximlsg.) ausgeführt. Fütterungsverss. an Tieren und Menschen wurden mit bestem Erfolg durchgeführt. Die Unterss. haben nichts ergeben, was irgend welche Bedenken gegen die Verwendung der gehärteten Fette zur menschlichen Ernährung rechtfertigen würde. (Chem.-Ztg. 38. 798—99. 23/6. Hygien. Inst. d. Univ. Würzburg.)

SCHÖNFELD.

Heinrich Zeller, *Einfluß von Fett und Kohlenhydrat bei Eiweißhunger auf die Stickstoffausscheidung*. Hunde und Menschen erhielten eine möglichst eiweißarme, aus Fett u. Kohlenhydraten in wechselnden Mengenverhältnissen zusammengesetzte Kost; Harn und Faeces wurden auf ihren N-Gehalt untersucht. Bei einigen Verss. wurde auch der Gehalt des Harns an Harnstoff, NH_3 , Harnsäure, Purinen, Kreatinin, Kreatin, Amino-N, Peptid-N und an S ermittelt. Die Verss. führen zu folgenden Schlüssen: 1. 70—90% Kohlenhydrate lassen sich durch die isodyname Menge Fett ersetzen, ohne daß die N-Ausscheidung das bei reiner Kohlenhydratkost bestehende Minimum überschreitet. — 2. Zur vollständigen Verbrennung des Fettes muß in der Nahrung auf 4 Tle. Fett mindestens 1 Tl. Kohlen-

hydrat kommen. — 3. Der Harnstoff-N kann bis auf 40% des Gesamt-N heruntergehen. — 4. Die Kreatin- und Kreatininausscheidung bleibt bei reiner Kohlenhydrat- und Fettkost die gleiche. — 5. Die Ausscheidung von Neutral-S ist recht gleichmäßig und erst von 90% Fettcalorien an vermehrt; ähnlich verhalten sich Amino-N und Peptid-N. — 6. Die Harnsäure- und Purinausscheidung sinkt im Beginn der reinen Fettperiode; später, auch bei reichlicher Zuckerzufuhr, steigt sie über den in der Zuckerperiode geltenden Wert. — 7. Die durch reine Fettkost bedingte Vermehrung der N-Ausscheidung scheint auf vermehrtem Zerfall von Eiweiß zu beruhen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1914. 213—36. 15/7. Kaiser WILHELM-Inst. für Arbeitsphysiologie.) HENLE.

Clara Jacobson, *Die Geschwindigkeit des Verschwindens von Ammoniak aus dem Blut normaler und thyreoidektomierter Katzen*. Normalen und thyreo-parathyreoidektomierten Katzen injizierte man intravenös $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; vor u. 5 Min. nach der Injektion wurde der NH_3 -Gehalt des Bluts ermittelt. Bei einigen Tieren hatte man die Nierengefäße, bei anderen auch noch die Gefäße, welche Magen, Darm u. Leber versorgen, abgebunden. Das injizierte NH_3 verschwand in allen Fällen außerordentlich schnell aus dem Blut; auf eine besondere NH_3 -zerstörende Kraft der Leber kann aus den Verss. nicht geschlossen werden. Das angewandte Verf. erwies sich somit als für die Unters. der Wirksamkeit der Leber nicht geeignet. (Journ. of Biol. Chem. 18. 133—37. Juli. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Cyrus H. Fiske und James B. Sumner, *Die Bedeutung der Leber bei der Harnstoffbildung aus Aminosäuren*. Normale Katzen sowie solche, deren Leber- und Nierengefäße man abgebunden hatte, erhielten intravenös Glykokoll u. Alanin; vor und nach der Injektion und Operation analysierte man Blut und Muskulatur der Tiere auf ihren Gehalt an Gesamtnichtprotein-N und an Harnstoff. Der Harnstoffgehalt des Blutes und der Muskeln der Tiere, deren Leber außer Funktion gesetzt worden war, erwies sich als ebenso hoch wie der der nichtoperierten Tiere; die Leber kann demnach als Hauptsitz der B. von Harnstoff aus Aminosäuren nicht betrachtet werden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 285—95. Juli. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Albert G. Hogan und Edna L. Ferry, *Die Beteiligung von Bakterien an den Faeces nach Verfütterung von Nahrung, die keine unverdaulichen Komponenten enthält*. Die Faeces von Ratten, welche mit Protein, Stärke, eiweißfreier Milch und Speck ernährt waren, wurden mit Ä., absol. Ä., 80%ig. Ä., 0,2%ig. wss. HCl, 0,2%ig. alkoh. HCl extrahiert. Der resultierende Rückstand betrug 23—41% vom Trockengewicht der Faeces und bestand fast ausschließlich aus Bakterienleibern. Er enthält, auf aschefreie Substanz berechnet, 10,7—12,2% N. (Journ. of Biol. Chem. 18. 177—82. Juli. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Francis G. Benedict, Louis E. Emmes, Paul Roth und H. Monmouth Smith, *Der Gaswechsel normaler Männer und Frauen*. Mit Hilfe des Calorimeters und des Respirationsapp. wurde die O-Aufnahme und CO_2 -Abgabe zahlreicher gesunder Männer und Frauen bestimmt. Dabei wurde Muskeltätigkeit nach Möglichkeit vermieden, u. die Bestst. wurden immer erst ausgeführt, wenn seit der letzten Mahlzeit mindestens 12 Stdn. vergangen waren. Bezüglich der tabellarisch zusammengestellten Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 139—55. Juli. Boston. CARNEGIE Institution of Washington.) HENLE.

Stanley B. Benedict, *Studien über Kreatin- und Kreatininstoffwechsel. I. Darstellung von Kreatin und Kreatinin aus Harn.* Man behandelt den Harn mit alkoh. Pikrinsäure, zers. das gebildete Pikrat mit konz. HCl, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit MgO, filtriert, säuert das Filtrat mit Eg. an, versetzt mit A., filtriert nochmals, versetzt das Filtrat mit 30%ig. ZnCl₂-Lsg., filtriert das resultierende Kreatinin-ZnCl₂-Doppelsalz ab, wäscht mit W. und A. und trocknet. — Zwecks Gewinnung von *Kreatin* kocht man das Kreatinin-Zn-Salz mit W. und Ca(OH)₂, entfernt das Zn mittels H₂S, säuert die vom Zn befreite Lsg. mit Eg. an und dampft ein, worauf das Kreatin auskristallisiert. — Zwecks Gewinnung von *Kreatinin* aus dem Zn-Doppelsalz erwärmt man dasselbe mit konz. NH₃-Lsg., läßt die resultierende klare Lsg. erkalten u. stellt sie in den Eisschrank, worauf reines Kreatinin auskristallisiert. (Journ. of Biol. Chem. 18. 183—90. Juli. New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Stanley B. Benedict, *Studien über Kreatin- und Kreatininstoffwechsel. II. Bestimmung des Kreatins.* Die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man die Kreatinlsg. mit etwa dem gleichen Volumen $\frac{1}{4}$ -n. HCl versetzt und zur Trockne dampft. Den Rückstand löst man in h. W., fügt Pikrinsäurelsg., NaOH und Rochellesalz hinzu und bestimmt das Kreatinin in der gebräuchlichen Weise. — Handelt es sich um die Best. des Kreatins im Harn, so empfiehlt es sich, zwecks Vermeidung übermäßiger Pigmentbildung der mit HCl einzudampfenden Fl. etwas Bleipulver zuzusetzen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 191—94. Juli. New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Stanley B. Benedict und **Emil Osterberg**, *Studien über Kreatin- und Kreatininstoffwechsel. III. Über den Ursprung des Harnkreatins.* Phlorrhizinierte Hunde erhielten zeitweilig keine Nahrung, zeitweilig erhielten sie eine eiweißreiche, aber kreatinfreie Kost; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Kreatin, Kreatinin und Glucose untersucht. In einigen Fällen wurden die Tiere nach Beendigung der Verss. getötet, und es wurde der Kreatingehalt der Muskeln ermittelt. Die Kreatinausscheidung im Harn erwies sich als unabhängig von der Menge der abgebauten Körpersubstanz; während der Verfütterung der eiweißreichen Kost wurde ebensoviel Kreatin ausgeschieden wie während des Fastens. Die Analysen des Muskelgewebes lehren, daß das ausgeschiedene Kreatin nicht von vorgebildetem Muskelkreatin abstammen kann. (Journ. of Biol. Chem. 18. 195—214. Juli. New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Howard B. Lewis, *Studien über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus. II. Die Synthese der Hippursäure und die Geschwindigkeit ihrer Ausscheidung beim Menschen nach Aufnahme von Benzoat.* (Forts. von S. 251.) Kräftige Männer, welche einige Tage proteinarme und glykokollfreie Nahrung zu sich nahmen, erhielten per os Na-Benzooat; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff + NH₃, Hippursäure und freier Benzoessäure untersucht. Freie Benzoessäure trat im Harn nicht auf; das vereinnahmte Benzoat wurde fast quantitativ als Hippursäure ausgeschieden, und zwar erfolgte die Ausscheidung sehr rasch. Der Gehalt des Harns an Harnstoff + NH₃ war während der Hippursäureausscheidung herabgesetzt; der als Hippursäure ausgeschiedene N ist, ebenso wie beim Kaninchen, derselbe N, der unter normalen Bedingungen als Harnstoff ausgeschieden wird. (Journ. of Biol. Chem. 18. 225—31. Juli. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

W. Mc Kim Marriott, *Die Stoffwechselbeziehungen der Acetonsubstanzen.* Ließ man auf das Na- oder NH₄-Salz der *d,l*-Oxybuttersäure im Inkubator frisch zer-

kleinerte Leber oder Muskulatur oder Blut vom Hunde einwirken, so verschwanden nur ganz geringe Mengen Oxybuttersäure, und eine B. von Acetessigsäure oder Aceton wurde nicht beobachtet. Ließ man dagegen auf das Na-Salz der *Acetessigsäure* Hundeleber oder -muskel einwirken, so verschwanden erhebliche Mengen der Acetessigsäure unter B. von l-Oxybuttersäure; die Menge der gebildeten Oxybuttersäure entsprach etwa der Hälfte der verschwundenen Acetessigsäure. — Wurde Hunden oder jungen Schweinen intravenös oder subcutan d,l-Na-Oxybutyrat verabreicht, so erfolgte eine ziemlich rasche Verbrennung der Oxybuttersäure; Aceton und Acetessigsäure erschienen in Harn, Leber und Blut nur in ganz geringer Menge. Wurde einem jungen Schwein acetessigsäures Na subcutan injiziert, so erschienen im Blut nach 2—3 Stdn. neben Acetessigsäure nicht ganz unbedeutliche Mengen Oxybuttersäure. — Phlorrhizinisierte Hunde schieden, wenn ihnen l-Oxybuttersäure injiziert wurde, große Mengen dieser S. unverändert im Harn aus; auch auf Injektion von d,l-Oxybuttersäure reagierten sie mit Ausscheidung von l-Oxybuttersäure, wogegen die d-Komponente in erheblichem Umfange verbrannt wurde. Eine Umwandlung von Oxybuttersäure in Acetessigsäure wurde auch bei den phlorrhizinisierten Hunden nicht beobachtet. Auf Injektion von acetessigsäurem Na reagierten phlorrhizinisierte Hunde mit Ausscheidung erheblicher Mengen von Oxybuttersäure, und zwar trat hauptsächlich die l-Form im Harn auf. — Die Verss. lehren, daß Acetessigsäure im Organismus leicht in d,l-Oxybuttersäure umgewandelt wird, wogegen der umgekehrte Vorgang gar nicht oder nur schwierig zustande kommt, und daß die d-Komponente der d,l-Oxybuttersäure auch im diabetischen Organismus ausgenutzt und verbrannt werden kann. (Journ. of Biol. Chem. 18. 241—62. Juli. St. Louis, Missouri. WASHINGTON University.) HENLE.

A. I. Ringer und E. M. Frankel, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. IX. Die Bildung von Glucose aus Dioxyaceton im diabetischen Organismus.* (Forts. von S. 579.) Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Dioxyaceton verabreicht, so traten erhebliche Mengen Extraglucose im Harn auf. (Journ. of Biol. Chem. 18. 233—36. Juli. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Leo Adler und Ludwig Czapski, *Beiträge zum Chemismus der Jodwirkung.* Jodjodkalium unterscheidet sich in seiner Wrkg. auf den Organismus von Kaninchen vom Jodkalium, wie Vf. zeigen konnte (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 362; C. 1914. I. 1355) dadurch, daß nur ersteres eine höchst charakteristische Zerstörung der Hodenzellen verursacht. Die quantitative Best. des J in den mit NaOH und KNO_3 versetzten Hoden zeigt, daß einfache quantitative Unterschiede in der J-Retention des Hodens nach KJ-Injektion einerseits LUGOL'Scher Lsg. andererseits, die Verschiedenartigkeit der Wrkg. nicht erklären können. Denn obwohl bei kleineren Dosen die Jodjodkalium-Lsg. zu Jodspeicherung im Hoden auch dann führt, wenn eine entsprechende Menge KJ keine Speicherung bewirkt, so kann man doch durch Zufuhr großer Mengen KJ so viel J im Hoden anhäufen, als mit Jodjodkalium kaum zu erreichen ist; trotzdem bleibt die Schädigung des Hodenparenchyms aus.

Qualitative Verss., welche die Art der Bindung des J in beiden Fällen klären sollten, zeigten, daß im Hoden, aber ebenso in Muskeln, Leber und Blut das Jod ausschließlich in anorganischer, ionisierter Form vorhanden ist, gleichgültig ob man KJ oder Jodjodkalium injiziert. Aus den eiweißfreien wss. Extrakten der Organe ließ sich das gesamte J mit Silberacetat ausfällen, in den Eiweißrückständen fand sich nie eine Spur. Auch im Harn findet sich J nur in anorganischer Form. Ob nur J^- -Ionen oder auch JO_3^- -Ionen vorhanden sind, wurde noch nicht entschieden. Jedenfalls muß eine Umwandlung des molekularen J in ionisiertes J stattgefunden haben, und auf dieser Umwandlung müßte die schädigende Wrkg. des

Jodjodkaliums beruhen. (Biochem. Ztschr. 65. 117—28. 3/7. [23/5.] Berlin. II. inn. Abt. u. physiolog. Lab. d. Krankenh. am Friedrichshain.) RIESSEE.

Medizinische Chemie.

Otto Folin und W. Denis, *Stoffwechsel bei Bence-Jonesscher Albuminurie*. Ein an multiplem Rippenmyelom leidender Patient, welcher ständig BENCE-JONESsche Albumose im Harn ausschied, erhielt zeitweilig eine eiweißarme, und sodann eine eiweißreiche Kost; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Protein-N, Harnstoff, NH_3 , Kreatinin, Kreatin, Harnsäure und BENCE-JONESscher Albumose analysiert. Die Ausscheidung des letztgenannten Körpers war während der eiweißreichen Ernährung gesteigert; aber bestimmte Beziehungen zwischen dem Gesamt-N-Gehalt des Harns und seinem Gehalt an der Albumose waren nicht vorhanden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 277—83. Juli. Boston.) HENLE.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Notiz über einen Fall von Pentosurie*. II. Mitteilung. Die im Harn eines anscheinend gesunden Menschen aufgefundene Pentose (Journ. of Biol. Chem. 15. 481; C. 1913. II. 1936) ist noch nicht in kristallinischem Zustande erhalten worden; es scheint sich um eine *d*-Ketoxylose zu handeln. Der Zucker zeigt $[\alpha]_D^{25} = \text{ca. } +33,1^\circ$; sein Phenylsazon hat F. 160 bis 163° und $[\alpha]_D = +0,15^\circ$ (Anfangsdrehung in A. + Pyridin; 0,1 g in 5 ccm); sein *p*-Bromphenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, blaßgelbe Platten aus wss. A., hat F. $130\text{—}131^\circ$ und $[\alpha]_D = -1^\circ$ (Anfangsdrehung in A.; 1 g in 10 ccm). — Zum Vergleich wurden hergestellt: *d*-Lyxose-*p*-bromphenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, Krystalle aus 95%ig. A., F. $161,5^\circ$, $[\alpha]_D = +1,06^\circ$ (Anfangsdrehung in Pyridin; 0,2 g in 3 ccm); *d*-Lyxose-*p*-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$, Krystalle aus 95%ig. A., F. 172° . (Journ. of Biol. Chem. 18. 319—27. Juli. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Takaoki Sasaki und Ichiro Otsuka, *Experimenteller Beitrag zur Kenntnis des putriden Sputums*. (Vortrag auf dem japanischen Kongreß für innere Medizin in Tokio am 1/4. 1912.) Bei der Skatolbildung bei der putriden Bronchitis spielen Bakterien, wie *Pyocyaneus*, denen energische Enzyme, besonders Aminacidase, zur Verfügung stehen, die Hauptrolle. (Dtsch. med. Wochenschr. 1914. 4 Seiten. Sep. vom Vf. 20/5. Tokio.) SCHÖNFELD.

Pharmazeutische Chemie.

O. Tunmann, *Zur Morphologie und Mikrochemie von Podophyllum peltatum L. (Droge)*. Das Harz ist in im Parenchym zerstreut liegenden Zellen (Sekretzellen) enthalten; ihr formloser Inhalt wird durch Kalilauge rötlich gefärbt, aber unter Deckglas nicht gel., durch MILLONS Reagens braunschwarz, durch Vanillinsalzsäure schwach rötlich, durch Kupferacetat dunkelbraun gefärbt, durch konz. HNO_3 gel. Das Podophyllotoxin tritt ziemlich gleichmäßig in allen Parenchymzellen des Rhizoms auf. — Zum Nachweis des Podophylloquercetins erhitzt man 0,02 g des Drogenpulvers auf der Asbestplatte bei 4 cm hoher Flamme, deren Spitze die Asbestplatte erreicht. Zuerst erscheinen Sublimate von Fetttropfen mit Krystallen von Fettsäuren und Phytosterinen, dann schwarzbraune Tropfen von Teerprodd. und bei etwa 280° Krystalle des Quercetins. Diese farblosen bis gelben Krystalle sind unter dem Deckglas in k. A. ll.; aus der Lsg. scheidet sich die Verb. sofort wieder

in Form von Drusen und Sphärüten aus. Bringt man in einen Tropfen der chromgelben Lsg. des Quercetins in H_2SO_4 einen größeren Krystall von Ammoniummolybdat, so wird letzterer schnell schiefergrün, dann blau und umgibt sich allmählich mit einer tiefblauen Zone, die immer größer wird. Das Podophylloquercetin ist anscheinend in der Zelle zusammen mit dem Podophyllotoxin lokalisiert. (Pharm. Zentralhalle 55. 619—23. 2/7.) DÜSTERBEHN.

Erw. Richter, *Zur Wertbestimmung und Charakteristik homöopathischer Urinkturen*. Es werden die äußeren Eigenschaften, die D., der Extrakt- und Fettgehalt, sowie die Erhöhungszahl nach ANSELMINO von 29 selteneren homöopathischen Tinkturen mitgeteilt. (Pharm. Zentralhalle 55. 643—55. 9/7. Leipzig. Lab. d. homöopath. Zentral-Apotheke von Dr. W. SCHWABE.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *Recordin*. Dieses von A. DRECHSEL, Chemnitz, in den Handel gebrachte Mittel gegen Arterienverkalkung etc. besteht der Hauptsache nach aus NaCl, daneben fanden sich Phosphate, Sulfate, Carbonate und Tartrate des Ca, Mg u. Na. Als Tablettenfüllmaterial sind Bolus und Stärke verwendet worden. (Apoth.-Ztg. 29. 628. 11/7. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Lösung und Absorption im Boden*. Der Vf. hat für die bodenkundlich-pflanzenphysiologisch interessanten Rkk. *Lösungs- und Absorptionsgleichungen und Isothermen* aufgestellt, welche einen Einblick gewähren in das verschiedenartige Verhalten der Nährstoffe zum W. und zum Boden, und welche zeigen, inwieweit die Salzmengen reversibel gel. und absorbiert werden können, und inwieweit sie irreversibel gel. und absorbiert sind (Einzelheiten im Original). (Landw. Jahrb. 46. 413—30. 15/5.) SCHÖNFELD.

Gaston Chardet, *Die Chemie des Ackerbodens. Die Umwandlung der Aminosäuren*. Der Vf. bespricht die Umwandlungen und Entstehung der Aminosäuren des Ackerbodens und ihre Bedeutung für die Pflanzenwelt. Ferner wurde unter Anwendung der Methode von SÖRENSEN die *Best. des Aminosäure-N* in verschiedenen Böden ausgeführt. Der Aminosäure-N betrug 50—70% des Gesamtstickstoffs, der NH_3 -N betrug 5—10%; 20—30% N blieb an Humussäuren gebunden. Ausführung der Best.: 20 g Erde werden mit 2%_{ig} Sodalsg. in der Kälte behandelt, die Fl. dekantiert und mit W. nachgewaschen, ohne jedoch zu filtrieren. Die Lsg. wird in einem Kolben mit HCl angesäuert, wobei die Humussäuren gefällt werden. Sollte die Fl. stark gefärbt sein, so wäscht man sie mit einigen cem $AgNO_3$ -Lsg. Darauf wird filtriert und auf 250 cem aufgefüllt, 125 cem dienen zur NH_3 -Best. in einem App. nach AUBIN in Ggw. von MgO. Die übriggebliebenen 125 cem werden neutralisiert und mit 15 cem Formol versetzt. Darauf wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert und auf diese Weise der Aminosäure-N bestimmt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 137—44. 10/5.) SCHÖNFELD.

Gaston Chardet, *Die Chemie des Ackerbodens. Umwandlung der Purine*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Es werden der Abbau der Nucleoproteide und die gegenseitigen Umwandlungen der Purinkörper besprochen. Die Purinbasen gelangen in den Ackerboden entweder in Form von Nucleinsäuren, oder sie werden aus den Nucleoproteiden der toten Mikroorganismen gebildet. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 154—55. 24/5.) SCHÖNFELD.

J. Vasters, *Beobachtungen über die Unkrautbekämpfung durch Kainit*. (Nach Verss. von Th. Remy.) Die Ergebnisse der Feldverss. waren folgende: Der Kainit verdient für die Unkrautbekämpfung durchaus Beachtung. Die Mindestgabe beträgt 12—14 dz pro Hektar, die Höchstmenge 20 dz. Auf vollen Erfolg ist nur zu rechnen, wenn der Kainit auf feuchte Pflanzen gestreut, und wenn darauf ein regenfreier Tag folgt; feine Mahlung erhöht die Nutzwirkung. Der Kainit tötet nicht alle Unkräuter ab; empfindlich sind *Ackersenf*, *Hederich*, *Windenknöterich*, *Ackerhundskamille*, *Ackerehrenpreis*, *Miere*, *Nessel*, *Kreuzkraut* u. *Kornblume*; mäßig empfindlich *Turmkraut*, *Flohknöterich* und *Spörgel*; wenig empfindlich *Melde*, *Sau-distel* u. *Erdrauch*. Am empfindlichsten gegen Kainit ist *Gerste*; andere Getreidearten vertragen Kainit als Kopfdünger recht gut. Die Vorzüge der Verwendung von Kainit sind zusammengefaßt folgende: Kainit kann im Gegensatz zum Kalidüngesalz und Chilesalpeter unbedenklich in der zur Unkrautvertilgung erforderlichen Menge verwendet werden. Augenblicküberschüsse an Kali kommen der Nachfrucht etc. zugute. Die Hauptbestandteile des Kainits sind KCl und besitzen, mit Ausnahme von MgCl_2 , ein niedriges Mol.-Gew., Umstände, welche die plasmolyisierende Wrkg. auf die Zelle steigern. Die Giftwrkg. der Nebenbestandteile ist bei Verwendung in den erforderlichen Mengen nicht so groß, daß für das Getreide dauernder Schaden entsteht. (Landw. Jahrb. 46. 627—57. 19/6. Kgl. Landw. Akademie. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Bodenlehre u. Pflanzenbau.) SCHÖNFELD.

Leopold Wilk, *Untersuchungen über die Acidität der wichtigsten Handelsfuttermittel*. Es wurde der Gehalt an Fett, an freier Fettsäure und Protein verschiedener Ölkuchen, Maisschlempen, Reisfuttermehle etc. ermittelt; die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Die mittleren Prozentzahlen für den Ölsäuregehalt im Fett der Futtermittel mit Anschluß der säurereichen sind: *Kürbiskuchen* 2% (n. 0—5%), *Sonnenblumenkuchen* 2,6% (n. 5—10%), *Rapskuchen* 5,0% (n. 5—10%), *Leinkuchen* 11,6% (n. 5—20%), *Erdnußkuchen* 26,9% (n. 20—50%), *Maistrocken- und Stärkeschlempen* 27,4% (n. 20—35%), *Sesamkuchen* 59,8% (n. 30—75%), *Reisfuttermehle* 68,5% (n. 60—75%). (Ztschr. f. landw. Verss.-Wesen Österr. 17. 231—69. Mai.) SCHÖNFELD.

Oskar Wellmann, *Fütterungsversuche an Kälbern und Ferkeln mit Vollmilch und korrigierter Magermilch*. Aus den Ergebnissen, welche durch Stoffwechselverss., bei Verfütterung von Vollmilch, Diafarinmilch, Mehlmagermilch und homogenisierter Milch, an 1 Kalb und 8 Ferkeln, sowie durch die Analyse der Körpersubstanz von 5 Ferkeln ermittelt wurden, sei folgendes mitgeteilt: Die durch verzuckerte Mehlstärke auf den Nährwert der Vollmilch korrigierte Magermilch erfordert bei Verfütterung an Kälber besondere Vorsicht, da sie hier Durchfall verursacht. Die Ferkel verzehren die Diafarinmagermilch ohne nachteilige Wrkg. Die tägliche Gewichtszunahme der Ferkel betrug 2,5—3,1 kg pro 100 kg. Die Intensität der Gewichtszunahme nimmt mit dem Alter ab. Am vorteilhaftesten wirkte die viel Kohlenhydrate enthaltende Mehlmagermilch und Diafarinmilch. Von dem verd. N Gehalt der Nahrung haben die Ferkel 36—74% im Organismus zurückbehalten. Der relative physiologische Nutzwert der verschiedenen Milcharten schwankt zwischen 84,3 und 89,5%. Die Ferkel haben pro 1 kg Gewichtszunahme 5,1—7,1 cal. verbraucht. Die Kosten der Ferkelaufzucht waren bei Verfütterung von Mehl- und Diafarinmagermilch am geringsten. Der Analyse der Körpersubstanz zufolge (s. Tabellen) setzt das Mangoliczaferkel mehr Fett, das Berkshiereferkel mehr Fleisch an. Die Ferkelanalysen bestätigten die Ergebnisse der Stoffwechselunterss. über den N- und Energieumsatz. (Landw. Jahrb. 46. 499—626. 19/6. Zootechn. Inst. der tierärztl. Hochschule. Budapest.) SCHÖNFELD.

S. Goy, *Zur Frage der Verdaulichkeit des Torfes*. Erwiderung an VÖLTZ. (Vgl. VÖLTZ, DIETRICH, Landw. Jahrb. 45. 1; C. 1914. I. 2014; siehe auch S. 429.) Daß bei größeren Torfgaben eine Minusverdauung eintritt, ist durch eine spezifische Eigenschaft des Torfes selbst zu erklären. Die stickstoffhaltigen Verdauungssäfte werden vom Torf gebunden, auch andere Verdauungsfermente werden möglicherweise unwirksam gemacht. Je mehr Torf durch den Verdauungskanal geht, um so größer ist diese Wrkg. (Landw. Jahrb. 46. 403—8. 15/5. Agrikulturchem. Inst. der Univ. Königsberg.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Völtz, *Verdaulichkeit des Torfes*. Erwiderung auf die vorstehenden Ausführungen. (Landw. Jahrb. 46. 409—12.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

Otto Hauser und H. Herzfeld, *Die „Heliodore“ aus Südwestafrika*. Das untersuchte *Heliodor* bildet hexagonale Prismen; Farbe hellgelb mit grünem Stich; D. 2,74; Doppelbrechung negativ; Spaltbarkeit nach der Basis deutlich, nach (1010) kaum merklich; Bruch muschelrig. Das Mineral gehört zu den Beryllen, und zwar handelt es sich um eine Varietät des *Smaragds*. Mittelwerte aus 5 Analysen: BeO 13,88%; Al_2O_3 18,60%; SiO_2 66,89%; Fe_2O_3 0,55%; U_3O_8 etwa 0,02—0,04%. Fe_2O_3 ist dem Al_2O_3 isomorph beigemischt. Als charakteristische Merkmale gegenüber ähnlichen Beryllvorkommen können gelten: 1. Deutliche bläuliche Phosphoreszenz bei Einw. von Kathodenstrahlen; 2. bei längerer Belichtung mit Kathodenstrahlen schlägt die Farbe von Gelbgrün in fahles Grün um; 3. das Mineral ist opalescent und zeigt schwache grüne Fluoreszenz; 4. schwache Radioaktivität, hervorgerufen durch den U-Gehalt. (Chem.-Ztg. 38. 694—95. 2/6. Technol. Inst., Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

Felix Rosenkränzer, *Über die Geschwindigkeit der Auflösung von Zinkblende und Bleiglanz in verdünnter Schwefelsäure*. Es wurde die Frage nach der Angreifbarkeit sulfidischer Erze durch verd. Mineralsäuren, insbesondere H_2SO_4 , aufgerollt und an Zinkblende und Bleiglanz experimentell untersucht. Bei Verss. mit Clausenthaler Blende zeigten sich folgende Gesetzmäßigkeiten: Die entwickelte H_2S -Menge y ist direkt proportional 1. der Zeitdauer Z der Rk., 2. der H_2SO_4 -Konzentration $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, 3. der Oberflächengröße O , und 4. der absoluten angewandten Menge des Sulfids M , d. h. $y = f \cdot Z \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot O \cdot M$, worin f einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Der Einfluß der Temp. ändert sich, unabhängig von der Korngröße, nach einer Exponentialfunktion nach der Gleichung: $y = e^{a\delta + b} = K \cdot e^{a\delta}$, worin y = entwickelte H_2S -Menge, e = Basis des natürlichen Logarithmensystems, δ = Temp., a und K = Konstanten. Für $\delta = 0^\circ$ ist $y_0 = K$, die entwickelte H_2S -Menge: $y = c \cdot Z \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot O \cdot M \cdot e^{a\delta}$ (c = Einheits- und Materialkonstante).

Zum Schluß wird die Frage erörtert, ob die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den Ergebnissen der Unterss. von NERNST, NOYES etc. (vgl. NERNST, Theoretische Chemie, VII. Aufl., S. 610) über heterogene Rkk. übereinstimmen. Nach den vorliegenden Versuchsdaten (s. a. Tabellen im Original) wird die Geschwindigkeit der Einw. von verd. H_2SO_4 auf Zinkblende und Bleiglanz von der Diffusionstheorie der Geschwindigkeit heterogener Rkk. nicht umfaßt. Ähnliche Anomalien sind schon beobachtet worden, z. B. beim Schmelzen des Quarzes, beim Auflösen von As_2O_3 in W. Beim Angriff auf Zinkblende und Bleiglanz durch verd. H_2SO_4 dürfte es sich um eine der Umsetzungsreaktion zu Sulfat und H_2S

vorausgehende, langsam verlaufende Lsg. des Erzes handeln, deren Ursache vielleicht in allmählicher Hydrolyse zu suchen ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 319—34. 23/6. Chem. Lab. d. Bergakademie Clausthal.) SCHÖNFELD.

Herbert Edmeston Watson und Gostabehari Pal, *Über die Radioaktivität der Gesteine der Goldfelder von Kolar*. Vfl. untersuchten mittels einer neuen Methode (Schmelzen der Gesteine mit Kaliumhydroxyd unter vermindertem Druck) den Kaliumgehalt einer Anzahl von Schiefen aus verschiedenen Teilen der Goldfelder von Kolar (Mysoreplateau, östlich von Bangalore). Der Radiumgehalt dieser Schiefer erwies sich annähernd konstant und betrug im Mittel $0,19 \times 10^{-12}$ g pro g Gestein. Einige Gesteinsproben späteren Alters enthielten mehr Radium (0,82 bis $6,90 \times 10^{-12}$ g pro g). (Philos. Magazine [6] 28. 44—51. Juli. Bangalore. Indian Inst. of Science.) BUGGE.

Et. Barral, *Zusammensetzung des Wassers der Limans von Odessa*. Analysiert wurde das W. der Limans von Kualnick (I.), Kadjibeiski (II.) und Klein-Lieenthal (III.). Das W. wurde am 16., 17. und 18/8. 1913 geschöpft. — Das W. der Limans ist schwach alkal., es enthält Spuren von NH_3 und riecht schwach nach Fischen und H_2S . Die freie CO_2 wurde nicht bestimmt; gebundene CO_2 ist kaum vorhanden:

	I.	II.	III.
D.°	1,0534	1,0345	1,0183
Grade BAUMÉ	7° 3'	4° 9'	2° 5'
Trockenrückstand bei 120°	82,684	45,410	21,674
„ „ über H_2SO_4	100,320	53,872	25,884
Basen, ber. als Sulfate	100,206	53,985	25,815
NaCl.	61,0307	34,6813	16,8520
KCl	0,7960	0,8527	0,4550
MgCl ₂	16,5916	7,6485	3,1554
CaCl ₂	0,8688	0,4776	0,3435
CaSO ₄	3,2415	0,6724	0,5205
MgBr ₂	0,2476	0,1003	0,0633
Organ. Br, als Br	0,025	0,010	—
Mineral. J, als J	0,00055	—	—
SiO ₂	0,018	0,010	0,015
NaNO ₃	0,0017	—	—
Ammoniak-N	0,036	0,079	0,016
Eiweiß-N, als NH_3	0,068	0,086	0,021

Nitrate, Al, Fe etc. fehlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 630—34. 5/7. Lyon. Fak. d. Med.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Droste, *Jodeosin als Indicator zur Bestimmung des Glasalkalis*. (Vgl. S. 90.) Vfl. weist darauf hin, daß auch W. LENZ, desgleichen die Physikal.-Techn. Reichsanstalt das Jodeosin als geeigneten Indicator für die Best. des Glasalkalis bezeichnet haben. (Pharmaz. Ztg. 59. 541. 8/7. Hannover.) DÜSTERBEHN.

Paessler, *Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder*. Ein Gehalt an freier H_2SO_4 setzt die Haltbarkeit des Leders mehr oder weniger herab. Als Quellen für die Herkunft der H_2SO_4 kommen alle möglichen Bearbeitungen des Leders in Betracht, so z. B. das Pickeln, das ist die Behandlung des Rohmaterials

mit NaCl-Lsg., der oftmals H_2SO_4 zugesetzt wird, Verwendung von verd. H_2SO_4 zum Schwellen des Leders, desgl. als Entkalkungsmittel, Verarbeitung pflanzlicher Gerbstoffauszüge, welche freie H_2SO_4 oder SO_2 enthalten, endlich die Anwendung von H_2SO_4 zum Bleichen des fertigen Leders, beim Färben mit sauren Anilinfarbstoffen und die Schwärzung mit H_2SO_4 -haltigen Schwärzen und Zurichtemitteln. — Zur Best. der freien H_2SO_4 sind die verschiedensten Methoden mitgeteilt worden, Vf. führt die wichtigsten genau an und unterzieht sie einer kritischen Besprechung. Allen haftet der grundsätzliche Fehler an, daß bei ihnen die Sulfationen und nicht die Wasserstoffionen (der charakteristische Bestandteil der freien H_2SO_4) bestimmt wird. Als sicherstes Mittel zum Nachweis freier H_2SO_4 kommt allein die Dialyse des Leders in Betracht, da die Aufnahme der S. durch die Haut und durch das Leder auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen ist. Je mehr freie H_2SO_4 der Haut dargeboten wird, ein desto geringerer Prozentsatz davon geht in die Haut; je weniger freie H_2SO_4 der Blöße dargeboten wird, ein desto größerer Prozentsatz geht in die Haut. In keinem Falle wird die S. von der Haut vollständig aufgenommen. Selbstverständlich muß dieser Adsorptionsvorgang umkehrbar sein, d. h. die S. muß durch Dialyse wieder von Leder trennbar sein. Man dialysiert gegen W. Man kann so noch 0,1% freie H_2SO_4 im Leder nachweisen. — Vf. ist zurzeit damit beschäftigt, das Verf. zu einem quantitativen auszuarbeiten. (Collegium 1914. 509 bis 517. 4/7. Freiberg i. S. Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.) GRIMME.

Urbain J. Thuau und R. Madru, *Die Schwefelsäure in Ledern und in sulfitierten Extrakten. Analyse sulfitierter Extrakte*: Das Verf. zerfällt in drei Abschnitte, Best. der Sulfate, der Summe Sulfat + Gesamt- SO_2 und der freien SO_2 . 1. *Best. der Sulfate*. Eine gewogene Menge Extrakt wird mit reichlich W. verd., mit HCl versetzt und in der Siedehitze mit $BaCl_2$ ausgefällt. Nd. auf quantitativem Filter mit HCl-haltigem W. und schließlich mit A. auswaschen, trocknen und glühen. Berechnen als SO_3 . — 2. *Best. der Summe von Sulfat + Gesamt- SO_2* . Der Extrakt wird nach Zusatz von 2 g Soda + 1 g KNO_3 auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand über einer Alkoholflamme calciniert, die Asche in HCl gel. und im Filtrat SO_3 bestimmt. Differenz zwischen 2 u. 1 $\times 0,8$ = Gesamt- SO_2 . — 3. *Best. der freien SO_2* . Verdünnen des Extrakts mit W. und abdestillieren in n. NaOH, oxydieren mit Brom, konzentrieren und SO_3 mit $BaCl_2$ fällen. (Collegium 1914. 527—33. 4/7.) GRIMME.

G. W. Raiziss und H. Dubin, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. Man versetzt 2 ccm Harn mit 0,5 ccm BENEDICTSchen Reagenses, dampft zur Trockne, glüht, löst in 2 ccm verd. HCl, neutralisiert mit NaOH, säuert mit 1 Tropfen HCl an, fügt eine Lsg. von Benzidinchlorhydrat hinzu, filtriert den resultierenden Nd. ab, wäscht mit k. W., löst ihn in h. W. unter Zusatz von etwas NaOH, läßt erkalten, versetzt mit konz. H_2SO_4 u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ entspricht 0,000099 g S. (Journ. of Biol. Chem. 18. 297—303. Juli. Philadelphia.) HENLE.

A. E. Taylor und C. W. Miller, *Bestimmung des Phosphors in biologischem Material*. Detaillierte Vorschriften zur Best. des P in Harn, Faeces u. Blutserum. Das zu analysierende Material wird unter Zusatz von Na_2CO_3 verascht, der Rückstand mit HNO_3 , NH_4 -Nitrat, NH_4 -Molybdat und H_2SO_4 behandelt, der Nd. zentrifugiert, gewaschen, in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel., das freigemachte NH_3 verjagt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure zurücktitriert. Die Differenz zwischen der zugesetzten Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und $\frac{1}{10}$ -n. Säure entspricht der vorhandenen Phosphorsäure, und zwar entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 0,00025 g H_3PO_4 . — Zur Best. sehr ge-

ringer Mengen Phosphors eignet sich das colorimetrische Verfahren: man löst den Phosphorsäure-Molybdänniederschlag in NaOH, versetzt mit Phenylhydrazin und H_2SO_4 , u. vergleicht die sich entwickelnde blaue Färbung mit der einer aus Na_2HPO_4 , Molybdänlg., NaOH, Phenylhydrazin und H_2SO_4 bereiteten Standardlg. (Journ. of Biol. Chem. 18. 215—24. Juli. Philadelphia. University of Pennsylvania) HENLE.

Emil Votoček und B. Potměšil, *Über die Bestimmung der Rhamnose in Gegenwart anderer Methylpentosen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3653; C. 1914. I. 22.) Das Verf. zur Best. der Rhamnose beruht auf der Umwandlung des Zuckers in α -Rhamnohexonsäure und Oxydation derselben zu Schleimsäure. Man behandelt die Rhamnose in Ggw. einiger Tropfen Ammoniakfl. mit 2 Mol. HCN von mittlerer Konzentration, verjagt nach 24 Stdn. den HCN-Überschuß durch Kochen und verseift das Reaktionsprod. mit der berechneten Menge Natronlauge. Sobald die Fl. kein NH_3 mehr entw., dampft man dieselbe zur Trockne, löst den Rückstand in 60 ccm HNO_3 , D. 1,15, dampft die Lsg. im Wasserbade auf $\frac{1}{2}$ ihres Volumens ein und stellt sie unter häufigem Reiben der Gefäßwandungen 48 Stdn. bei Seite. Man sammelt den krystallinischen Nd. von Schleimsäure, wäscht ihn mit 20 ccm k. W., trocknet ihn und wägt. 100 Tle. wasserfreie Rhamnose liefern hierbei im Mittel 45,5 Tle. Schleimsäure. — In Ggw. von Rhodeose fielen die Resultate weniger konstant aus, doch waren sie immerhin noch brauchbar. Der Zweck des Verf. besteht nicht darin, kleine Mengen von Rhamnose in Ggw. großer Mengen anderer Zucker zu bestimmen, sondern die von der hydrolytischen Spaltung gewisser Glucoside herrührenden Methylpentosensirupe zu analysieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 634—39. 5/7. Prag. Lab. f. organ. Chem. d. böhm. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Frederick Bates und Francis P. Phelps, *Einfluß der atmosphärischen Verhältnisse bei der Prüfung von Zuckern.* Es wird darauf verwiesen, daß bei dem Filtrieren von Zuckerlsgg. durch Verdunstung von W. eine Konzentrationsänderung stattfindet; die Größe des dadurch bedingten Fehlers ist bis jetzt noch nicht genauer bestimmt worden. Die Ergebnisse der Unterss. der Vff. lehren, daß die atmosphärischen Verhältnisse häufig einen verhältnismäßig großen Fehler verursachen können, der indes immer vermieden werden kann. Die Umstände, die die Stärke der an der Oberfläche einer Fl. stattfindenden Verdunstung beeinflussen, sind sehr mannigfaltig, u. ihre Einw. ist sehr veränderlich. Vff. verfolgen die hier obwaltenden Verhältnisse zunächst rechnerisch und besprechen dann die beiden Verff. zur Best. der Größe dieses Fehlers; bei dem ersten wird die Lsg. während des Filtrierens gewogen, bei dem zweiten die Änderung der Polarisation ermittelt, die der verdunsteten Menge W. proportional ist. Um nicht auf die atmosphärischen Verhältnisse, wie sie innerhalb eines Jahres von selbst eintreten, allein angewiesen zu sein, wurde ein Thermostat von 15 cbm Inhalt benutzt, der auf jede beliebige Temp. innerhalb 18 und 39° bei jeder beliebigen relativen Feuchtigkeit zwischen 17 und 92% genau eingestellt werden konnte. Die Unterss. wurden angestellt mit Raffinadezucker und mit Rohzucker. Die Einzelergebnisse sind in Tabellen und in Schaubildern zusammengefaßt.

Die Ergebnisse sind für Rohzucker bei einmaliger Filtration der Lsg., daß die Zunahme der Polarisation infolge von Verdunstung bei den gewöhnlichen Prüfungen und den gewöhnlich herrschenden atmosphärischen Verhältnissen vernachlässigt werden kann, falls die Dauer der Filtration 10—12 Min. nicht übersteigt. Bei zweimaliger Filtration von nicht weniger als einem Viertel der Lsg. darf indes die Verdunstung nicht vernachlässigt werden; die Zunahme der Polarisation kann sich dabei auf mehrere Zehntelgrade VENTZKE belaufen. Es ist also hier bereits unter gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen Vorsorge gegen die

Verdunstung zu treffen, die, abgesehen von Anbringung einer Korrektur (vgl. Original), durch Bedecken des Trichters mit einem Uhrglase geschehen kann. Diese Maßregel verhindert auch für jedwede Beschaffenheit der atmosphärischen Verhältnisse eine Zunahme der Polarisation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 579 bis 596. Juli.)
RÜHLE.

N. Petkow, *Über die Untersuchung der nach Bulgarien eingeführten Glucose*. Alle in Bulgarien, namentlich aus Nordamerika eingeführte Glucose soll frei sein von SO_2 , Sulfiten, freier H_2SO_4 , As-, Pb-, Ba- u. anderen schädlichen Metallverbb. und fremden, zur Verfälschung dienenden Zusätzen, wie Mehl, Saccharin u. a. Vf. gibt kurz die Verf. an, die zur Unters. der Glucose hierauf vorgeschrieben worden sind. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 242—44. 15/7. [18/3.] Sofia. Chem. Staatslab. des Finanzministeriums.)
RÜHLE.

W. Moeller, *Über Celluloseextrakte und deren Nachweis in Gerbestrukturen und Ledern*. (Vortrag in der deutschen Sektion des I. V. L. I. C. am 21/6. 1914 in Frankfurt a. M.). Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen, bereits früher (S. 591 und Collegium 1914. 319; C. 1914. I. 2213) behandelten Fragen. (Vgl. nachf. Ref.) (Collegium 1914. 488—93. 4/7. Hamburg.)
RÜHLE.

J. H. Schulte, *Nochmals Sulfitcelluloseextrakt*. Erwiderung auf die Ausführungen MOELLEBS hierzu (Collegium 1914. 319; C. 1914. I. 2213). Polemik. (Collegium 1914. 493—98. 4/7. [23/6.] Köln-Ehrenfeld.)
RÜHLE.

Ad. Stetter, *Über Katalase und Reduktasebestimmung von Kuhmilch in der Praxis und über Beziehungen zwischen Katalase und Reduktase einerseits und spezifischem Gewichte, Fett und Acidität andererseits*. Es sollte festgestellt werden, ob die Best. des Katalase- und Reduktasegehaltes für die Praxis von Bedeutung ist, und ob die in der Überschrift genannten Beziehungen tatsächlich bestehen. Vf. bespricht zunächst die vorliegende Literatur, die Anstellung und Ausführung der Unters., deren Dauer sich auf ein Jahr erstreckte, und gibt die zahlreichen Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt. Danach bestehen solche Beziehungen zwischen dem Katalase- und Reduktasegehalte einerseits und der D. u. dem Fettgehalte andererseits nicht, wohl aber entspricht ein hoher Säuregrad meist einem hohen Reduktasegehalte. Ferner zeigt es sich, daß es ratsam ist, nicht allein auf den Ausfall der Katalase- und Reduktaseprobe hin zu urteilen, sondern dabei auch den Säuregrad mit heranzuziehen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 369—81. 15/7. Hameln. Milchw. Inst.)
RÜHLE.

K. Zölsf, *Bestimmung des Lebertrans in Emulsionen*. Vf. führt aus, daß eine genaue Fettbest. (nicht Lebertranbest.) nur durch Extraktion im Soxhletapp. möglich ist, und daß der ernährungsphysiologische Wert einer Lebertranemulsion von dem Trangehalt, der Güte des Trans und der Bereitungsweise abhängt. Die Güte des Trans beruht indessen nicht nur auf den vom Arzneibuch geforderten physikalischen Konstanten, sondern ganz wesentlich auch auf seinem zwischen 1,5—5% schwankenden Gehalt an Eiweiß, Lecithin, Cholesterin und mehr oder minder abgebauten Aminen. (Pharmaz. Ztg. 59. 542. 8/7. Lab. von J. E. STROHSCHNEIN, G. m. b. H.)
DÜSTERBEHN.

Otto Folin und W. Denis, *Nephelometrische Methoden zur Bestimmung des Acetons, der Acetessigsäure und der β -Oxybuttersäure im Harn*. Man säuert den zu analysierenden Harn mit H_2SO_4 an, aspiriert das Aceton mittels Luft in eine

2%ig. wss. NaHSO₃-Lsg., versetzt die Lsg. mit SCOTT-WILSONSchem Reagens [alkal. Lsg. von Hg(CN)₂ u. AgNO₃] und vergleicht im Colorimeter mit einer aus Aceton, Disulfit und SCOTT-WILSONSchem Reagens bereiteten Standardlsg. Die Acetessigsäure bestimmt man in einer zweiten Probe Harns derart, daß man diese mit verd. H₂SO₄ erhitzt, die Menge des resultierenden Acetons in der angegebenen Weise ermittelt und die Menge des zuvor gefundenen Acetons abzieht. — β -Oxybuttersäure wird nach Entfernung des Acetons und der Acetessigsäure (durch Kochen mit verd. H₂SO₄) mittels CrO₃ zu Aceton oxydiert und dies in der angegebenen Weise bestimmt. (Journ. of Biol. Chem. 18. 263—71. Juli. Boston.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Quantitative Bestimmung von Eiweiß im Harn*. Hierzu eignet sich die von KOBER (Journ. of Biol. Chem. 13. 485; Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 290; C. 1913. I. 1285. 1522) angegebene nephelometrische Methode unter Verwendung einer Standardlsg. aus frischem, hämoglobinfreiem Blutsrum, sowie die gebräuchliche gravimetrische Methode, bestehend in mehrmaligem Zentrifugieren des mit Essigsäure angesäuerten Harns, Waschen des Nd. mit 50%ig. Δ , Trocknen und Wägen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 273—76. Juli. Boston.) HENLE.

Edward Henry Rennie und Alfred Ernest Dawkins, *Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Brucin in Gegenwart von Metallnitraten*. Da, wie WINKLER (vgl. LUNGE, Ztschr. f. angew. Ch. 15. 241; C. 1902. I. 1076) gezeigt hat, die Brucinrk. von der salpetrigen S. ausgeht und hiermit eine Ähnlichkeit mit der Rk. zwischen Cu und HNO₃ (Journ. Chem. Soc. London 99. 1035; C. 1911. II. 192) besitzt, wurde der Einfluß von Natrium-, Kalium-, Caesium-, Rubidium- u. Strontiumnitrat auf die Brucinrk. colorimetrisch in der Weise bestimmt, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Zeit gemessen wurde, die zum Eintritt einer bestimmten Färbung [durch eine Co(NO₃)₂-Lsg. gegeben] erforderlich war. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit durch Licht, erhöhte Temp. u. durch wachsende Konzentration der Salze vergrößert wird; hemmende Wrkgg. der Salze konnten jedoch nicht beobachtet werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1487—90. Juni. Adelaide. Univ.)

FRANZ.

H. E. Reeser, *Die Konglutinationsmethode*. Die Technik dieser Methode ist der der Komplementbindungsrk. ähnlich; der Unterschied besteht hauptsächlich darin, daß als Index statt der Hämolyse die Zusammenballung der roten Blutkörperchen dient. Zur Ausführung sind erforderlich: 1. Komplement (frisches Pferdeserum); 2. das zu untersuchende, durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 56° seines Komplements bebaute Serum; 3. ein mit dem zu untersuchenden Serum korrespondierender Bacillenextrakt; 4. inaktives, $\frac{1}{2}$ Stde. auf 56° erhitztes, Rinderserum als konglutininhaltiger Stoff; 5. Blutkörperchenaufschwemmung (defibriniertes und gewaschenes Schafblut). — Es wurden Verss. über Konglutination bei Malleus, Syphilis und seuchenhaftem Rinderabort angestellt. Bei Malleus wurden befriedigende, bei Syphilis weniger günstige, bei seuchenhaftem Rinderabort unbrauchbare Resultate erzielt. — Die Arbeit enthält ferner Angaben über die Wrkg. von Rinder-, Pferde-, Schaf-, Ziegen-, Schweine- und Meerschweinchenserum auf Blutkörperchen von Pferd, Rind, Hammel, Schwein, Meerschweinchen und Ziege. (Folia microbiologica 3. Heft 1. 34 Seiten. Juni. Rotterdam. Reichsseruminstitut. Sep. v. Vf.) HENLE.

Technische Chemie.

C. Günther und A. Herzfeld, *Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrik-*

abwässern in der Zeit von 1899 bis Anfang 1913. Bereits in den Jahren 1876—1880 war eine solche Kommission tätig; sie gelangte zu dem Ergebnisse, daß die Reinigung am zweckmäßigsten nach dem Verf. von KNAUER durch Erhitzen der Abwässer mit CaO geschehe. Im Jahre 1899 wurde die Kommission neu gebildet mit der Aufgabe, die inzwischen in Aufnahme gekommenen Verff. zu prüfen. Richtungsgebend für die Tätigkeit des Erfinders auf diesem Gebiete nicht nur, sondern auch für alle Beteiligten wurde ein Bericht des Vorsitzenden dieser Kommission, SCHMIDTMANN, am 4/6. 1901 versandt; darin wurde empfohlen, die Abwässer, die je nach der Stelle des Betriebes, wo sie entstehen, verschieden nach Zus. und Leichtigkeit der Reinigung sind, zu trennen und gesondert zu reinigen. So bedürfen die Fall- u. Kondenswasser meist keiner Reinigung. Die Rübenschwemm- und -waschwässer sind schon durch Entfernung der mechanisch beigemengten Verunreinigungen durch Fangvorrichtungen ganz erheblich zu reinigen. Am schlimmsten sind die Schnitzelpreß- u. -schwemmwasser, die Knochenkohlenabwässer, sowie die Tücherwaschwässer u. Scheuerwässer; ihre Menge ist aber gering im Verhältnisse zur gesamten Abwassermenge, und ihre Reinigung erfolgt nach einem biologischen Verf.

Außer der Trennung der Abwässer versuchte man, auch durch besondere Verf. der Auslaugung der Rübenschnitzel (STEFFENSches Brühverf., Preßdiffusion von HYROS-RAK) die Entstehung der für den Vorfluter besonders schädlichen Diffusionsablauf- u. Schnitzelpreßwässer überhaupt zu verhindern, sowie ferner einen Teil des gebrauchten Wassers im Betriebe wieder zu verwerten.

Vff. geben weiterhin eine Beschreibung der zahlreichen von der Kommission geprüften Anlagen und der von der Kommission veranlaßten Sonderprüfungen. Die gesamten Erhebungen ergeben, daß es zurzeit kein Verf. gibt, das etwa als Universalverf. für alle Fälle geeignet wäre; es muß vielmehr in jedem einzelnen Falle geprüft werden, welches Verf. unter den besonderen Vorfluter- u. sonstigen Verhältnissen am zweckmäßigsten zur Einführung gelangt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 139—68. Juli.) RÜHLE.

Ed. W. Albrecht, *Norwegischer und spanischer Kies.* Bemerkungen zu den Ausführungen von KEPPELER u. UHLMANN (vgl. Chem.-Ztg. 38. 318. 597; C. 1914. I. 1379. 2208). (Chem.-Ztg. 38. 816. 26/6.) SCHÖNFELD.

Piero Fenaroli, *Das Tellur als Färbemittel in den Natronkalksilicatgläsern.* Fügt man ohne gleichzeitige Reduktion Tellur zu einer verglasbaren M., so erhält man keine gefärbten Gläser. Durch gleichzeitige Reduktion kann man mit Te verschieden gefärbte Gläser gewinnen, einige sind *kolloidale Lsgg. von elementarem Te*, andere sind *Polytelluride*. Die kolloidales Te enthaltenden Gläser entsprechen völlig den Tellurhydrosolen und sind in einer blauen und braunen Grundform erhalten worden. Die blauen Gläser, die vor allem im Innern der durch Polytelluride roten Glasmassen erhalten wurden, enthalten größere kolloidale Partikelchen als die braunen Gläser. Diese kolloidalen Te-Lsgg. in den Gläsern sind analog denen der roten Selengläser (vgl. Chem.-Ztg. 38. 177; C. 1914. I. 1123) und stehen wie letztere wohl in Beziehungen zu dem im Sinne HOFFMANNs (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1089; C. 1906. II. 720) aufgefaßten *Bortellurultramarienen*. Die rote Polytelluride enthaltenden Gläser haben ein *Absorptionsspektrum*, das vollkommen dem der wss. Polytelluridlsgg. entspricht, und zeigen wie letztere eine Absorption, die vom Grün bis zum ganzen Violett mit einem deutlichen und charakteristischen, zwischen 480 und 490 μ liegenden Maximum geht. (Chem.-Ztg. 38. 873—74. 9/7.) SCHÖNFELD.

Otto Dafert, *Über die Talbotschlacke.* Bericht über die Unters. von 2 beim

Talbotprozeß erhaltenen *Talbotschlacken*. Die Zus. war (im Mittel) folgende: MgO 4,25%, CaO 48,1%, MnO 4,91%, Al₂O₃ 5,28%, FeO 7,34%, Fe₂O₃ 5,25%, SiO₂ 9,48%, P₂O₅ 15,99%, S 0,51%, SO₂ 0,08%. Die Zus., sowie die Citronensäurelöslichkeit, auf Gesamtphosphorsäure bezogen, unterscheiden sich wenig von der Zus. der Thomasschlacke; der Wert der *Talbotschlacke als Düngemittel* wird sich demnach von der Thomasschlacke wenig unterscheiden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 301—2. Mai.) SCHÖNFELD.

V. Lindt, *Die Zerstörung des Zinkferrits in gerösteten Blenden vor ihrer eigentlichen Reduktion*. Beim Rösten eisenreicher Zinkblenden bildet sich leicht Zinkferrit, dessen Reduktion schwerer erfolgt als die von freiem Zinkoxyd. Durch Glühen in CO und CO-haltigen Gasen (Leuchtgas, Generatorgas) wird das Zinkferrit zers. unter B. von freiem Zinkoxyd und Eisenferrit. In der Rohblende enthaltenes Calciumsulfat wird gleichfalls reduziert; das dabei gebildete CaS setzt sich mit ZnO vollständig zu ZnS um. Vergleichende Verhüttungsverss. zeigten, daß letztere Rk. ohne Nachteil ist. Die Vorbehandlung mit CO-haltigen Gasen ist vielmehr geeignet, die Wirtschaftlichkeit erheblich zu erhöhen. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 405—8. 22/6.) GROSCHUFF.

W. Pfanhauser, *Galvanoplastik*. Zusammenfassender Vortrag über die neuere Entw. der Galvanoplastik und ihre Anwendungen. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 437—43. 15/7. [21/5.*] Votr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Leipzig.) SACKUR.

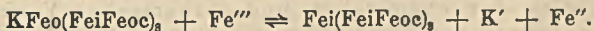
J. Canac und E. Tassily, *Über die Vernickelung des Aluminiums*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 595—98. 5/7. — C. 1914. I. 922.) DÜSTERBEHN.

Julius Szilágyi, *Beiträge zur geschichtlichen Entwicklung der Betriebsführung der Spiritusfabrikation*. (Vortrag auf d. Versamml. d. Vereins österreich. Chemiker.) Der Vf. bespricht die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte auf dem Gebiet der Spiritusindustrie. (Österr. Chem.-Ztg. 17. 149—53. 15/6. [21/3.]) SCHÖNFELD.

J. Kurzmann, *Beiträge zur Kenntnis der Seifen. Über das Leimbildungsvermögen des Kaliumlaurats, des Kaliumoleats und ihrer Mischungen*. Die Messungen der Viscosität (zu welchem Zwecke ein neues Viscosimeter konstruiert wurde; der App. ist unter der Bezeichnung „Multiviscosimeter nach KURZMANN“ von der Glasbläserei ALOIS SCHMIDT, Breslau, zu beziehen) der unters. Seifen in ihrer Abhängigkeit von der Temp. u. Konz. zeigen, daß im Verhalten des Kaliumlaurats und des Kaliumoleats weitgehende Unterschiede bestehen. Beim K-Oleat wächst die Viscosität mit steigender Konz. erst allmählich, dann ganz rapide, und zwar bereits bei Konz. von etwa $\frac{1}{2}$ Mol. im Liter. Gleichzeitig zeigen die Oleatlgg. von 0,4-n. ab einen hohen Temperaturkoeffizienten der Viscosität. Die konz. Lsgg. entsprechen durchaus den „Seifenleimen“. Bei Lauratlgg. ist der Anstieg der Viscosität mit der Konz. ein sehr mäßiger und allmählicher, und selbst die bei den konz. Lsgg. beobachteten Temperaturkoeffizienten sind von niedrigerer Größenordnung, als beim Oleat (s. Viscositätskurven im Original). Kaliummyristat steht in seinem Verhalten in der Mitte, nähert sich aber mehr dem Laurat an. Zusatz kleiner Lauratmengen zum Oleat erhöht mäßig die Viscosität bei 90°, bei 20° wird sie herabgesetzt. Zusatz von KOH zur neutralen Seifenlg. wirkt in kleiner Konzentration viscositätserniedrigend, in größerer viscositätserhöhend. Zur Erzielung entsprechender Effekte sind bei der Oleatlgg. geringere KOH-Mengen erforderlich, als bei der Lauratlgg. Die Wrkg. des KOH ist um so eingreifender, je höher die Konzentration. Die KOH-Wrkg. verschiebt sich mit der Temp. in der Weise, daß

Konzentrationen, welche bei hoher Temp. viscositätserniedrigend wirken, bei tiefer viscositätserhöhend wirken. Die kritische Konzentration des KOH, bei welcher dies in Erscheinung tritt, kann als „leimbildende“ Konzentration bezeichnet werden. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität wird durch kleine KOH-Zusätze erniedrigt, durch größere erhöht. *Palmkernölsaures Kalium* wird durch KOH in seiner Viscosität in gleichem Umfange beeinflußt, wie K-Laurat. Die Wrkg. von K_2CO_3 auf die Viscosität von palmkernölsaurem Kalium ist schwächer, als diejenige von KOH bei Lsgg. gleicher Äquivalentkonzentration; bei äquimolaren Lsgg. ist die Wrkg. von K_2CO_3 gleich derjenigen von KOH. Dies berechtigt zu der Annahme, daß die Beeinflussung der Viscosität durch Elektrolytzusatz eine Anionenwrkg. ist. Das CO_3 -Ion ist aktiver als das OH-Ion. Die Kurve der *molaren Leitfähigkeiten* verläuft bei sämtlichen unters. Seifen anormal. KOH u. K_2CO_3 -Zusatz erniedrigt die Leitfähigkeit der Seifen, die Leitfähigkeit des Gemisches strebt Werten zu, welche unterhalb der Leitfähigkeit des Zusatzelektrolyten liegen. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Mischungen fällt von dem Werte für neutrale Seifen zu Werten ab, welche für reine KOH kennzeichnend sind. Die Leitfähigkeit einer Mischung von Laurat und Oleat ist höher, als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. (Kolloidchem. Beih. 5. 427—84. 15/5. Chem. Inst. Univ. Breslau.) SCHÖNFELD.

Erich Müller, *Berlinerblau und Turnbullsblau*. IV. (Forts. von Chem.-Ztg. 38. 328; C. 1914. I. 1381.) Vf. hat früher gezeigt, daß die blauen Ndd. aus Ferrocyanokalium mit überschüssigem Ferrichlorid einerseits und Ferricyanokalium mit überschüssigem Ferrochlorid andererseits, d. h. das unl. *Berlinerblau* und *Turnbullsblau*, verschiedene Körper sind. Die angenommenen Formeln $Fe_3(Fe_3FeO_6)_3$, bzw. $KFe_3(Fe_3FeO_6)_3$ ließen eine gegenseitige Umwandlung möglich erscheinen, die Vf. in vorliegender Arbeit versucht hat. Die Verss. zeigen, daß beim längeren Schütteln von *Berlinerblau* mit Ferrochlorid bei Ggw. von KCl und HCl Ferrochlorid aus der Lsg. verschwindet, und dafür Ferrichlorid in die Lsg. übergeht. Die Mengen sind aber viel geringer, als sich aus der Gleichung berechnet. Es handelt sich also um eine umkehrbare Rk.:



Der eben erwähnte Verlauf von rechts nach links bleibt auch bei großem Überschuß von Ferrochlorid unvollständig, während der Verlauf von links nach rechts — Überführung von *Turnbullsblau* in *Berlinerblau* durch Ferrichlorid — bei starkem Ferrichloridüberschuß vollständig wird. Bei der Umwandlung von *Berlinerblau* in *Turnbullsblau* wird die Rk. offenbar durch das entstehende Ferriion verzögert. Dies wurde dadurch bestätigt, daß bei Zusatz von Kaliumsulfid die Rk. weitergeht, indem das Ferriion durch Reduktion beseitigt wird. Beim Schütteln mit Kaliumsulfid allein wird das *Berlinerblau* ebenfalls in *Turnbullsblau* übergeführt. Weiter geht die Reduktion auch mit einem großen Überschuß von Sulfid nicht. Die gegenseitige Umwandlung von *Berlinerblau* in *Turnbullsblau* ist ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit der beiden Verbb. In einer besonderen Versuchsreihe wird gezeigt, daß *Berlinerblau* durch Kalium- und Wasserstoffionen allein nicht unter Ferrichloridbildung zerlegt wird. Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen erst bei ziemlich hoher Konzentration das *Berlinerblau* unter B. von Ferrocyanwasserstoffsäure. Mit Fluorkalium bildet *Berlinerblau* das wl. farblose Salz K_3FeF_6 . Vf. hat ferner die B. von *Berlinerblau* aus Natriumferrocyanid und Ferrichlorid von neuem untersucht. Er findet, daß die Verhältnisse hier wenigstens qualitativ genau so liegen wie bei den Kaliumsalzen. Eine B. von basischen Salzen im Nd. findet nicht statt. Die Frage, ob in dem Nd. sich an Chlor ge-

bundenes Eisen vorfindet, konnte noch nicht endgültig gelöst werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 119—35. 4/7. [Juni.] Dresden.) POSNER.

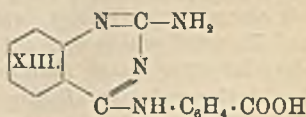
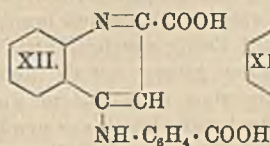
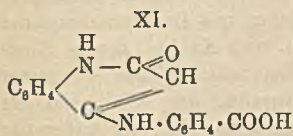
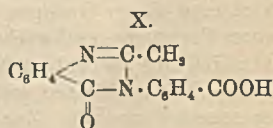
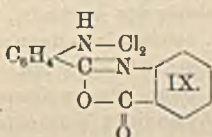
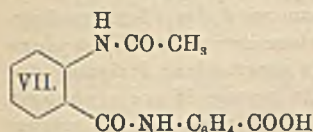
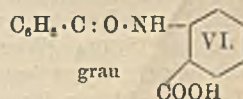
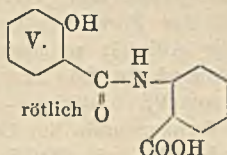
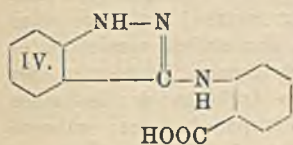
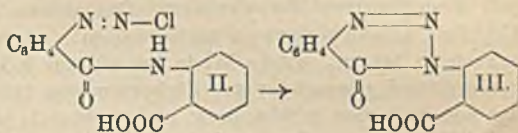
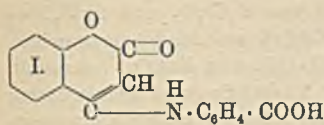
C. P. van Hoek, *Die Hygroskopizität der Farbstoffe*. Es wurde das Wasseranziehungsvermögen von: *Bleimennige, Eisenmennige, Zinkgrau, Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Kreide, Gelber Ocker, Persischrot, Chromgelbgrün, Zinkgelb, Zinkgelbgrün* und *Steingrau* festgestellt. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß je 30 g des Farbstoffs mit einem Zylindergefäße mit warmem W. unter eine Glasglocke gebracht wurden. Nachdem das Wasseranziehungsvermögen festgestellt war, wurden die Farbstoffe über CaCl_2 getrocknet, u. der Wasserverlust ermittelt. Die Ergebnisse sind tabellarisch u. graphisch dargestellt. (Farbenzeitung 19. 2017 bis 2019. 13/6. Apeldoorn.) SCHÖNFELD.

K. Gebhard, *Zur Theorie der Wollfärbungen. I. Orientierende Versuche über die Zusammensetzung und das Färbevermögen der Wolle*. (Vgl. Chem.-Ztg. 37. 601; C. 1913. II. 912.) Zweck der Unters. war die Feststellung der Zus. der Wolle und der Gruppen, bezw. der chemischen Individuen, welche das Zustandekommen der Bindung Farbstoff-Faser, schlechthin als „Färbung“ bezeichnet, ermöglichen. I. Spaltprodukte der Wolle. Die Verss. von CHAMPION u. a. über *Lanuginsäure* wurden nachgearbeitet und folgendes festgestellt: Die Lanuginsäure ist kein einheitlicher Körper, denn die Zus. schwankt je nach den Fällungsbedingungen. Löst man Wolle in h. verd. Sodalsg. und säuert an, so entweicht H_2S , und man erhält einen grünlichweißen Nd., wird an der Luft gelb, unl. in W., außerdem eine braune, kolloidale Lsg. Die Zus. dieser Stoffe ist von der Konzentration u. Natur der S. abhängig. Die aus der alkal. Lsg. der Wolle mit S. gefällten Ndd. wurden mit sauren und basischen Farbstoffen angefärbt. Das Ergebnis ist tabellarisch zusammengestellt. Es geht aus den Verss. mit Sicherheit hervor, daß es entgegen den Angaben von KNECHT und SUIDA (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 174; C. 1907. I. 677) nicht die kolloidalen Prodd. der Wolle sind, welche für die Fixierung der Farbstoffe in Betracht kommen, sondern die unl. amorph. Der Schwefel der Wolle steht möglicherweise in persulfidartiger Form zwischen beiden Amidogruppen.

II. Vergleich des chemischen und färberischen Verhaltens von Spaltungsprodukten der Eiweißkörper mit dem der Wolle. Unter Zugrundelegung der SUIDAschen Verss. wurde das Verhalten von *Anthranilsäure* u. *Phenylglycin*, ferner von *Tyrosin* und *Tryptophan* etc. gegenüber Farbstoffen und Beizen untersucht und einem Vergleich mit Wolle unterzogen (s. Tabellen). Es ergab sich, daß Tryptophan und Tyrosin als Farbstoff fixierende Bestandteile nicht in Betracht kommen. Die Einw. von HNO_3 , von Essigsäureanhydrid, sowie das Färbevermögen usw. weisen darauf hin, daß Phenylglycin und speziell Anthranilsäure in ihrem Verhalten der Wolle am nächsten stehen. Zur Feststellung, ob es sich hier um einfache Aminosäuren oder um Ketten von Aminosäuren handelt, wurde das Verhalten von *Anthranoylanthranilsäure* unters.; die Verb. zeigt in weitgehendstem Maße die Rkk. der Wolle. U. a. kommt der Verb. die charakteristische Eigenschaft zu, bei Diazotieren u. Einw. von NaOH ein Triazon zu bilden, welches in verd. HCl-Lsg. β -Naphthol kuppelt, genau wie Wolle.

III. Rkk. zur Ermittlung der Konstitution der Wolle und der Gruppen, welche der Wolle die Fähigkeit verleihen, Farbstoffe zu fixieren. A. Rkk. der Amidogruppe. Bei der Einw. von HNO_3 auf Wolle handelt es sich zweifellos um eine Diazotierung. Die Wolle färbt sich dabei gelb; die Einw. von HNO_3 ist nach etwa 16 Stdn beend. Die Frage, ob es sich um Diazo- oder Nitrosoverb. handelt, wird durch die folgenden Rkk. in ersterem Sinne entschieden: 1. mit Phenol und H_2SO_4 keine Rk.; 2. nur mit Resorcin findet Farb-

stoffbildung statt, nicht mit o- und p-Dioxyphenol; 3. bei der Kupplung mit β -Phenol entsteht eine violette Färbung, welche mit $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ in Rotviolett bis Rotorange übergeht (s. auch Tabellen); 4. die Diazotierung der Wolle wird geschwächt, wenn die NH_2 -Gruppe durch Acetylieren, Oxydation usw. in Rk. getreten ist; 5. behandelt man die diazotierte Wolle mit k. verd. NaOH , so entsteht eine braune Färbung, welche durch S. in Braungelb übergeht. Diese Verb. zeigt ganz das Verhalten des *Triazons der Anthranoylanthranilsäure* (MEYER, LIEBIGS Ann. 351, 267; C. 1907. I. 1493); durch β -Naphthol und verd. HCl wird das Triazon der Wolle in einen roten Farbstoff verwandelt; mit Essigsäureanhydrid reagiert das Triazon sehr schnell u. färbt sich dunkelbraun. Die Triazonbildung vollzieht sich entsprechend der MEHNERschen Auffassung (Journ. f. prakt. Ch. 63. 241; C. 1901. I. 1369) (II. u. III.). Die Triazonbildung verstärkt die sauren Eigenschaften der Wolle. 6. Die Diazogruppe ist durch H oder OH ersetzbar; mit HCl oder SnCl_2 wurde stürmische N-Entw. beobachtet. Bei der Reduktion der diazotierten Wolle mit SnCl_2 findet nicht nur B. einer Hydrazinverb. statt, sondern es tritt weitgehende Desamidisierung ein. Die Hydrazinsulfosäure der Wolle ist gelborange;



mit ZnCl_2 erhält man eine rotorange Färbung, es dürfte sich hier um einen Ringschluß entsprechend Formel IV. handeln. Mit diesem Ringschluß stimmt das Färbevermögen, sowie die stärkere Reduktionsfähigkeit der verkochten diazotierten Wolle gut überein (s. Tabellen). Bei feuchter Bolichtung färbt sich die diazotierte Wolle rotorange, bei trockener nimmt sie eine schmutziggraue Farbe an (s. Formeln V. und VI.); in ersterem Falle dürfte es sich um Phenolbildung handeln, während die graue Farbe der Benzoylanthranilsäure entspricht. — Acetylierung der Wolle. Auch die Vorgänge bei der Acetylierung lassen sich unter Zugrundelegung der Anthranoylanthranilsäure gut erklären. Bei k. Acetylierung bleibt die Wolle weiß; sie reagiert nicht oder wenig mit HNO_3 , zeigt sauren Charakter, wird auch in saurem Bade von basischen Farbstoffen angefärbt. Der Acetylverb. dürfte Formel VII. zukommen. Beim Acetylieren in der Wärme färbt sich die Wolle

gelb, dann braun. Es handelt sich wohl um innere Kondensation, und zwar ist *Lacton-* und *Miacinbildung* in Betracht zu ziehen (IX., X. und XI.); X. und XI. geben eine weitgehende Erklärung für alle Eigentümlichkeiten der acetylierten Wolle. — Einw. von Aldehyden. Nach Verss. mit Form-, Acet- u. Benzaldehyd wird das Färbevermögen saurer Farbstoffe geschwächt, bzw. vernichtet, dasjenige basischer Farbstoffe verstärkt. Nach Einw. von Chloralhydrat wird auch das Färbevermögen basischer Farbstoffe geschwächt, was auf HCl-Abspaltung beim Färben zurückzuführen ist. Auch wurde der Einfluß studiert, den Metallsalze auf die mit CH_2O behandelte Wolle ausüben (s. Tabellen). — Oxydierte Wolle läßt sich nicht diazotieren oder acetylieren, färbt sich mit basischen Farbstoffen intensiv an, saure Farbstoffe werden nicht oder schwach fixiert; möglicherweise ist die NH_2 -Gruppe durch OH ersetzt worden, oder es findet, was wahrscheinlicher ist, Indazobildung statt. — Beim Dämpfen der Wolle mit Bisulfit wird die Affinität zu basischen Farbstoffen vermehrt, zu sauren vermindert. — Die Salzbildung findet an der Amidogruppe statt. Bei Einw. von Phosphorwolframsäure wird das Färbevermögen saurer Farbstoffe herabgesetzt, dasjenige basischer Farbstoffe vermehrt (mit Ausnahme von Methylenblau). Das gleiche gilt von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und SnCl_2 . — Um die Carbonylgruppe nachzuweisen u. ihren Einfluß auf das Färbevermögen kennen zu lernen, wurde Wolle bei 80° mit $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und BaCO_3 behandelt, gesäuert und gewaschen; das Färbevermögen saurer Farbstoffe wird herabgesetzt, das von basischen erhöht, bzw. nicht geändert; je nachdem die innere Komplexsalzbildung zwischen Amidogruppe und $>\text{C}:\text{NOH}$ oder COOH -Gruppe und $>\text{C}:\text{NOH}$ stattfindet, wird das Färbevermögen der sauren Farbstoffe noch mehr abgeschwächt, oder die Affinität zu basischen Farbstoffen vernichtet. — Die von SUIDA (Wiener Monatshefte 26. 219) beschriebenen Reaktionen der Carboxylgruppe wurden vom Vf. bestätigt. — Das Anfärben der basischen Farbstoffe ist nur durch das Vorhandensein der COOH -Gruppe bedingt, während bei sauren Farbstoffen, sowohl NH_2 - wie COOH -Gruppen in Betracht kommen. Wird eine dieser Gruppen reaktionslos gemacht, dann wird das Färbevermögen saurer Farbstoffe geschwächt, u. haben wir es dann mit einer Art innerer Komplexsalzbildung zwischen NH_2 - und CO - zu tun. Die verschiedene Fixierung der beiden Farbstoffklassen erklärt dann ohne weiteres die bessere Waschbarkeit der sauren Farbstoffe. Zur vollständigen Vernichtung des Färbevermögens müssen beide Gruppen reaktionslos gemacht werden, was am besten durch Kondensation mit einem Körper erfolgt, welcher Ringschluß ermöglicht; mit Brenztraubensäure und Harnstoff wurde dies mit Erfolg durchgeführt (XII. und XIII.). Innere Komplexsalzbildung durch Addition gelang mittels Methylendisalicylsäure. — Außer der *Anthranoylanthranilsäure* sind noch andere Spaltprodd. der Wolle an der Farbstofffixierung beteiligt, und zwar ist es der erwähnte gelbe Nd., der außer der Anthranoylanthranilsäure die färberischen Eigenschaften der Wolle bedingt. Dieser Nd. ist jedoch nur zur Fixierung bestimmt konstituierter saurer Farbstoffe nötig; ausgesprochen saure Farbstoffe werden auch nach der hydrolytischen Abspaltung dieser Verb. fixiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 297—307. 29/5.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und Emil Müller, *Versuch einer Theorie der Seidenschwärzung mit Stannichlorid*. Um die Frage zu entscheiden, ob bei der *Aufnahme von SnCl_4 durch die Seide* ein chemischer Vorgang stattfindet, wurden folgende Verss. ausgeführt. Es wurden Lsgg. abnehmender Konzentration von SnCl_4 in reinem Bzl. hergestellt; in die Lsgg., welche gleichviel SnCl_4 enthielten, wurden getrocknete Seidensträngchen gebracht; sie blieben 2 Stdn. mit der SnCl_4 -Lsg. in Berührung. Diese Versuchsanordnung hatte den Zweck, jeden hydrolytischen Vorgang auszuschließen (vgl. HEERMANN, Färber-Ztg. 14. 335; C. 1903. II. 1095). Aus der Ge-

wichtszunahme der Seide, dem Aschengehalt, sowie aus Vergleichsverss. mit SnBr_4 und SnJ_4 wird auf B. einer chemischen Verb. geschlossen, durch Addition von SnCl_4 an die Seide. Die Frage nach der Ursache der Aufnahme von SnCl_4 wird durch folgende Verss. beantwortet. Erhitzt man 5 g Alanin mit 10 g SnCl_4 in Bzl., so erhält man eine glasartig durchsichtige M., bestehend aus einem Additionsprod. mit 4 Mol. Alanin, $\text{SnCl}_4 \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_4$; in W. gel., scheidet sich sofort Zinnsäuregallerte ab. Wird die alkoh. Lsg. mit Ä. versetzt, so erhält man die Verb. $\text{SnCl}_3(\text{OH})[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_3$, weißer, pulveriger Nd., sehr hygroskopisch. — Aus einer wss. Lsg. von Glykokoll und SnCl_4 in W. erhält man einen dicken, weißen Niederschlag, der nach Waschen mit A. und Trocknen die Zus. $\text{SnCl}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ aufwies; ll. in W., aus der Lsg. scheidet sich beim Erwärmen Zinnsäure ab. Es handelt sich in diesen Fällen um „Einlagerungsverbb.“ im Sinne der WERNERSchen Koordinationslehre, so daß die Alaninverb. zu schreiben ist: $[\text{Sn}(\text{Alanin})_4]\text{Cl}_4$ etc.; die Hydrolyse dieser Verbb. verläuft nach folgendem Schema: $[\text{Sn}(\text{Aminosäure})_4]\text{Cl}_4 \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{Aminosäure})_2]\text{Cl}_2 \rightarrow \dots$

$[\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{Aminosäure})_2]\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$. Der Verlauf der Seidenerschwerung läßt sich auf Grund dieser Erkenntnis folgendermaßen schildern. Das Fibroin der Seide bildet ein in W. unl. Additionsprod. vom Typus $[\text{Sn}(\text{Aminosäure})_4]\text{Cl}_4$; durch den Waschprozeß wird das Produkt hydrolysiert und die Verb. zwischen Fibroin und SnCl_4 gelockert, so daß nach beendetem Waschen das Fibroin unverändert vorliegt und bei der repetierten Charge von neuem SnCl_4 aufnimmt. Da die Verb. mit SnCl_4 bis ins Innere der Faser erfolgt, die entstandene kolloide Zinnsäure aber aus der Faser nicht herausdiffundieren kann, so lagert sich letztere als durchsichtiges Gel im Innern der Faser ab u. vermehrt so deren Volumen u. Gewicht. (Chem.-Ztg. 38. 693—94. 2/6. Anorg.-chem. Lab. Univ. Basel.) SCHÖNFELD.

Léo Vignon, *Synthetische Darstellung eines Steinkohlengases*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 601—4. 5/7. — C. 1914. II. 442.) DÜSTERBEHN.

Ossian Aschan, *Über die Bestandteile des Birkenholzteers*. Die Unterss. betrifft die bei der Pechbereitung flüchtigen Bestandteile des von CH_2OH u. Aceton schon befreiten Birkenholzteers; die Menge des Pechs betrug 46% des Gesamtteers. Außerdem wurden die bis 180° übergehenden Destillate eines gemischten Laubholzteers (3/4 Birkenholzteer und je 1/8 Erlen- u. Espenholzteer) untersucht u. eine orientierende Unters. über die Bestandteile eines bis etwa 100° sd., aus den Abgasen bei Winterkälte kondensierten Vorlaufs ausgeführt. Da die Pechbereitung unter direkter Feuerung erfolgte, so beziehen sich die Resultate nur zum Teil auf bei der Holzdest. direkt erhaltenen Körper. Die flüchtigen Teile des Birkenholzteers machen 40% des Gesamtteers aus. Die Bestandteile der einzelnen Fraktionen wurden in Säuren (in Soda l. Körper) (4,74% der ganzen Teermenge) Phenole bzw. saure Phenoläther (aus den mit Soda behandelten Ölen mit 3% NaOH ausziehbar, 1,97% des Teers) und Neutralöle (35,7% des Teers) getrennt. Unter den SS. ist Essigsäure und Ameisensäure in größter Menge vorhanden; sonst sind die SS. hochmolekular u. zum großen Teil ungesättigt. — Die Phenole, bzw. sauren Phenoläther scheinen derselben Natur zu sein, wie im Kreosot, bzw. Pechöl. Dem Kp. nach scheint in ihnen ein geringerer Betrag an einwertigen Phenolen, sonst saure Äther der zweiwertigen o-Phenole (Guajacol, Kreosol und höhere Homologe) vorhanden zu sein. Aus dem Rückstand einer hochsd. Fraktion der Neutralöle wurde durch Dest. im Vakuum ein festes Paraffin vom F. 37—39° erhalten, dessen Zus. = $\text{C}_{30}\text{H}_{42}$, bzw. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}$ und dessen Menge etwa 1% des ganzen Teers

betrug. Die unter 100° sd. Anteile der Neutralöle enthalten *Aldehyd* in großer Menge, außerdem kommen darin *Furane*, *Ketone*, *Fettsäuremethylester*, *Benzole*, sowie Körper, welche die Pyrrolrk. mit Fichtenspan und HCl geben, vor. Diese Körper müssen teils aus der Cellulose, teils aus Ligninen gebildet worden sein. Die oberhalb 200° sd. Anteile der Neutralöle sind größtenteils *Phenoläther* ein- und zweiwertiger Phenole. Sie sind stark additionsfähig, nehmen sowohl HCl wie Br auf, reagieren stark mit alkal. Permanganatlsg., sie werden dabei bis auf ca. 5% völlig gesättigter Öle (bei 2 Beispielen ergab sich für sie die allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}O$) zu Oxalsäure u. CO_2 abgebaut. In denselben sind vielleicht Derivate alicyclischer Substanzen vorhanden, deren Stammkörper die Zus. des Tetrahydronaphthalins, bezw. Hydrindens haben könnten (Einzelheiten im Original). Die Unters. des bis 100° sd. Vorlaufs hat gezeigt, daß darin die gleichen Körperklassen vorkommen, wie im Kienölvorlauf (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 26. 709; C. 1914. I. 147), nämlich Fettaldehyde, Fettsäureester, Ketone, α -Diketone (Diacetyl etc.) Furan, etc. Benzol wurde in diesem Prod. nicht nachgewiesen, wohl aber in den anderen Destillaten (bis 130°) des Teers. Auffallend ist, daß von Furanen nur der Stammkörper, nicht aber weder Sylvan, noch Dimethylfuran nachgewiesen werden konnten. Die vorliegende Unters. zeigt, daß die technische Bearbeitung der Destillate des Birkenholzteers kaum lohnend sein wird. (Bidrag till Kännedom af Finlands Natur och Folk 76. 1—72. [15/12. 1913.] Helsingfors.)

SCHÖNFELD.

F. Leprince-Ringuet, *Über die Entflammbarkeit der Gemische von schlagenden Wettern mit verschiedenen Gasen*. (Forts. von S. 443.) Entflammbarkeit der Gemische von CH_4 , O u. N. Bestimmt wurden die Kurven der unteren und oberen (n_0 u. n_0') Entflammbarkeitsgrenze. Es sind dies zwei Kurven, welche sich schneiden. Die obere Grenze ist stets die einem Röhrendurchmesser von 26 mm entsprechende Fortpflanzungsgrenze. Die untere Grenze, welche auf die korrespondierende Fortpflanzungsgrenze reduziert worden ist, schwankt zunächst sehr wenig; sie ist die gleiche in O und Luft. Der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt bei der Zus. $CH_4 + 2O_2$, d. h. bei einem der vollständigen Verbrennung entsprechenden Verhältnis von 6,70% CH_4 , 29,3% N u. 64% Luft. Die obere Grenze in Luft liegt bei 13,10% CH_4 , in O bei der Zus. $3CH_4 + 2O_2$, welche eine rußende Flamme erzeugt. Bei einem Verhältnis, in welchem x ($x = N_2 : O_2$, $y = CH_4 : O_2$, $z = CO_2 : O_2$) mehr als 3,78 (Zus. der Luft) beträgt, ist die untere und obere Kurve für $y = 0,5$ fast genau symmetrisch.

Entflammbarkeit der Gemische von CH_4 , O u. CO_2 . Die Kurve $f(y, z)$ ist nichts anderes als die Kurve $f(y, x)$, deren Abszissen mit 0,56 multipliziert worden sind. Es folgt daraus, daß ein Gemisch, welches mehrere unverbrennbare Gase enthält, sich so verhält, als ob jedes unverbrennbare Element nach einem bestimmten Verhältnis durch eines von ihnen ersetzt sei. In Luft liegt der Schnittpunkt der Kurven bei einem Verhältnis von 7,90% CH_4 u. 16,5% CO_2 .

Der Einfluß des Wasserdampfes auf die obere Grenze ergibt sich zu: $n' = n_0' + a't - b'\varphi$, wo $a' = 0,0036$ und $b' = 0,27$ ist. — Die Kenntnis einer einzigen Kurve ermöglicht also, alle Aufgaben, welche die Entflammbarkeit der Gasgemische von schlagenden Wettern betreffen, zu lösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1999—2001. [29/6.*])

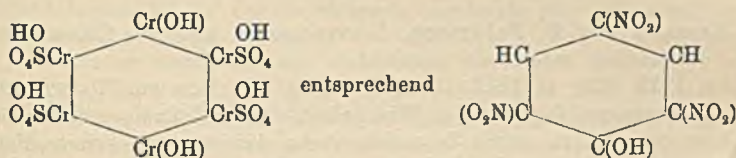
DÜSTERBEHN.

E. O. Sommerhoff, *Zur Theorie des Färbens, Beizens und Gerbens*. Fortsetzung III. (II. vgl. Collegium 1914. 325; C. 1914. I. 2214.) I. Das Verhalten des Wassers gegenüber den Gerb- und Farbstoffen bei Lichtzufuhr. Aus den bisherigen Beobachtungen wird gefolgert, daß das photochemische Verhalten des Wassers bei der Theorie des echten Färbvorganges, sowie des Gerb-

vorganges von grundlegender Bedeutung ist. Es wird dies weiter ausgeführt und besonders betont, daß Ionisationserscheinungen bei diesen Vorgängen bedeutungslos sind, und daß die photochemische Betrachtungsweise gegenüber der Ionisationshypothese den Vorzug hat, daß die Kraft — das Licht —, die die Atome trennt, bekannt ist. Das Licht wird am besten als eine Energiequelle aufgefaßt, die elektropositive u. elektronegative Elektronenladungen abgeben kann; bei den durch Licht zu aktivierenden Wasserstoffatomen des W. kommen in der Praxis vor allem gelartig an ein bestimmtes Kolloid gebundene Wassermoleküle in Betracht (Trockenplatten der Photographie, Haut, Seide u. a.).

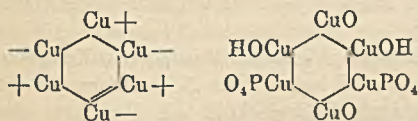
II. Chlorzinnphosphatsilicatcharge auf Seide. Vf. bespricht die Vorgänge bei der Wrkg. des Chlorzinnns auf Seide, bei der Phosphatierung der Seide und bei der Wasserglasbehandlung der Seide im Sinne seiner Theorie; die Ausführungen lassen sich in einem kurzen Referate nicht wiedergeben.

III. Die Beziehungen zwischen anorganischen und organischen Chromogenen. Vf. betrachtet das Cr, das in den basischen Chromsalzen im Gegensatz zu dem Sn in den Zinnsalzen ein ausgesprochenes Chromogen ist, im Vergleiche mit der Pikrinsäure und dem Chinon als Cr₆ entsprechend dem Chromogen C₆ bei den beiden letzten und gibt ihnen die Formeln:



In beiden Fällen werden die Färbvorgänge vom W. günstig beeinflusst. Weiterhin wird die Annahme gemacht, daß in einer bestimmten Stelle im Bzl., die durch die chromophore Gruppe bedingt ist, zwei Elektronen oszillierend ihre Plätze zwischen den beiden C-Atomen ständig wechseln, u. daß dadurch die Färbung der Benzolderivate vor allem bedingt ist. Bei anorganischen basischen Metall-

kolloiden liegen die Verhältnisse ganz entsprechend, wie beim blauen, basischen, kolloidalen Kupferphosphat (Formeln s. nebenstehend). (Collegium 1914. 369—81. 6/6. [30/5.] Turin.) RÜHLE.



E. O. Sommerhoff, *Zur Theorie des Färbens, Beizens und Gerbens. IV.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. betont zunächst, daß es sich beim Beizen um eine allmähliche Ausscheidung eines Gels innerhalb der Faser aus einer konz. Schwermetallsalzlsg. handelt. Von der Auffassung STIASNY'S (Collegium 1908. 337; C. 1908. II. 1216) des Beizvorganges weicht Vf. nur insofern ab, daß nach seiner Annahme nicht zuerst krystalloide H₂SO₄ in die Haut eindringt und dann langsamer die semikolloidalen, basischen Chromsalze, sondern daß aus der konz. Chrombeizlsg. zunächst die saure, krystalloide, komplexe Chromschwefelsäure von der basischen Haut absorbiert wird, und daß dann die basischen, semikolloidalen Chromsalze im Solzustande in die Haut diffundieren. Beim Waschen gehen dann innerhalb der Hautzellen die basischen Chromsalze vom Solzustande in den Gelzustand über, wobei H₂SO₄ abgegeben wird, während Chromschwefelsäure in das Waschwasser diffundiert. Vf. verwirft die Annahme, daß sich die beim Waschvorgange stets im Waschwasser abcheidenden Schwermetallsalze nur von mechanisch anhaftender, nichtfixierter, konz. Beizlsg. stammten. An der Zinnbeize auf Seide

zeigt Vf. unter Hinweis auf HEERMANN (Chem.-Ztg. 38. 193; C. 1914. I. 1612), daß sich der Beizvorgang nur durch die Annahme in etwas erklären läßt, daß sich innerhalb der Fasern zuerst drei Molekülkomplexe $[(\text{SnOC}_2)_2]$, $(\text{SnCl}_4)_2$ u. $6\text{H}_2\text{SnCl}_6$ fixieren, von denen sich der letzte herauswaschen läßt, während die anderen beiden beim Waschen innerhalb der Faser reagieren. Während STIASNY die Zinnbeize auf Seide und die Aluminiumbeize auf Wolle und Haut einerseits und die Chrombeize auf Haut andererseits als typische Adsorptionserscheinungen auffaßt, und während FAHRION in der Chromgerbung einen typischen chemischen Vorgang erblickt und die Gerbung als einen Oxydationsvorgang des Hautalbumins ansieht, nimmt Vf. jetzt an, daß es sich bei der Gerbung um einen chemischen Vorgang, der mit einer Dehydratation des Hautalbumins verbunden ist, handelt. Die schwache Alaungerbung der Haut kann sehr wohl mit der Pikrinsäuregerbung verglichen werden; dagegen besteht zwischen der Chromgerbung und der Chinongerbung eine ausgesprochene Analogie. Weiterhin bespricht Vf. noch kurz den photochemischen Vorgang beim Unlöslichwerden der Chromgelatine und dann die Dehydratation des Hautalbumins durch die Chrombeize, wobei neben dem Reduktionsvorgang ganz wie bei der Chinongerbung auch ein Oxydationsvorgang einhergeht. (Collegium 1914. 499—503. 4/7. [28/6.] Turin.) RÜHLE.

C. Romana und G. Baldracco, *Untersuchungen über das Salzen der Häute und die Vermeidung sogenannter Salzflecken*. Im Anschlusse an frühere Unters. (Collegium 1912. 533; C. 1912. II. 1792) haben Vff., den von TAINURIER gegebenen Anregungen folgend, die Wichtigkeit des vollständigen Waschens der Häute vor dem Salzen durch besondere Verss. dargetan. In keinem Falle entstanden bei dem Salzen vorübergehendem sorgfältigen Waschen der Häute und Blößen Salzflecken, so daß als sicher anzunehmen ist, daß die den Häuten anhaftenden Unreinlichkeiten die B. der Salzflecken verursachen, und daß das Waschen vor dem Salzen unerläßlich ist. (Collegium 1914. 517—19. 4/7. Turin.) RÜHLE.

L. Meunier und A. Seyewetz, *Eine vergleichende Zusammenstellung der gerbenden Eigenschaften verschiedener Chinone*. Vff. haben beim Benzochinon gezeigt, daß dieses mit den Amidogruppen des Albuminoidmoleküls der Hautfaser eine feste Verb. eingeht, deren B. mit einer Oxydation der Faser verbunden ist, bei der ein Teil des Chinons als Hydrochinon wieder abgeschieden wird. Vff. haben nun verschiedene substituierte Chinone mit dem Benzochinon im Hinblick auf ihre gerbenden Eigenschaften und auf die Schnelligkeit des Eindringens in den zu gerbenden Stoff verglichen. Zu den Verss. wurde Gelatine benutzt, die besser als Haut einen scharfen Nachweis der Einw. zuläßt. Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit den natürlichen Gerbstoffen ein Chinon in um so schwächerem Maße in den zu gerbenden Stoff eindringt, eine je stärkere gerbende Wrkg. es entfaltet. Geprüft wurden außer dem Benzochinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 1:4 das Chlorchinon $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ 1:4:2, ferner $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{SO}_3\text{Na})$ 1:4:2, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{CH}_3$ 1:4:2, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}\cdot(\text{SO}_3\text{Na})$ 1:4:2:3 und 1:4:2:6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}\cdot(\text{SO}_3\text{Na})$ 1:4:2:3 und 1:4:2:6. (Collegium 1914. 523—27. 4/7. [8/6.] RÜHLE.

Patente.

Kl. 81. Nr. 277263 vom 11/4. 1912. [6/8. 1914].

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Produkten*. Es werden Textilstoffe, Papier und dergl. mit einem Überzug

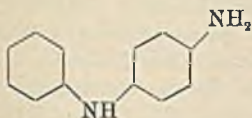
versehen, der aus einem Gemisch von Celluloid oder dessen Ersatzstoffen u. solchen Estern der Phenole besteht, die bei 0° flüssig bleiben.

Kl. 8m. Nr. 277431 vom 16/3. 1913. [10/8. 1914].

Friedrich Johann Baptist Knibiehler, Wettingen, Aargau, Schweiz, *Verfahren zum Beschweren von Seide durch Zinnchloridbäder mit folgenden Fixierbädern*. Es werden einzelne der starken Fixierbäder durch schwache Fixierbäder ersetzt, welche aus W. mit einem Zusatz von solchen Chemikalien bestehen, die nur eine teilweise Fixierung des Chlorzinnns herbeiführen.

Kl. 8m. Nr. 277496 vom 21/10. 1913. [17/8. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn und dergl. 3-Aminocarbazol* (nebenst. Formel) u. seine Derivate lassen sich zur Erzeugung von grauen Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn und dergl. verwenden. Man verfährt in der Weise, daß man die Lsg. des Carbazolderivats zusammen mit



einem Oxydationsmittel auf das zu färbende ungebeizte oder mit Metallbeizen behandelte Material einwirken läßt.

Kl. 8n. Nr. 277310 vom 29/3. 1913. [6/8. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von echten Oxydationsfarbstoffen auf pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen*. Es wurde gefunden, daß man die durch ihre Echtheitseigenschaften ausgezeichneten, auf der Faser durch Oxydation erzeugten schwarzen und braunen Farbstoffe aus verschiedenen organischen Basen auch im Stein- und Buchdruck auf Geweben herstellen kann, wenn man den zu bedruckenden Stoff vorher mit den Oxydationsmitteln präpariert, trocknet, dann die organischen Basen mit Firnis aufdrückt und in einem Dampfkasten kurze Zeit dämpft.

Kl. 12i. Nr. 277435 vom 26/1. 1913. [10/8. 1914].

Oskar Bender, Potsdam, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen*. Die zur Herst. der Stickstoffverb. notwendigen nascierenden Elemente werden dadurch gewonnen, daß man den porösen Wandungen eines schachtartigen, hermetisch abgeschlossenen Generatorofens ständig Wasser zuführt. Durch die unter Luftzufuhr erfolgende Verbrennung des Brennstoffes im Ofen wird das W. in der porösen Ausmauerung zur Verdampfung gebracht u. tritt dann durch die Wandung hindurch zu den Verbrennungsgasen. Werden die abziehenden Gase einer plötzlichen tiefen Abkühlung, möglichst in ihrer heißesten Zone, unterworfen, so erhält man eine große Ausbeute an den gewünschten von der Beschaffenheit des Wassers, des Brennmaterials und der Verbrennungsluft abhängigen Stickstoffverbindungen, wie z. B. *Stickoxyd, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat* usw.

Kl. 12i. Nr. 277436 vom 16/9. 1913. [18/8. 1914].

Henri Gruner, Paris, *Ozonerzeuger*, gekennzeichnet durch im Innern eines dielektrischen Mantels in konzentrischen Reihen angeordnete parallele Elektroden und eine den Mantel umgebende, an die Erde geschaltete Außenelektrode.

Kl. 12i. Nr. 277499 vom 7/1. 1913. [18/8. 1914].

Permutit Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Flüssigkeiten leicht durchlassenden, körnigen oder blättrigen Aluminatsilicaten, bezw. zeolithischem Material*

aus sauren, tonerdehaltigen Silicaten, gekennzeichnet durch die Behandlung dieser Silicate mit Alkalisilicaten eventuell nach vorheriger an sich bekannter Behandlung mit Kochsalzlg.

Kl. 12i. Nr. 277500 vom 9/7. 1911. [18/8. 1914].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf und eisenhaltigen Kontaktmassen*. Es wird der Kontaktmasse durch periodische Beheizung einerseits und Wärmespeicher andererseits kontinuierlich Wärme zugeführt. Zu diesem Zwecke sind die Zersetzer so angeordnet, daß sie mit als Überhitzer ausgebildeten Heizräumen in unmittelbarem Wärmeaustausch stehen.

Kl. 12o. Nr. 277392 vom 6/5. 1913. [8/8. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung diskundärer Glykole*, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte aliphatische Aldehyde in sauren Medien an metallischen Kathoden elektrolytisch reduziert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von 2,3-Butylenglykol aus Acetaldehyd u. von Dihexyläthylenglykol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$, Kp. 275—277°, aus Heptylaldehyd.

Kl. 12o. Nr. 277437 vom 19/4. 1912. [18/8. 1914].

Hans Franzen, Altona-Bahrenfeld, *Verfahren zur Darstellung von Metallverbindungen des Formaldehyds*. Es wurde gefunden, daß Metalloxyde und Metallhydroxyde sich leicht mit wss. Formaldehydlsgg. zu swl. Salzen vereinigen. Auch lassen sich derartige Salze des Formaldehyds durch doppelte Umsetzung von einer Formaldehydalkalilsg. mit einer Metallsalzlsg. gewinnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Formaldehydblei (weißes Pulver, das nach Formaldehyd riecht und sich am Licht grau färbt; in verd. Essigsäure und Salpetersäure ll.), von Formaldehydcalcium (weißes Pulver) und von Formaldehydsttrontium (weißes Pulver, ll. in verd. Salzsäure u. Salpetersäure). Die Metallverb. des Formaldehyds, insbesondere des Calciums, sollen als Desinfektionsmittel Verwendung finden, z. B. als desinfizierender Anstrich für Räume, in denen Schimmelbildung verhindert werden soll, als Schutzanstrich für Obstbäume, Rebstöcke usw.

Kl. 12o. Nr. 277466 vom 30/4. 1913. [17/8. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von acylierten Isoharnstoffäthern*. Es wurde gefunden, daß man durch Einwirken von α -Bromisovalerianylhaloiden auf Isoharnstoffäther der allgemeinen Formel: $\text{NH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{NH} \end{matrix}$ (R = Alkyl oder Aralkyl) oder ihre Salze zu den α -Bromisovalerianylisoharnstoffäthern gelangen kann. Die neuen Prodd. haben sich als wertvolle Sedativa erwiesen, die sich als schwache Basen leicht im sauren Magensaft lösen und dadurch eine sehr prompte Wrkg. bedingen. Sie sind geruchlos und werden vom Magen gut vertragen. α -Bromisovalerianylharnstoffmethyläther, aus Isoharnstoffmethyläther, ist ein Öl, in Ä., A., Bzl. u. verd. SS. l.; in k. W. swl. Kleine Mengen des Prod. lassen sich im luftverdünnten Raum destillieren. Kp. 149°; durch Behandeln mit Salzsäure geht es unter Abspaltung von Chlormethyl in den entsprechenden Harnstoff über. Bromisovalerianylisoharnstoffäthyläther stellt ein dickflüssiges Öl dar. In organischen Lösungsmitteln und SS. ll.; er kann aus den sauren Lsgg. durch Alkali wieder abgeschieden werden. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird er unter Chloräthylabspaltung in α -Bromisovalerianylharnstoff verwandelt.

Kl. 12p. Nr. 277395 vom 9/5. 1913. [8/8. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *Acidylaminobenzothiazolcarbonsäuren* bzw. *Aminobenzothiazolcarbonsäuren* selbst. Es wurde gefunden, daß man durch Oxydation von acidylierten Aminothiazolderivaten der Benzolreihe, die mindestens eine Methylgruppe enthalten, mit Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lsg. in glatter Weise die entsprechenden, bisher unbekanntenen Carbonsäuren erhält. Durch Abspalten des Acidylrestes erhält man leicht die entsprechenden Aminobenzothiazolcarbonsäuren. Die neuen Produkte sind wertvolle Zwischenprodukte für die Farbstoffdarstellung. Die *Acetyldehydrothiotoluidinsulfosäure*, aus dem Na-Salz der Dehydrothiotoluidinsulfosäure in W. beim Verrühren mit Acetanhydrid, liefert mit KMnO_4 , Na_2CO_3 und MgCO_3 bei 60° in 4 Stdn. die entsprechende acetylierte Carbonsäure, deren Alkalisalze in W. ll. sind. *Dehydrothiotoluidinphthalaminsäure*, aus Dehydrothiotoluidin in Nitrobenzol beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid, liefert mit KMnO_4 die *Dehydrothiotoluidinphthalamincarbonsäure*, hellgelb, die durch Kochen mit Natronlauge in das Na-Salz der *Dehydrothiotoluidincarbonsäure* übergeht.

Kl. 12p. Nr. 277396 vom 4/9. 1913. [8/8. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *Isatin- α -aryliden*, deren Homologen und Kernsubstitutionsprodukten, darin bestehend, daß man die entsprechenden Hydrocyancarbodiarylamide der Benzolreihe in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt. *Hydrocyancarbodiphenylimid* liefert beim Erwärmen mit AlCl_3 in Bzl. das Chlorhydrat des *Isatin- α -anilids*. *α -p-Chloranilid* des *5-Chlorisatins*, aus *p, p'*-Dichlorhydrocyancarbodiphenylamid, F. 175° , beim Erwärmen mit AlCl_3 in Bzl., schwarze Nadeln aus Chlorbenzol, F. 218 bis 220° . *α -m-Chlor-o-toluidid* des *6-Chlor-7-methylisatins*, aus *6,6-Dichlorhydrocyancarbo-di-o-tolylimid*, F. ca. 138° , beim Erwärmen mit AlCl_3 in Bzl., dunkelbraune, glänzende Nadeln aus Bzl., F. 164 — 165° . *7-Methylisatin- α -o-toluidid*, aus Hydrocyancarbodi-o-tolylimid beim Erwärmen mit AlCl_3 in Chlorbenzol, rote Krystalle aus Bzl.

Kl. 12p. Nr. 277438 vom 6/6. 1913. [10/8. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252643; C. 1912. II. 1757.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Derivaten der *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure* und ihrer Homologen, darin bestehend, daß man die *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure* oder ihre Homologen nach den üblichen Methoden in die entsprechenden Amide überführt. *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäurechlorid*, aus der Säure und Thionylchlorid in Bzl., dunkelrotes, kristallinisches Pulver, liefert mit wss. NH_3 das *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäureamid*, weißes Pulver aus Bzl., F. $229,5^\circ$, l. in Eg., Essigester, wl. in A., Bzl., unl. in W. und Alkalien. *6-Methyl-2-piperonylchinolincarbonsäureamid*, helles Pulver aus A., F. 280° .

Kl. 12q. Nr. 277439 vom 27/10. 1912. [17/8. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man die einfachen nicht weiter substituierten Anthrachinonylmercaptane, bzw. Anthrachinonyldisulfide unter Ausschluß von W. mit Halogenen behandelt. *1-Anthrachinonylschwefelbromid*, aus 1-Anthrachinonyldisulfid in Chlf. u. Br beim Kochen, orangefarbene Nadeln aus Chlf., F. 214° , wl. in Bzn., Ä., l. in Chlf., Bzl., die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. *1-Anthrachinonylschwefelchlorid*, orangefarbene Nadeln, F. 224° , *2-Anthrachinonylschwefelchlorid*, aus Anthrachinon-2-mercaptan, in Chlf. suspendiert,

beim Einleiten von Cl, hellgelbe Krystalle aus Chlf., F. 136°, die Lsg. in H₂SO₄ ist violett, liefert mit Aceton *Anthrachinonacetonylsulfid*, F. 165°, *2-Anthrachinonylschwefelbromid*, aus 2-Anthrachinonyldisulfid und Br, gelbes krystallinisches Pulver, die Lsg. in H₂SO₄ ist violett.

Kl. 12r. Nr. 277189 vom 20/3. 1912. [7/8. 1914].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr. *Verfahren zum Abtreiben von Benzol und Homologen aus Gemischen dieser Körper, Leichtöl u. dgl. mit Verwendung von Dampf als Heizmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung der Wärmezufuhr zu der Abtreibevorrichtung mittelbar durch bestimmte Beeinflussung der aus der Heizvorrichtung abzuzupfenden Kondensatmenge bewirkt wird.

Kl. 22e. Nr. 277358 vom 11/8. 1908. [8/8. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191097; frühere C. 1907. II. 2095.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Bromierung der Farbstoffe der Thioindigoreihe*. Es läßt sich die Bromierung von Thioindigofarbstoffen allgemein auch bei Anwendung von Chlorsulfosäure mit besonderem Vorteil ausführen. Ebenso hat sich beim Bromieren von Thioindigorot und dessen Derivaten oder von Farbstoffen, die durch Kondensation von Isatin oder dessen Derivaten (einschließlich der α -Derivate) oder Analogen mit 3-Oxy(1)thionaphthen oder dessen Derivaten oder Analogen entstehen, konz. Schwefelsäure als besonders geeignetes Verdünnungsmittel erwiesen.

Kl. 26a. Nr. 277379 vom 19/11. 1912. [18/8. 1914].

Ernst Chur, Cöln-Rhodenkirchen. *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus den Gasen der trockenen Destillation*, dadurch gekennzeichnet, daß das von Teer befreite, mehr oder weniger gekühlte Gas mit warmem konz. Ammoniakwasser in Berührung gebracht wird, so daß das zum Sättiger strömende Gas dadurch mit Ammoniak angereichert und erwärmt wird.

Kl. 40a. Nr. 277241 vom 30/7. 1913. [6/8. 1914].

Robert Hesse, Tsumeb, Deutsch-Südwestafrika, Güntzel von Rauschenplat, Wiesbaden, und Theo Schmitz, Antwerpen. *Verfahren zur Trennung von Blei und Antimon, die als metallische oder oxydische Produkte (auch vererzt) vorliegen, durch Überführen des Bleies in das Chlorid*. Es werden die blei- und antimonhaltigen Prodd. in innigem Gemenge und feiner Verteilung mit leicht zersetzlichen Chloriden von Schwermetallen oder Erdalkalimetallen auf eine um mäßige Rotglut liegende Temp. erhitzt, worauf das gebildete Bleichlorid durch Auslaugen mit geeigneten Lösungsmitteln (W. oder Salzsgg.) von dem unverändert gebliebenen Antimonprodukt getrennt wird.

Kl. 53a. Nr. 277227 vom 10/5. 1912. [6/8. 1914].

Heinrich Buer, Neuß a. Rh. *Verfahren zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzmittels aus Sojabohnen*. Es werden die Bohnen nach kurzer Waschung mit k. W. bei einer allmählich bis auf 190° ansteigenden Temp. angeröstet und dann nach erfolgter Abkühlung bei einer von 210—230° steigenden Temp. schnell fertig geröstet, worauf man sie in einer sich drehenden Siebtrommel einer wiederholten Behandlung mit feuchtem Dampf in der Weise unterwirft, daß der jedesmaligen Dampfbehandlung eine Trocknung der feuchten Bohnen vorangeht.