

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. Marc**, *Über die Kinetik der Adsorption*. Es ist bisher noch nicht festgestellt worden, ob für die Geschwindigkeit der Adsorption die gleichen Gesetze gelten wie für die der heterogenen Rkk., ob also nur die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Um dies zu entscheiden, wurden Verss. mit kleinen u. sehr hohen Rührgeschwindigkeiten ausgeführt. Die Apparatur kann im Referat nicht beschrieben werden. Als adsorbierende Stoffe dienten schwerlösliche kristallinische Pulver wie  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , als adsorbierte Stoffe Gummi arabicum und Stärke. Die Konzentrationsänderung in der Lsg. wurde mit dem Interferometer gemessen. Bis zu den stärksten Rührgeschwindigkeiten steigt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Rührintensität an. Die Adsorptionszeitkurven steigen zunächst sehr steil, dann flacher an. Die absolut reine Oberfläche scheint also unendlich große Attraktionskraft auszuüben, die dann ihrerseits während des Fortgangs der Adsorption geschwächt wird. Maßgebend ist also nicht die freie Diffusion durch eine fest haftende Schicht, wie bei den heterogenen Rkk., sondern eine Diffusion, die unter dem Einfluß anziehender, mit dem Betrage der Adsorption abnehmender Kräfte stattfindet. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 515—21. 1/9. [23/5.\*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Leipzig-Jena.)

SACKUR.

**G. H. A. Clowes**, *Die Wirkung der Elektrolyte bei der Bildung und Umkehrung von Öl-Wassersystemen, mit einigen biologischen Anwendungen*. Die Öl-Wasseremulsionen, die man durch Schütteln von Olivenöl mit W., das mit NaOH alkal. gegen Phenolphthalein gemacht wurde, erhält, lassen sich durch Zusatz einer Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  in einer etwas größeren Menge als der NaOH-Konzentration äquivalent ist, in Wasser-Ölemulsionen (die zuerst genannte Phase bedeutet durchweg die disperse) verwandeln. Diese können durch Zusatz weiterer Mengen von NaOH in Öl-Wasseremulsionen wieder zurückverwandelt werden. Bei Verwendung äquivalenter Mengen Ca und OH in einem Systeme gleicher Raumteile W. u. Öl scheint keiner der beiden Emulsionstypen vorzuwiegen. Es ergibt sich nun, daß diese Einw. antagonistischer Kationen u. Anionen auf das Gleichgewicht von Öl-Wassersystemen darauf zurückzuführen ist, daß sie Veränderungen in der Löslichkeit einer Membran von fettsauren Salzen in Öl und in W. hervorrufen. Diese Erfahrungen werden auf die Betrachtung der Blutkoagulation angewendet, wobei als Kation Ca und als Anion Citrat gewählt wurden. Sie führt zu einer Vereinfachung der bestehenden Theorien der Blutgerinnung derart, daß zunächst Thrombin infolge von Störungen des kolloiden Gleichgewichts der Zellmembran durch Elektrolyte frei wird, und daß dann das Fibrinogen infolge Adsorption von Thrombin gerinnt. Wegen der Einzelheiten, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen, vgl. Original. (Kolloid-Zeitschrift 15. 123—26. September. [13/7.] Buffalo. Biolog.-chem. Abt. des „State Inst. for the Study of Malignant Disease“.)

RÜHLE.

**Charles A. Kraus**, *Das Verdünnungsgesetz bei hohen Konzentrationen*. SACHANOW und PRSCHEBOROWSKY (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 41; C. 1914. I. 601) XVIII. 2.

haben für das von ihnen aufgestellte, für alle Lösungsmittel geltende Verdünnungsgesetz die Priorität mit Unrecht beansprucht, da der Vf. eine entsprechende Gleichung schon im Jahre 1908 aufgestellt hat. Ferner behauptet SSACHANOW mit Unrecht, daß das Ansteigen des Äquivalentleitvermögens in konz. Lsg. eine allgemeine Erscheinung ist und auch in W. gilt. Diese Ansicht stützt sich auf den Einfluß der Viscosität auf das Leitvermögen, der auf Grund älterer Angaben von SPRUNG (1876) von ihm berücksichtigt wird. Die in der neueren Literatur vorliegenden Messungen zeigen jedoch, daß die Korrekturen, die SSACHANOW an der Leitfähigkeit anbringt, viel zu groß sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 524—27. 1/9. [10/2.] Boston.) SACKUR.

A. Ssachanow, *Über die anomale elektrolytische Dissoziation*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. faßt nochmals seine Ansichten über die Dissoziation der Elektrolyte in den verschiedensten Lösungsmitteln zusammen und stützt sie durch zahlreiche Tabellen und Literaturbelege. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 529—37. 1/9. [20/3.] Moskau.) SACKUR.

Kálmán Heindlhofer, *Eine absolute Messung der Schallintensität und die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase*. 2. Mitteilung. (Vgl. Ann. der Physik [4] **37**. 247; C. 1912. I. 975.) Es wird ein Rechenfehler in der theoretischen Ableitung der Formeln berichtet; ferner wird experimentell gezeigt, daß die gegebenen Ableitungen richtig sind, und die Methode daher brauchbar sind. Die angewendeten Druckschwankungen liegen in dem Intervall von  $\frac{1}{5,2}$  bis  $\frac{1}{32}$  sec. (Ann. der Physik [4] **45**. 259—82. 1/9. [13/5.]) SACKUR.

Edgar Meyer und Walther Gerlach, *Über den photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilchen*. Läßt man zwischen zwei Metallelektroden einen Bogen oder Funken überspringen, so entstehen auch ultramikroskopische Teilchen, die man nach den Verss. von EHRENHAFT und MILLIKAN durch ein elektrisches Feld zum Schweben bringen kann. Bestrahlt man diese Teilchen mit ultraviolettem Licht, so wird, falls das Teilchen photoelektrisch empfindlich ist, das Gleichgewicht gestört. Durch Abtrennung eines Elektrons wird das Teilchen positiv und bewegt sich zur negativen Elektrode hin. Die Unters. befaßt sich eingehend mit dieser Erscheinung und ihrer theoretischen Deutung. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. Hervorzuheben ist, daß die vor Ablösung des Elektrons zu beobachtende Verzögerungszeit nichts mit dem eigentlichen photoelektrischen Effekt zu tun hat, sondern auf eine sekundäre Einw. des umgebenden Gases zurückzuführen ist. (Ann. der Physik [4] **45**. 177—236. 1/9. [27/5.] Tübingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

K. B. Koch, *Über die Elastizität des Eises*. (Vgl. Ann. der Pharm. [4] **41**. 725; C. 1913. II. 743.) In der vorigen Abhandlung war mitgeteilt worden, daß das Seeeis, obwohl optisch-krystallographisch orientiert, sich seiner Elastizität nach isotrop verhält. Dieses auffallende Resultat wurde durch nochmalige eingehende Verss. kontrolliert (im Berninahospiz). Es wurde besonders darauf geachtet, daß das Eis beim Schneiden und Hobeln der Stäbe keinen erheblichen Temperaturänderungen unterworfen und nicht bis an den F. erhitzt wurde. Hierbei ergaben sich etwa 1,5 mal größere Elastizitätsmoduln als früher und außerdem eine merkliche Anisotropie sowohl für den Elastizitätsmodul, wie für den Torsionsmodul.



Es muß daher angenommen werden, daß die elastischen Eigenschaften des Eises ebenso wie die der meisten Metalle von der Art seiner Entstehung und seiner Vorbehandlung abhängig sind. (Ann. der Physik [4] 45. 237—58. 1/9. [22/4.] Stuttgart. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Zänker und E. Färber, *Die Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel* (vgl. Färber-Ztg. 24. 260; C. 1913. II. 907). Auf der Baumwolle befindlicher elementarer oder sehr lose gebundener Schwefel ist allein oder unter Mitwirkung einer Kontaksubstanz, z. B. des porösen Fasermaterials, an der B. von freier  $H_2SO_4$  beteiligt. Die Vff. versuchten festzustellen, ob sich genügende Mengen von freier  $H_2SO_4$  aus S zu bilden vermögen, wenn derselbe durch einen dem Färbeprozess ähnlichen Vorgang auf der Cellulosefaser fixiert worden ist. Der geringe Gehalt der verschiedenen S-Arten an freier  $H_2SO_4$  ist noch nicht allgemein bekannt. Es bedarf besonderer Hilfsmittel, um im Stangenschwefel die Ggw. freier  $H_2SO_4$  nachzuweisen. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man eine kleine Menge des fein pulverisierten S mit W. anfeuchtet und in der l. c. beschriebenen Weise direkt abpreßt. Der Nachweis der sauren Rk. läßt sich so mit sehr kleinen Mengen ausführen. Es gelang nicht, durch fortgesetztes Waschen von Schwefelpulver verschiedener Herkunft eine neutrale Rk. des abgequetschten S zu erhalten (vergl. GRAHAM-OTTO, Lehrbuch der Chemie 5. 556). Die Resultate machen es wahrscheinlich, daß die nach einem längeren Waschprozeß auf dem S noch nachweisbare geringe  $H_2SO_4$ -Menge nicht nur auf anfangs schon vorhandene S. zurückzuführen ist, sondern daß während des Waschprozesses durch Einw. von Luft und Feuchtigkeit Säurespuren gebildet werden. Die Abquetschprobe auf Lackmuspapier ist auch zur Beurteilung der relativen Menge der vorhandenen  $H_2SO_4$  benutzbar.

Schwefelblumen enthalten am meisten freie  $H_2SO_4$ ; Schwefelstangen enthalten viel weniger S.; Kolloidaler S bleibt nach dem Auswaschen noch fast so stark sauer, wie gewaschene Schwefelblumen. Zur Bestätigung der Annahme, daß eine B. von freier  $H_2SO_4$  aus fixiertem S bei Zutritt von Luft u. Feuchtigkeit durch eine Kontaktwrkg. der Cellulosefaser, sowie durch eine größere Oberfläche u. feinere Verteilung unterstützt u. beschleunigt wird, wurde Baumwollgarn mit S in neutraler Lg. imprägniert. Nach dem Trocknen u. längeren Liegen hatte sich die Rk. des Garnes stets in eine saure verwandelt. Die Art der Fixierung des S auf der Baumwolle ist nicht ohne bemerkbaren Einfluß auf die Menge der gebildeten freien S.; noch wichtiger scheint die Menge des auf der Faser niedergeschlagenen S für die Säurebildung zu sein. Auf einfachste Weise läßt sich die B. von  $H_2SO_4$  aus Schwefelblumen oder gepulvertem S unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, feiner Verteilung u. Wärme nachweisen, wenn man 75—100 g des fein gebutelten u. mit k. u. h. W. gewaschenen Materials noch mit W. wäscht u. mit etwas  $NH_3$  versetzt. Nach Nachwaschen mit W. bis zur neutralen Rk. wird der S in einem Kolben mit W. übergossen und bei 60—80° längere Zeit stehen gelassen, unter öfterem Eintrocknen und Übergießen mit W. Einleiten von Luft befördert die B. von  $H_2SO_4$ . Die Autoxydation des S. geht in saurer Rk. leichter vor sich, als in neutraler oder alkalischer. Die Verss. sind geeignet, zur Kenntnis der Zersetzungs Vorgänge bei Schwefelschwarzfärbungen beizutragen. Die Übereinstimmung zeigt sich vor allem darin, daß die Säurebildung rasch vor sich geht, wenn schon Säurespuren vorhanden sind. Das nachteilige Verhalten vieler Schwefelschwarzfärbungen ist auf das Vorhandensein von freiem oder sehr leicht abspaltbarem S zurückzuführen. Die Zwischenstufen der Autoxydation des S konnten nicht nachgewiesen werden. Die ganze auf Schwefelschwarzfärbungen befindliche  $H_2SO_4$  kann nicht auf die aus S gebildete S. zurückgeführt werden. Der Farbstoff selbst ist an der Säure-

bildung beteiligt. (Färb.-Ztg. 25. 343—45. 1/9. 361—62. 15/9. Lab. der Färbereischule, Barmen.) SCHÖNFELD.

Rudolf Schenck und E. Breuning, *Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft. II.* Es handelt sich um ein kompliziertes Phänomen, dessen Mechanismus bis heute nur unvollkommen aufgeklärt ist (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1506; C. 1906. I. 1774). Eine Literaturzusammenstellung gibt HARMS im Jahrb. d. Radioaktivität 1. 291. Das bei der Einw. von Luft auf Phosphor entstehende *Phosphoresquioxid*,  $P_4O_6$ , bewirkt in besonders starkem Maße die Ionisierung der Atmosphäre. An sich sind die Dämpfe dieses Oxyds ohne Wirkung; Leitfähigkeit tritt erst ein, wenn das Oxyd mit anderen Stoffen reagiert. Als Resultat der hierüber angestellten Studien hat sich ergeben, daß die Ionisierung der Luft durch Phosphoresquioxid u. die Umsetzung dieser Substanz mit W. im Zusammenhange miteinander stehen, denn man erhält die elektrische Leitfähigkeit auch in Atmosphären, welche von jeder Sauerstoffspur befreit sind, falls nur Feuchtigkeit zugegen ist. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß man einen unter verschiedenen Bedingungen mit Phosphoresquioxid und W. behandelten Gasstrom durch einen geerdeten Metallzylinder führte. Mit Hilfe des in letzteren hineinragenden Zerstreustiftes eines WULFSchen Fadenelektrometers konnte das Gas auf elektrische Leitfähigkeit geprüft werden. App. und Ausführung der Verss. werden im Original an Hand einer Figur beschrieben.

Außer in Luft wurde das Verhalten des Phosphoresquioxids in H- u. N-Atmosphären in Ggw. oder Abwesenheit eines kleinen O-Gehaltes studiert. Chemische Trockenmittel verwendete man nicht. Sehr viel bequemer und zuverlässiger erwies sich die Entfeuchtung der Gase durch Abkühlen der Trockenröhren mit fl. Luft. Nach Entfernung der fl. Luft hat man es dann in der Hand, durch geeignete Temperierung dem Gasstrom jeden beliebigen Feuchtigkeitsgrad zu erteilen. — Phosphoresquioxid zeigt nur dann den charakteristischen Phosphorgeruch, wenn es mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen ist; im trockenen Zustande besitzt es einen stechenden, an Phosphorpentachlorid oder organische Säurechloride erinnernden Geruch. Für die Verss. wurden stets frische Präparate benutzt, da sie bei Ggw. von Feuchtigkeit sehr schnell an Wirksamkeit einbüßen.

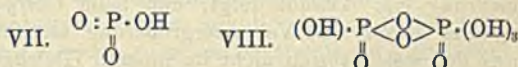
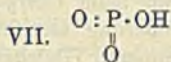
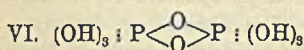
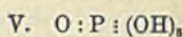
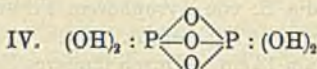
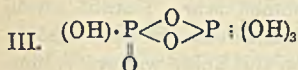
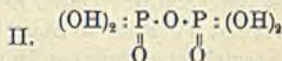
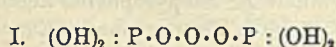
Solange die Gefäße durch fl. Luft gekühlt wurden, konnte kein trockenes Gas, kein Wasserdampf u. Sesquioxid in den Zylinder gelangen; demgemäß zeigte sich kein Spannungsabfall. Eine Entladung des Elektroskops wird nur beobachtet, wenn der Gasstrom direkt über Sesquioxid streichen kann. Es genügt die Anwesenheit von ganz winzigen Tröpfchen oder etwas Sesquioxidnebel, wie er sich bei der Oxydation von farblosem P bildet. Man bestimmte den Spannungsabfall bei absolut trockenem Gasstrom, mit Gehalt an  $P_4O_6$ -Dampf und bei feuchtem,  $P_4O_6$ -haltigem Gasstrom (Tabellen im Original). Die Ggw. von Wasserdampf in dem Gase ist hiernach notwendige Vorbedingung für das Auftreten von Ionen, für die Beobachtbarkeit eines Spannungsabfalls. Stets macht sich die Einw. des Wasserdampfes auf das  $P_4O_6$  durch starke Nebelbildung bemerkbar. Diese Verhältnisse ändern sich nicht, wenn man die Luft durch andere Gase oder Gasmischungen, O-haltige oder O-freie, versetzt. Der Sauerstoff ist also für die Ionenbildung ohne Bedeutung; sie ist lediglich eine Folge der Rk. zwischen  $P_4O_6$  und Wasserdampf.

Letztere Umsetzung gehört zu den komplizierteren; es kann sich phosphorige S. bilden, unter anderen Bedingungen aber auch Phosphorwasserstoff, Phosphor und Phosphorsäure. Bei den Verss. bildete sich stets der feste Phosphorwasserstoff,  $P_2H_6$ . Es blieb vorerst unbestimmt, ob die Umsetzung zwischen Sesquioxid und W. an sich und direkt der Ionen liefernde Vorgang ist, oder ob dabei ein



Prod. entsteht, welches sekundär die Atmosphäre zu ionisieren vermag. Besondere Verss. lehrten, daß bei der Temp. der fl. Luft sich alle Prodd. kondensieren, die eine Ionisation der Atmosphäre bewirken; bei  $-80^\circ$  tritt die Ionisation wieder auf. Hieraus ist zu entnehmen, daß nicht die Rk. zwischen  $P_4O_6$  und W. direkt der Ionen liefernde Vorgang ist, sondern, daß sich zunächst ein Rk.-Prod. bildet, welches in noch aufzuklärender Weise die Ionisation der Atmosphäre bewirkt. Dieses läßt sich bei  $-180^\circ$  völlig kondensieren, besitzt aber schon bei  $-80^\circ$  einen merklichen Dampfdruck. Sesquioxid ist bei dieser Temp. nicht flüchtig, ebenso wenig das Eis. Das aktive Prod. (hypothetische Phosphoremanation) ist also eine relativ flüchtige Substanz, die sich bei  $-180^\circ$  verdichten und so anreichern läßt. Beim Erwärmen auf Zimmertemp. verdampft sie sofort und bewirkt dann die intensive Entladung des Elektrometers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2601—11. 26/9. [25/7.] Breslau. Inst. f. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) JOST.

D. Balarew, *Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure*. Von den vier theoretisch möglichen *Strukturformeln der Pyrophosphorsäure* hat wegen der Rk.  $P_2O_5Cl_4 + PBr_5 = POBr_3 + 2POCl_2Br$  die symm. Formel II. allgemein Eingang gefunden. Nach Ansicht des Vf. hat diese Rk. wenig Beweiskraft. Sämtliche Eigenschaften der Pyrophosphorsäure sprechen für die unsymm. Formel III., wie Vf. durch eine eingehende Diskussion über die B. der Pyrophosphorsäure aus Orthosäure durch Erhitzen, über die Hydratisierung der Pyrophosphorsäure in wss. Lsg., über die B. von komplexen Salzen, über die Ionisationskonstanten der H-Ionen der Pyro- und Orthophosphorsäure, über die B. von zwei Reihen von Salzen, über den Übergang von Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure zeigt. Der Orthosäure kommt nach Vf. statt der Formel V. die Formel VI., der Metaphosphorsäure statt VII. die Formel VIII. zu, so daß die Orthosäure als ein Hydrat der Pyro-



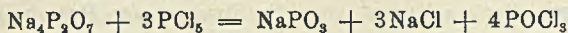
säure, und letztere als ein Hydrat der Metasäure erscheint, womit auch das physikalische Verhalten (besonders die Dampfspannung) dieser drei Stoffe im Einklang steht. Weiter untersuchte Vf. das Verhalten einiger Derivate der Pyrophosphorsäure.

*Verbindung  $P_2O_5Cl_4$  (Pyrophosphorsäurechlorid)* reagiert mit W. äußerst heftig unter B. von Orthophosphorsäure. Bei milder verlaufender Rk. (z. B. Überleiten von feuchter Luft oder Übersichten von W. über eine Lsg. in  $CS_2$ ) läßt sich mehr oder weniger Pyrophosphorsäure nachweisen. Sowohl Ortho- als auch Pyrosäure werden von  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  und  $POCl_3$  nicht chloriert, sondern entwässert. Die Darst. von  $P_2O_5Cl_4$  aus  $PCl_3$  und  $NO_2$  verläuft bei gewöhnlicher Temp. unvollkommen. Bei höherer Temp. ( $120^\circ$ ) wird  $P_2O_5Cl_4$  zers. unter B. einer in  $CS_2$  swl. Verb. von  $P_2O_5Cl_4$  mit  $P_2O_5$ .  $P_2O_5Cl_4$  zers. sich bei der Dest. unter 10 mm Druck nach der Gleichung:  $P_2O_5Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$ , unter gewöhnlichem Druck infolge sekundärer Rk. nach der Gleichung:  $3P_2O_5Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$ . Diese Zerss. lassen sich unter Zugrundelegung der unsymm. Formel einfacher als nach der symm. Formel erklären. Dem Verhalten von  $P_2O_5Cl_4$  gegen  $PCl_5$  werden beide Formeln gerecht. Bei der Rk. zwischen  $PBr_5$  und  $P_2O_5Cl_4$  ist wegen der sehr

komplizierten Rk. eine Entscheidung nicht möglich. Die B. von  $P_2O_5Cl_4$  neben  $PO_2Cl$  aus  $POCl_3$  und W. läßt sich nach beiden Formeln erklären.

*Pyrophosphorsäureäthylester*,  $(C_2H_5)_4P_2O_7$ , zers. sich bei der Dest. in Orthophosphorsäureester, Metaphosphorsäure u. Äthylen. Diese Zers. läßt sich nach der unsymm. Formel gut darstellen, nach welcher Orthosäureester, der unzers. destilliert, u. Metasäureester, der bei der Destillation in  $HPO_3$  u.  $C_2H_4$  zerfällt, zu erwarten ist. Pyrosäureester reagiert mit  $PCl_5$  bei gewöhnlicher Temp. nicht; bei  $65^\circ$  lösen sie sich gegenseitig; bei höherer Temp. bildet sich  $C_2H_5Cl$ , Äthylen u. ein Destillat, welches mit W.  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  und ein wenig A. liefert, unter Hinterbleiben einer bei  $130^\circ$  dickflüssigen M. (wahrscheinlich  $PO_2Cl$ ), die bei  $170^\circ$  dünnflüssig u. schließlich fest und porös wird;  $POCl_3$  befindet sich nicht unter den Destillationsprodd.

*Natriumpyrophosphat*,  $Na_4P_2O_7$ . Während *Natriummetaphosphat*,  $NaPO_3$ , mit  $PCl_5$  bei  $260-270^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr nicht reagiert, setzt sich  $Na_4P_2O_7$  mit  $PCl_5$  vollständig nach der Gleichung:



um;  $P_2O_5$  bildet sich nicht. — *Silberpyrophosphat*,  $Ag_4P_2O_7$  (weiß; in  $HNO_3$  l.), wird bei  $130^\circ$  gelb, beim Schmelzen dunkelbraun. Die weiße Farbe kehrt bei langsamem Abkühlen wieder; beim Abschrecken in k. W. bleibt die Farbenänderung. In der dunkelgelben, abgeschreckten, in  $HNO_3$  unvollständig l. M. läßt sich  $AgPO_3$ , dagegen nicht  $Ag_2O$  nachweisen. — *Natriumsilberpyrophosphat*,  $NaAg_3P_2O_7$ , schm. zu brauner, citronengelber und krystallinisch erstarrender Fl. unter Zerfall in  $Ag_3PO_4$  und  $NaPO_3$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 133—50. 6/8. [10/6.] Roustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Stadtgymnasiums.) GROSCHUFF.

A. Smits, A. Kettner und A. L. W. de Gee, *Über die pyrophore Erscheinung bei Metallen* (vgl. S. 970). Durch Erhitzen verliert Fe die pyrophoren Eigenschaften. Bei  $310^\circ$  verliert Fe nach 48 Stdn. beinahe gänzlich die pyrophoren Eigenschaften. In einem speziell konstruierten Dilatometer wurde  $Fe_3O_4$  mit H reduziert bei einer Temp., bei welcher die B. von pyrophorem Fe anzunehmen war. Darauf wurde der App. evakuiert und mit Hg gefüllt. Nach 48-stünd. Erhitzen bei  $320^\circ$  erhöhte sich der Hg-Meniscus um 14 cm. Durch längeres Erhitzen trat keine weitere Volumvermehrung ein. Daraus folgt, daß beim *Übergang von pyrophorem Fe in nicht pyrophores Metall* eine Volumvergrößerung stattfindet. Die Annahme, daß pyrophores Fe, welches sich nicht im inneren Gleichgewicht befindet, gewinnt durch diese Tatsache in hohem Grade an Wahrscheinlichkeit. In einer folgenden Mitteilung soll bewiesen werden, daß das pyrophore Fe nicht als eine neue Modifikation des Fe aufzufassen ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 990—92. 13/3. [27/2.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.; Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

M. Levin und K. Dornhecker, *Über das spezifische Volumen und über die Härte von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Vf. bestimmten die D. und die Härte von dreizehn reinen KRUPPSchen Stahlproben, Elektrolyteisen, schwedischem Roheisen und von fünf Proben, die aus letzterem und schwedischem Hufnagelisen zusammengeschmolzen waren (0,00—3,75% C). Ein Einfluß des Glühens mit nachfolgendem, langsamem Kühlen auf die D. wurde bei 0—1% C nicht beobachtet; bei Konzentrationen über 1% nimmt die D. durch das Glühen ab (größtenteils infolge B. von Temperkohle), und zwar in Abhängigkeit von der Glüh-temp. und der Glühdauer. Die Härte nimmt mit dem C-Gehalt stetig zu; ein Knick bei etwa 0,5% C ließ sich nicht erkennen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 321—29. 8/9. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.



K. Bornemann und K. Wagenmann, *Die elektrische Leitfähigkeit der Metalllegierungen im flüssigen Zustande*. (3. Versuchsreihe.) (Forts. von BORNEMANN und RAUSCHENPLAT, Metallurgie 9. 473; C. 1913. I. 96; vgl. auch WAGENMANN, Diss. Aachen 1913.) Vff. untersuchten die *elektrische Leitfähigkeit der flüssigen Systeme Kupfer-Blei, Kupfer-Kupfersulfür, Schwefeleisen-Kupfersulfür, Kupfer-Zinn, Kupfer-Zink, Kupfer-Cadmium, Kupfer-Aluminium, Kupfer, Silber, Zinn, Kupfer-Kupferoxydul* (bis 1,49% Cu<sub>2</sub>O), *Kupfer-Silber* (bis 1,7% Ag) und *Eisen-Kohlenstoff* (bis 3,8% C). Die früheren Versuchsanordnungen wurden im wesentlichen beibehalten. Zur genaueren Ermittlung der in Magnesiumröhren bestimmten Werte wurde der *Ausdehnungskoeffizient hochgebrannter Magnesia* mit dem Schwindungsapp. von WÜST für das Intervall 0—1600° bestimmt. Im System Pb-Cu wurden zur Ergänzung auch einige *Erstarrungspunkte bleireicher Kupfer-Legierungen* thermisch und elektrisch bestimmt. In den Systemen Pb-Cu und Cu-Cu<sub>2</sub>S wurde die Mischungslücke im fl. Zustand bis hinauf zu ca. 1350° bestimmt; die Mischbarkeit nimmt nur sehr langsam mit steigender Temp. zu. Die Pb-Cu-Legierungen scheinen stärkere Neigung zur B. von Emulsionen zu besitzen. — FeS hat eine sehr viel höhere Leitfähigkeit als Cu<sub>2</sub>S. Die Verbindung (Cu<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>·FeS ist in der Schmelze in der Nähe des F. anscheinend nur teilweise dissoziiert; mit der Temp. nimmt die Dissoziation rasch zu. Ähnlich verhalten sich die Verb. Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> und Cu<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>; die Existenz derselben kann jetzt sämtlich als sichergestellt werden. Negative Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands und auffallend starke Krümmung der Temperatur-Widerstandskurven scheinen häufig ein Kennzeichen für Verb., deren Dissoziation mit der Temp. stark zunimmt, zu sein. Bei den Cu-Cd-Legierungen konnte für 68—100% Cd auch die Siedekurve bestimmt werden. — Im System Cu-Al konnte für eine Verb. Cu<sub>3</sub>Al (Schmelzpunktmaximum in homogener Mischkristallreihe) im fl. Zustand kein Anhaltspunkt gefunden werden. Dagegen kann die Existenz einer Verb. Cu<sub>2</sub>Al in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm mit großer Wahrscheinlichkeit als festgestellt gelten. Auch für die Verb. CuAl<sub>2</sub> ließen sich im fl. Zustand Anhaltspunkte finden.

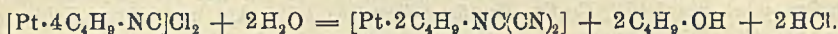
Stärkere Richtungsänderungen, sowie Maxima und Minima können in den Leitfähigkeits-, bzw. Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurven (besonders bei niedrigen Konzentrationen) auch dann auftreten, wenn sie nicht nachweislich einer Verb. entsprechen; stets sind noch andere Kennzeichen, besonders das Zustandsdiagramm, heranzuziehen. Es konnte wieder bestätigt werden, daß bei Zusatz geringer Mengen eines anderen Körpers zu einem fl. Metall die Leitfähigkeit des letzteren sowohl erhöht wie erniedrigt werden kann; die Neigung zur Erniedrigung tritt im allgemeinen um so mehr hervor, je stärker die Neigung beider Stoffe, miteinander Verb. zu bilden, ist. Die vielfach beobachtete angenäherte Parallelität zwischen den Leitfähigkeits- und Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurven konnte wieder als ziemlich allgemeine Erscheinung bei den konzentrierteren, nicht aber bei den verdünnteren fl. metallischen Lsgg. konstatiert werden. Der Temperaturkoeffizient ist bei Fe und Al ebenfalls sehr klein, während Ag in dieser Hinsicht einen Übergang zu den einen hohen Temperaturkoeffizienten zeigenden Alkalimetallen bildet. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 276—82. 8/6. 289—314. 8/7. 330—43. 8/9.)

GROSCHUFF.

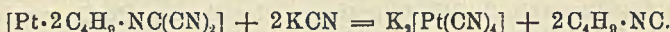
## Organische Chemie.

L. Tschugajew und P. Teearu, *Über Platinverbindungen der Isonitrile, welche ein Cyanradikal enthalten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 568; C. 1914. I. 1176.) Wird die tert. Butylverb. [Pt·4(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·NC]PtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem Isonitril geschüttelt, so erfolgt Lsg. Diese die Verb. [Pt·4C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>·NC]Cl<sub>2</sub> enthaltende Lsg. ist

sehr wenig stabil und läßt sich nur bei 0° während einiger Stunden unverändert aufbewahren. Besonders beim Erwärmen geseht sie leicht zu einer gelben, fluoreszierenden Gallerte, die bald in Nadelchen übergeht. Es liegt ein *Dicyanoditert.-butylcarbylaminplatin*,  $\text{Pt} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2$ , vor; gelbe Krystalle aus A. oder Chlf.; 100 g Methylalkohol lösen bei 25° 0,44 g; es dürfte ein Nichtelektrolyt vorliegen. Offenbar erfolgt die Zers. der Tetraisonitrilverb. nach:

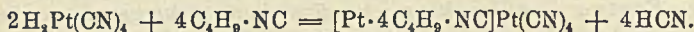


Die Verb. wird beim Erhitzen zuerst weiß, dann mißfarben u. zers. sich, ohne zu schm., unter Entw. von HCN. KCN macht Carbylamin frei:



Für die Konstitution der Verb. spricht auch ihre Synthese aus Cyanplatin,  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , und Butylcarbylamin in verd. A. Hierbei entsteht außer der obigen gelben  $\alpha$ -Modifikation noch ein isomeres rotes  $\beta$ -*Dicyandi-tert.-butylcarbylaminplatin*,  $[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CN})(\text{CN})_2]_x$ .

Man erhält die rote  $\beta$ -Verb. auch aus der  $\alpha$ -Verb. durch Kochen in viel W., ferner durch Einw. von Butylcarbylamin auf wss., mit etwas Essigsäure versetzte Lsgg. l. Cyanoplatinite [z. B.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})$ ,  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  etc.] event. + etwas A.:



Schließlich gewinnt man die  $\beta$ -Form noch durch Einw. von Butylcarbylamin auf eine Lsg. von 1 Mol. Kaliumchloroplatinat und 2 Mol. KCN (hierbei kann sich gleichzeitig auch die gelbe  $\alpha$ -Form bilden). Die  $\beta$ -Form krystallisiert in mkr., hochroten, fluoreszierenden Nadelchen mit Oberflächenschimmer (wie Fuchsin). Wird durch Erhitzen für sich oder bei längerer Einw. von Chlf., A. etc. in die gelbe  $\alpha$ -Modifikation umgewandelt; so gut wie unl. in A., Chlf. Vielleicht kommt der  $\beta$ -Modifikation die Formel  $[\text{Pt} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}]\text{Pt}(\text{CN})_4$  zu, denn sie entsteht beim Versetzen der Verb.  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC})]\text{Cl}_2$  mit K-, bzw. Ba-Chloroplatinat. — Um von anderen Carbylaminen zu den entsprechenden Dicyanoverbb. zu gelangen, läßt man zweckmäßig 2 Mol. Carbylamin auf eine Lsg. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 2 Mol. KCN einwirken. Mit Hilfe von Methylcarbylamin entsteht auf diese Weise *Dicyanodimethylcarbylaminplatin*,  $[\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ ; farblose, verfilzte Nadelchen aus h. W. oder aus A.; fluoresciert im ultravioletten Licht; wl. in W. und Chlf., etwas leichter l. in Methylalkohol (100 g lösen bei 25° 0,26 g); 100 g Chlf. lösen bei 25° 0,0063 g. Beständig; durch KCN wird Carbylamin entbunden. Man erhält die Verb. auch aus Jodmethyl u. Silbercyanoplatinat (bei 6-stdg. Erhitzen mit Ä. im Rohr auf 120—130°):  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{CH}_3\text{J} = [\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2] + 2\text{AgJ}$ . In analoger Weise läßt sich auch das Dicyanodiäthylcarbylaminplatin,  $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ , bereiten; es besitzt ähnliche Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2643—47. 26/9. [20/7.] St. Petersburg.) Jost.

**Johannes Müller**, *Über Tetraacetylschleimsäurechlorid und seine Verwendung zur Synthese des Inosits*. Die Unterss. von DIELS und LÖFLUND (S. 922) veranlassen den Vf., mitzuteilen, daß er das von den genannten Autoren beschriebene Tetraacetylschleimsäurechlorid bereits seit dem Herbst 1910 in Händen hat. Verss., von dem Chlorid aus zum Inosit zu gelangen, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt. — *Tetraacetylschleimsäurechlorid*,  $\text{COCl} \cdot (\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4 \cdot \text{COCl}$ . Aus Tetraacetylschleimsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbade. Krystalle aus Bzl. oder Essigester, schmilzt unter Zers. bei langsamem Erhitzen bei 177°, bei schnellem Erhitzen bei 189°. — *Tetraacetylschleimsäurediäthylester*,  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus dem Chlorid mittels h. A. Krystalle aus A., F. 189°. — *Tetraacetylschleim-*



*säurediamid*,  $C_4H_{10}O_{10}N_2$ . Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine Lsg. des Chlorids in absol. Ä. oder h. Bzl. Krystalle aus Eg., F. 290—292° (Zers.), wl. in h. Eg., sonst swl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2654—56. 26/9. [28/7.] Düsseldorf. Akad. f. prakt. Medizin. Biochem. Inst.) SCHMIDT.

Hans Pringsheim und Franz Eissler, *Beiträge zur Chemie der Stärke. III.* (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2959; C. 1913. II. 1791.) Bei der Vergärung der Maranta-, Weizen-, bezw. Reisstärke in Form ihres 5%ig. Kleisters erfolgt keine glatte Lsg. wie bei der Kartoffelstärke, sondern es erfolgt Ausflockung. Diese Ausflockung ist bei der Reisstärke ziemlich beträchtlich und gibt noch eine Blaufärbung mit Jodlsg. Somit wird bei Reis-, wie auch bei Maranta- und Weizenstärke ein Teil des Stärkemoleküls vom *Bacillus macerans* nicht angegriffen, und dieser Teil fällt aus der verkleisterten Stärke aus. Auch bei diesen Verss. wurden wieder das Dextrin  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie auch der aus Kartoffelstärke isolierte Schlamm erhalten. Alle drei Prodd. gaben jedoch zu niedrige Drehungswerte, eine Erscheinung, die in der Beimengung eines neuen krystallisierten Dextrins mit niedrigerer Drehung ihren Grund hat. Dieses ist in W. etwas leichter l. als Dextrin  $\beta$  und bleibt demnach nach der Entfernung des Schlammes und des Dextrins  $\beta$  in der Hauptmenge in der wss. Lsg. des Dextrins  $\alpha$  zurück. Von letzterem kann es infolge seiner geringeren Löslichkeit in wss. A. getrennt werden, aus dem es in mkr. Nadeln krystallisiert. Eine Mol.-Gew.-Best. dürfte kaum auszuführen sein, da die Substanz nur in wss. A., nicht aber in W. klar l. ist.

Wie die Tetraamylose und die Diamylose, gehört das neue Dextrin in die  $\alpha$ -Reihe, da es ein in grünen Nadeln krystallisierendes Jodadditionsprod. liefert; die Jodprodd. der  $\beta$ -Reihe bilden dunkelrote Prismen. Es handelt sich also bei der neuen Verb. um ein Polymeres der Diamylose. Bis jetzt sind 6 verschiedene krystallisierte Dextrine bekannt. Zur  $\alpha$ -Reihe gehören: die Diamylose,  $(C_6H_{10}O_5)_2$ , die Tetraamylose,  $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$ , das neue Dextrin und der Schlamm, denen fürs erste die Formel  $[(C_6H_{10}O_5)_x]$  zugewiesen werden muß. Es ist anzunehmen, daß das neue Dextrin ein geringeres Mol.-Gew. als der Schlamm besitzt; am naturgemähesten wäre es daher, wenn das neue Dextrin sich aus drei, der Schlamm aus vier Diamylosekomplexen zusammensetzt. Ersteres wäre dann ein  $\alpha$ -Hexasaccharid der Formel  $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3$ , der Schlamm ein Octasaccharid,  $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4$ . Das neue Dextrin und das Dextrin  $\beta$ , die Ditriamylase, wären 2 isomere Hexasaccharide.

Durch Erhitzen der Tetraamylose in Glycerin auf 200° erfolgt ein Übergang der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Reihe, und zwar wird Triamylose gebildet. — Die krystallisierten Dextrine liefern nicht nur Jod-, sondern auch Bromadditionsprodd. von krystallinischer Struktur, die in wss. Lsg. durch Brom-Bromkaliumlsg. entstehen. Chloradditionsprodd. konnten bisher nicht in faßbarer Menge isoliert werden. Die Prodd. der  $\alpha$ -Reihe addieren auf einen Diamyloserest  $\frac{3}{4}$  Atome Halogen. Dagegen lagern die  $\beta$ -Prodd. auf einen Triamyloserest nur 1 Atom Br an, während 1 $\frac{1}{2}$  Atome Jod gebunden werden. Eine Ausnahme macht nur die Diamylose, deren J-, bezw. Br-Additionsprod. mehr Halogen enthält, als der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot \frac{3}{4} Hlg$  entspricht ( $\frac{3}{4}$ —1 Atom Hlg). Die Jodprodd. der  $\beta$ -Reihe krystallisieren in dunkelbraunen, die Bromprodd. in gelben Prismen; in der  $\alpha$ -Reihe bilden die Jodprodd. dunkelgrün metallglänzende, die Bromprodd. gelbe, lange Nadeln.

*Octaamylose*,  $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4$  (?), Schlamm aus *Kartoffelstärke*,  $[\alpha]_D^{24} = 132,5^{\circ}$  (0,0439 g in 50%ig. A. zu 4,5360 g gel.). Schlamm aus *Reisstärke*, Krystalle aus verd. A.,  $[\alpha]_D^{24} = +131,8^{\circ}$  (0,0359 g zu 4,5252 g gel.). — Das nach dem Entfernen des Schlammes durch Eindampfen zur Krystallisation gebrachte Dextrin  $\beta$  wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus W. gereinigt, nachdem die ersten Drehungs-

werte um ca.  $6^\circ$  zu niedrig ausgefallen waren. *Dextrin*  $\beta$  aus Reisstärke, bezw. Kartoffelstärke,  $\beta$ -Hexaamylose,  $[(C_6H_{10}O_5)_6]_2$ ,  $[\alpha]_D^{24} = 158,4^\circ$  (0,0289 g zu 5,0470 g in W. gel.). — *Dextrin*  $\alpha$  aus Reisstärke (*Tetraamylose*),  $[(C_6H_{10}O_5)_4]_2$ , Krystalle aus verd. A.;  $[\alpha]_D^{24} = +138,2^\circ$  (0,0483 g in W. zu 4,7015 g gel.). — Neues Dextrin aus Reisstärke ( $\alpha$ -Hexaamylose),  $[(C_6H_{10}O_5)_6]_3$  (?); Nadeln aus verd. A.; zers. sich unter vorheriger Bräunung; reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., wohl aber nach der Hydrolyse mit HCl;  $[\alpha]_D^{20} = +123,2^\circ$  (0,0322 g in verd. A. zu 5,4492 g gel.). Das Jodprodukt bildet metallglänzende, grüne Nadeln. — *Trijod- $\beta$ -hexaamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_6, 9H_2O, 3J$  (l. e. irrtümlich als Dijodhexaamylose bezeichnet). — *Jodtri-amylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_3, 4\frac{1}{2}H_2O, 1\frac{1}{2}J$ ; da beim Trocknen auch J entweicht, haftet der Zus. eine gewisse Unsicherheit an. — *Jodtetraamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_4, 4H_2O, 1\frac{1}{2}J$ . — *Joddiamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_2, \frac{3}{4}J$ . — Die Bromprodd. werden erhalten, indem man die h. wss. Lsg. der Amylose mit Br-KBr-Lsg. versetzt; sie werden bei gewöhnlicher Temp. im Vakuumexsiccator ohne Br-Verlust wasserfrei. — *Dibrom- $\beta$ -hexaamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_6, 2Br$ , orange Prismen. — *Bromtri-amylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_3$ , hellgelbe Prismen. — Bromprod. des Schlammes, *Tribromoctaamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_8, 3Br$ , fahlgelbe Nadeln. — *Bromtetraamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_4, 1\frac{1}{2}Br$ , hellgelbe Nadeln. — *Bromdiamylose*,  $(C_6H_{10}O_5)_2, \frac{3}{4}Br$  (?), braungelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2565–72. 26/9. [12/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

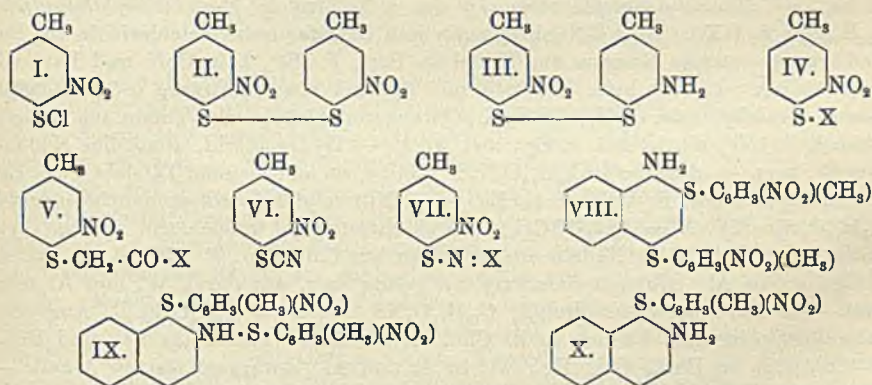
JOST.

Th. Zincke, *Über Arylschwefelchloride*. Dritte Mitteilung. *Über 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid*. (Mitbearbeitet von H. Röse.) (Fortsetzung von LIEBIGs Ann. 400. 1; C. 1913. II. 1742.) Das in der vorliegenden Abhandlung untersuchte *3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid* (I.) entspricht, wie zu erwarten war, in seinem Verhalten dem früher untersuchten 2-Nitrophenylschwefelchlorid. Als Ausgangsmaterial diente das Dinitrotolyl-disulfid (II.), welches durch Einw. von Natriumdisulfid auf 3,4-Nitrochlortoluol dargestellt wird; hierbei erhält man immer als Nebenprod. eine Aminverb., für die die Formel III. erwiesen wurde. Die Umsetzungen des Schwefelchlorids ergeben sich aus dem experimentellen Teil. Mit Ammoniak, sowie mit primären und sekundären Aminen tritt das Schwefelchlorid unter Schwefelstickstoffbindung in Rk. Es entstehen die Verb. IV., in denen  $X = NH_2$ , etc. ist. Mit den beiden Naphthylaminen entstehen außerdem richtige Diarylsulfide, ebenso wie mit Dimethylanilin u. mit Phenolen. Außerdem reagiert das Nitrotolylschwefelchlorid auch mit Ketonen, welche die Gruppe  $CH_3$  enthalten. Die entstehenden Verb. (V.) lassen sich wahrscheinlich alle durch Reduktion in Derivate mit sechsigstem, S und N enthaltendem Ring überführen.

Experimenteller Teil. *3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulfid*,  $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$  (II.). Aus 3,4-Nitrochlortoluol und Natriumdisulfid. Gelbe Nadeln aus Eg. Quadratische Prismen aus Bzl. + Bzn. F.  $176^\circ$ ; zwl. in Chlf., Bzl. und h. Eg., zwl. in A. Liefert mit Chlor oder Brom in Eg. das betreffende Sulfochlorid oder -bromid (s. folgendes Ref.). Beim Chlorieren oder Bromieren in  $CCl_4$  entsteht dagegen das betreffende Arylschwefelchlorid (I.) oder -bromid. — *3-Nitrotolyl-3'-aminotolyl-4,4'-disulfid*,  $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2$  (III.). Entsteht als Nebenprod. aus 3,4-Nitrochlortoluol und Natriumdisulfid. Goldgelbe Nadeln aus A. F.  $161^\circ$ ; ll. in Bzl., Chlf. und Eg., zwl. in A., wl. in Ä. Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid und Alkali nebeneinander Nitro- und Aminotolylmercaptan. — *Acetylverb.*  $C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$  (analog III.). Hellgelbe Nadelchen aus Toluol. F.  $167^\circ$ ; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid*,  $C_7H_6O_2NClS$  (I.). Aus dem Dinitrotolyl-disulfid in  $CCl_4$  beim Einleiten von Chlor. Gelbe Nadeln aus Bzn. F.  $90^\circ$ ; zll. in Bzl., Chlf. und Ä. Liefert beim Erhitzen mit verd. Methylalkohol neben Dinitrotolyl-disulfid die schon bekannte *3-Aminotolyl-4-sulfosäure*,  $C_7H_6O_3NS$ . Farblose Nadeln aus W. Verkohlt beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Cyankalium u.



Chlf. liefert das Nitrotolylschwefelchlorid *3-Nitrotolyl-4-rhodanid*,  $C_8H_9O_2N_2S$  (VI.). Gelbe Nadeln aus Bzn. F. 125°; ll. in Bzl., Chlf. und Eg. — *3-Nitrotolyl-4-schwefelbromid*,  $C_7H_6O_2NSBr$  (analog I.). Aus Dinitrotolyl-disulfid u. Brom in  $CCl_4$ . Orange gelbe Nadeln aus Bzn. F. 95°. Löslichkeit wie beim Chlorid. — *3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefeloxyd*,  $C_{14}H_{12}O_6N_4S_2 = [(CH_3)(NO_2)C_6H_5 \cdot S]_2O$ . Aus Nitrotolylschwefelchlorid beim Schütteln mit W. Hellgelbes, krystallinisches Pulver aus Chlf. + Bzn. F. 194° nach vorheriger Schwarzfärbung; ll. in Chlf., h. Bzl. u. Eg., wl. in A. Tiefblau l. in Alkalien und Ammoniak. Die entstehenden Salze sind aber unbeständig u. zerfallen unter B. von Disulfid u. Sulfinsäure. — *3-Nitrotolyl-4-methoxysulfid (3-Nitrotolyl-4-sulfensäuremethylester)*,  $C_8H_9O_3NS = (CH_3)(NO_2)C_6H_5 \cdot SOCH_3$ . Aus Nitrotolylschwefelchlorid und Natriummethylat in k. Ä. Dunkelgelbe, derbe Krystalle aus PAe. F. 71°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch alkoh. Alkali unter Blaufärbung zers. — *3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulf-oxyd*,  $C_{14}H_{12}O_6N_4S_2 = [(CH_3)(NO_2)C_6H_5 \cdot S(:O)]_2$ . Aus Nitrotolylschwefelchlorid mit Alkali neben Dinitrotolyl-disulfid oder aus 3-Nitrotolylmethylsulfid (s. folgendes Ref.) bei der Einw. von Chlor in Chlf. Hellgelbe, flache Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 158°; ll. in Bzl., Chlf. und h. Eg., zwl. in A. und Ä. Liefert mit Dinitrotolyl-disulfid einheitliche Mischkrystalle (Nadeln, F. 138°) aus Eg. Liefert mit HBr in Eg. ein Perbromid. — *3-Nitrotolyl-4-sulfinsäure*,  $C_7H_7O_4NS = (CH_3)(NO_2)C_6H_5 \cdot SO_2H$ . Aus Nitrotolylschwefelchlorid beim Schütteln mit verd. Natronlauge neben Disulfid. Fast farblose Blättchen aus verd. Salzsäure. F. 116°; ll. in h. W. und in A., wl. in Ä. und Bzl.



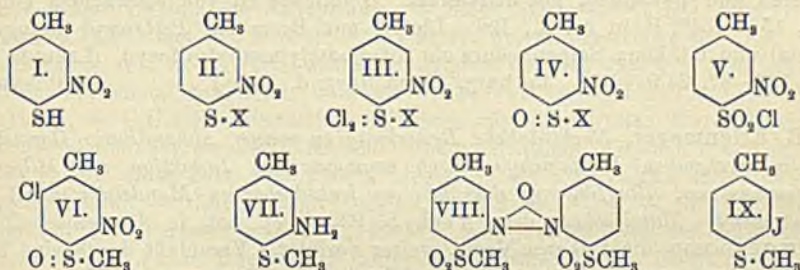
*3-Nitrotolyl-4-schwefelamin*,  $C_7H_9O_2N_2S$  (IV. X = NH<sub>2</sub>). Aus Nitrotolylschwefelchlorid und NH<sub>3</sub> in trockenem Ä. Orange gelbe Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 147°, ll. in Bzl. u. Chlf., zwl. in A. Bildet keine Salze. Gibt mit konz. Salzsäure das Schwefelchlorid zurück, mit verd. SS. das Imin (s. unten). *Acetylverb.*  $C_9H_{10}O_3N_2S$ . Gelbe Prismen aus Eg., F. 188° unter Zers., l. in A. u. Eg., zwl. in Ä. — *Benzalverb.*  $C_{14}H_{13}O_2N_2S$  (VII. X = CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Gelbe Nadeln aus A., F. 146°, ll. in Bzl., Eg. und h. A. — *Acetonverb.*  $C_{10}H_{12}O_2N_2S$  [VII. X = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Aus dem Amin und Aceton bei 100°. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 116°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Bzn. — *3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefelimin*,  $C_{14}H_{13}O_4N_4S = [(CH_3)(NO_2)C_6H_5 \cdot S \cdot S]_2NH$ . Aus Nitrotolylschwefelamin beim Erhitzen mit Eg. Fahlgelbe Nadelchen, F. 241° unter Zers., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *3-Nitrotolyl-4-schwefelmethylamin*,  $C_8H_{10}O_2N_2S$  (IV. X = NHCH<sub>3</sub>). Aus Nitrotolylschwefelchlorid und Methylamin in Ä. Dunkelgelbe Nadeln aus Ä. + Bzn., F. 46°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Bzn. Wird von konz. Salzsäure gespalten. — *3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefelmethylimin*,  $C_{16}H_{15}O_4N_4S_2 = [(CH_3) \cdot$

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{NCH}_3$ . Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Eg. Gelbe Schuppen, F. 226° unter Zers., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *3-Nitrotolyl-4-schwefeldimethylamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  [IV. X =  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. Aus dem Schwefelchlorid u. Dimethylamin. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 76°, ll. in A., Bzl., Eg. — *3-Nitrotolyl-4-schwefelanelid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (IV. X =  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ). Aus dem Schwefelchlorid u. Anilin in Ä. Orangefarbene Krystalle aus Chlf. + Bzn., F. 91°, ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in Äther. — *3-Nitrotolyl-4-schwefel-o-toluid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (IV. X =  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Analog mit o-Toluidin. Braunrote Tafeln oder Blättchen, F. 140°. — *3-Nitrotolyl-4-schwefel-p-toluid*. Analog. Gelbbraune Prismen, F. 81°. — *3-Nitrotolyl-4-schwefelmethylanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  [IV. X =  $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ]. Honiggelbe Krystalle aus Bzn. + Bzl., F. 78°, ll. in Bzl., Chlf., Eg., zwl. in Ä. — *3-Nitrotolyl-4-schwefel- $\alpha$ -naphthalidid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (IV. X =  $\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ ). Aus dem Schwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin in Bzl. Orangefarbene Nadeln aus Chlf. und Bzn., F. 143°, zll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Ä. — *3-Nitrotolyl-4-schwefel- $\beta$ -naphthalidid*. Analog. Orangefarbene Nadelchen aus Eg., F. 177° weniger l. als die  $\alpha$ -Verb.

*2,4-Di-3-nitrotolyl- $\alpha$ -aminonaphthylsulfid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (VIII.). Aus Nitrotolylschwefel- $\alpha$ -naphthalidid und Nitrotolylschwefelchlorid in sd. Eg. oder aus dem Schwefelchlorid u.  $\alpha$ -Naphthylamin in sd. Eg. Existiert in zwei Formen, die sich durch Impfen der Lsg. ineinander überführen lassen. Goldglänzende Blättchen aus Eg., F. 137°. Olivgrüne Nadeln aus Eg., F. 174°. Beide Formen sind zll. in Bzl., Chlf. und h. Eg., wl. in A. und Ä. Bildet ein Hydrochlorid und läßt sich diazotieren. *Acetylverb.*  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2$ . Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 210°, ll. in h. Eg. — *Nitrotolylschwefelverbindung des  $\alpha$ -3-Nitrotolyl- $\beta$ -aminonaphthylsulfids*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_3$  (IX.). Aus  $\beta$ -Naphthylamin und Nitrotolylschwefelchlorid in sd. Eg. Gelbbraune, warzige Krusten aus Toluol + Bzn., F. 184°, l. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä. Liefert beim Erhitzen mit Eg. und konz. Salzsäure  $\alpha$ -3-Nitrotolyl- $\beta$ -aminonaphthylsulfid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (X.). Orangerote Nadeln oder Tafeln aus Methylalkohol, F. 150°, zll. in Bzl. u. Eg., zwl. in A. — Hydrochlorid. Blaßgelbe Nadeln. Von W. zers. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Gelbe, rhomboedrische Täfelchen aus Eg. und Methylalkohol, F. 136°, ll. in Eg. — *3-Nitrotolyl-4-dimethylaminophenylsulfid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  [IV. X =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. Aus Nitrotolylschwefelchlorid u. Dimethylanilin in sd. Bzl. Rote Nadeln oder Prismen aus Chlf.-Bzn., F. 176°, ll. in Bzl. u. h. Eg., wl. in Ä. Gibt mit Salzsäure ein gelbes Salz, das durch W. und A. zers. wird. — *3-Nitrotolyl-4-phenolsulfid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  [IV. X =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(p)$ ]. Aus dem Schwefelchlorid und Phenol in k. Chlf. Dunkelgelbe Tafeln aus Bzl. und Bzn., F. 128°, lösl. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in A. und Ä. Rotbraun, lösl. in Alkali. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ . Schwefelgelbe Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. 90°, lösl. in A. und Bzl. — *3-Nitrotolyl-4- $\alpha$ -naphtholsulfid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$  [IV. X =  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\alpha)$ ]. Analog mit  $\alpha$ -Naphthol. Bräunliche Warzen oder Krusten aus Toluol + Bzn., F. 205°, zll. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä. Dunkelrot l. in Alkali. — *Acetylverbindung*  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ . Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 149°. — *3-Nitrotolyl-1- $\beta$ -naphtholsulfid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$  [IV. X =  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}(\beta)$ ]. Aus dem Schwefelchlorid u.  $\beta$ -Naphthol in heißem Toluol. Citronengelbe Nadeln aus Toluol-Bzn., F. 129°, wenig löslich in Äther, ziemlich löslich in Benzol und heißem Eisessig. Rot löslich in Alkali. — *Acetylverb.*  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ . Blaßgelbe Krystalle aus Toluol-Bzn. F. 124°. — *3-Nitrotolyl-4-acetonylsulfid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (II., X =  $\text{CH}_3$ ). Aus Nitrotolylschwefelchlorid und Aceton beim Kochen. Intensiv gelbe Blättchen aus A. F. 117°; ll. in Aceton, Bzl., Eg., zwl. in A. Die alkoh. Lsg. wird mit Alkali tiefrot. — *3-Nitrotolyl-4-acetophenylsulfid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$  (V., X =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Aus Nitrotolylschwefelchlorid u. Acetophenon in sd. Chlf. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 128°; zll. in Bzl. und Eg., zwl. in A., wl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 406. 103—26. 24/9. [4/7.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)



Th. Zincke und H. Böse, *Über 3-Nitrotolyl-4-mercaptan*. Im Anschluß an das vorstehende Ref. teilen die Vff. einige Verss. über Derivate des *3-Nitrotolyl-4-mercaptans* (I.) mit, das durch Reduktion des im vorstehenden Ref. beschriebenen Disulfids entsteht. Das Mercaptan selbst konnte nicht in reinem Zustande isoliert werden. Das betreffende Methylsulfid (II.,  $X = CH_3$ ) konnte nicht, wie erwartet wurde, in eine gechlorte Verb. mit der Gruppe  $S \cdot CCl_3$  übergeführt werden. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen tritt leicht Abspaltung von  $CH_3$  ein. Die Einw. des Chlors verläuft je nach den Bedingungen verschieden, wie sich aus dem experimentellen Teil ergibt. Das *3-Nitrotolyl-4-äthylsulfid* verhält sich im wesentlichen ebenso wie die Methylverb. Beide geben in trockenem Tetrachlorkohlenstoff zunächst ein Chloradditionsprod. (III.). Bei der Benzylverb. konnte ein solches Additionsprod. nicht beobachtet werden. Hier tritt sofort Spaltung unter B. des Schwefelchlorids ein. Durch Zinn und HCl wird das Nitrotolylmethylsulfid zur Aminoverb. reduziert.

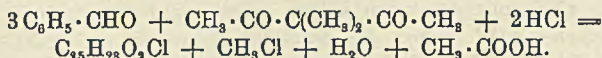


Experimenteller Teil. *3-Nitrotolyl-4-mercaptan* (I.). Aus 3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulfid in sd. A. mit Natriumsulfid und Natriumhydroxyd. Wurde nicht isoliert. — *3-Nitrotolyl-4-methylsulfid*,  $C_8H_9O_2NS$  (II.,  $X = CH_3$ ). Aus vorstehendem Mercaptan in verd. A. und Methylsulfat. Gelbe Krystalle aus A. F. 77°; zll. in A., Ä., Eg. und Bzl. Liefert bei der Chlorierung in gewöhnlichem Chlf. Nitrotolylschwefelchlorid neben etwas Disulfoxyd, in wasserhaltigem Chlf. das Sulfochlorid und *3-Nitrochlortolyl-4-methylsulfoxyd*,  $C_8H_9O_2NSCl$  (VI.). Entsteht auch beim Chlorieren des Sulfoxyds. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. F. 143°; zll. in Bzl. und Eg. Macht aus Jodwasserstoff Jod frei. Liefert mit Bromwasserstoff ein Perbromid. — *3-Nitrotolyl-4-methylsulfidperchlorid* (III.,  $X = CH_3$ ). Aus Nitrotolylmethylsulfid in  $CCl_4$  mit trockenem Chlor. Krystallinische gelbe M. Gibt leicht Chlor ab. Liefert mit W. sofort das Sulfoxyd (s. unten). — *3-Nitrotolyl-4-äthylsulfid*,  $C_9H_{11}O_2NS$  (II.,  $X = C_2H_5$ ). Analog dem Methylsulfid dargestellt. Gelbe Nadeln aus Bzn. F. 52°; ll. in A., Eg. und Ä. Verhält sich gegen Chlor wie das Methylsulfid. — *3-Nitrotolyl-4-äthylsulfidperchlorid* (III.,  $X = C_2H_5$ ). Aus vorstehender Verb. und  $CCl_4$  und Chlor. Gelbliche Blättchen. Liefert mit W. das entsprechende Sulfoxyd. — *3-Nitrotolyl-4-methylsulfidperbromid*,  $C_8H_9O_2NSBr_2$  (analog III.,  $X = CH_3$ ). Aus Nitrotolylmethylsulfid und Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Orangerote Nadeln aus Eg. mit etwas Brom. Verliert beim Stehen allmählich Brom. Liefert mit W. das Sulfoxyd. — *3-Nitrotolyl-4-methylsulfoxyd*,  $C_8H_9O_3NS$  (IV.,  $X = CH_3$ ). Aus dem vorher beschriebenen Perchlorid oder Perbromid mit W. oder aus Nitrotolylmethylsulfid in Eg. durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 105°; ll. in A., Bzl., Chlf. u. Eg. Liefert mit Bromwasserstoff-Eg. das vorher beschriebene Perbromid u. mit Chlor in  $CCl_4$  das oben beschriebene Nitrochlortolylmethylsulfid. — *3-Nitrotolyl-4-äthylsulfoxyd*,  $C_9H_{11}O_3NS$  (IV.,  $X = C_2H_5$ ). Aus Nitrotolyläthylsulfidperchlorid und Wasser. Hellgelbe Prismen aus Bzn.; F. 72°; ll. in A., Bzl., Eg. Liefert mit Bromwasser-

stoff das entsprechende Perbromid. — *3-Nitrotoluol-4-sulfochlorid*,  $C_7H_6O_4S_2Cl$  (V.). Aus Nitrotolylmethylsulfid oder aus Dinitrotolylsulfid durch Chlorieren in Eg. Farblose große Krystalle aus Bzl.-Bzn. F. 98—99°; zll. in Bzl. u. Chlf. — *Sulfamid*. Aus dem Chlorid mit trockenem Ammoniumcarbonat. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 170°. — *Sulfanilid*. Farblose Stäbchen aus verd. A. F. 129°. — *3-Aminotolyl-4-methylsulfid*,  $C_8H_{11}NS$  (VII.). Aus Nitrotolylmethylsulfid in A. mit Zinn und konz. Salzsäure. Fast farbloses Öl von schwachem Geruch.  $Kp_{20}$  130°. Erstarren bei 0° zu feinen Nadelchen; sl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Wasserhelle Nadelchen; ll. in W., wl. in Salzsäure. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_{13}ONS$ . Verfilzte weiße Nadeln mit Bzn.-Bzl. F. 114°; ll. in A., Eg., Bzl. — *3-Azoxytoluol-4,4'-dimethyldisulfon*,  $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$  (VIII.). Aus Aminotolylmethylsulfid in Eg. durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. Bräunlichgelbe Nadeln aus Eg. F. 254°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *3-Jodtolyl-4-methylsulfid*,  $C_8H_9SJ$  (IX.). Aus dem Aminotolylmethylsulfid durch Diazotieren und Behandeln mit Jodkalium. Gelbliches Öl von schwachem Geruch.  $Kp_{17}$  153—154°; ll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit Brom ein Perbromid (orangerote Nadeln) und mit konz. Salpetersäure ein Nitrojodtolylmethylsulfoxyd. (LIEBIGS Ann. 406. 127—37. 24/9. [4/7.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**E. Erlenmeyer**, *Nachträgliche Bemerkung zu meiner Abhandlung: Darstellung von linksdrehendem Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure, Überführung desselben in linksdrehendes Mandelsäurenitril und rechtsdrehende Mandelsäure usw.* (Vgl. S. 932.) Vf. hat in Gemeinschaft mit G. HILGENDORFF die früheren Verss. weiter verfolgt. Veranlaßt durch eine briefliche Mitteilung von E. WEDEKIND, veröffentlicht er diese neueren Unterss., nach denen von der dauernden Existenz aktiver Benzaldehydmoleküle in nennenswerter Menge nicht mehr die Rede sein kann. (Biochem. Ztschr. 66. 509—11. 23/9. [7/7.] Berlin-Dahlem. Chem. Lab. d. K. Biol. Anst.) JOST.

**Hugh Ryan und J. M. Dunlea**, *Über die Kondensation von Aldehyden mit  $\beta$ -Diketonen.* (Vgl. Proc. of the Royal Irish Acad. 32. Section B. 1; C. 1913. II. 2039.) Durch die Mitteilung von G. HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 887; C. 1914. I. 1432) veranlaßt, berichten Vf. über die Ergebnisse ihrer noch nicht abgeschlossenen Verss. — *Dimethylacetylaceton* reagiert auf Benzaldehyd in Ggw. von HCl-Gas bei  $-15^\circ$  im Sinne der Gleichung:



Diese Verb.  $C_{25}H_{23}O_2Cl$ , welche auch aus *Monomethylacetylaceton* u. Benzaldehyd gewonnen werden kann, kristallisiert aus Chlf. + A. in farblosen Prismen, die sich bei  $148^\circ$  leicht rot färben, sintern und bei  $170^\circ$  unter Zers. schm. Durch Erhitzen mit Pyridin verliert diese Verb. HCl u. geht in  $\alpha, \alpha_1$ -*Diphenyl- $\beta$ -methyl- $\beta_1$ - $C_6H_5 \cdot CH \cdot O - CH \cdot C_6H_5$  benzaltetrahydropyron*,  $C_{25}H_{23}O$  (nebenst.), farblose Prismen aus Chlf. + A., F. 168—169°, wl. in A.,  $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot CH \cdot C_6H_5$  und Lg., ll. in Chlf. und Ä., unl. in wss. Kalilauge, beständig gegen sd. Kalilauge, über. Mit Hydroxylamin bildet die letztere Verb. in sd. alkoh. Lsg. ein Hydroxylaminderivat,  $C_{25}H_{25}O_3N$ , Nadeln aus Chlf., F. 189 bis  $190^\circ$ , unl. in Kalilauge, kaum l. in den üblichen Lösungsmitteln. In Chloroformlsg. addiert sie 2 Atome Brom unter B. eines Dibromids,  $C_{25}H_{22}O_2Br_2$ , farblose Krystalle aus Chlf. und Lg., die sich beim Erhitzen unter Bromabgabe zers., ll. in Chlf. und Aceton, wl. in A. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2423—26. 26/9. [29/6.] Dublin. Univ. College.) DÜSTERBEHN.



O. Gerngross, *Über Salze der Acetylsalicylsäure*. (Mitbearbeitet von Hormaz Kersasp.) Die Vff. haben die Salze der *Acetylsalicylsäure*, die wegen der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe bisher kaum bekannt waren, eingehend untersucht. Außerdem wurde die Verseifung von wss. Lsgg. der K-, Na-, Ca- und Mg-Salze studiert.

*Salze der Acetylsalicylsäure.*  $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$ . Rhomboeder aus Aceton +  $\text{Ä}$ ., sl. in W., hygroskopisch, ll. in A., wl. in trockenem Aceton, F.  $218^\circ$  (korr.). —  $\text{K} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glasglänzende Tafeln aus W., sl. in W., ll. in A., zwl. in k. Aceton, F. gegen  $65^\circ$  (korr.) bei langsamem Erhitzen. —  $\text{Li} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Stäbchen aus W. —  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sechsseitige Tafeln aus W. —  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige Plättchen aus A. + Lg., sl. in Methylalkohol, ll. in A., unl. in  $\text{Ä}$ ., l. in 1,7 Tln. W. von Zimmertemp. —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Krystalle aus W. + A. —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Beim Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum. Liefert beim Kochen mit NaOH das zwei-basische innere Ca-Salz der Salicylsäure. —  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige, rhombische Tafeln aus W., l. in 38–40 Tln. W. bei Zimmertemp., zll. in  $\text{Ä}$ ., zwl. in w. Aceton, swl. in  $\text{Ä}$ . Die wss. Lsg. reagiert deutlich sauer. —  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2$ . Grünblaue Prismen, unl. in A. und W. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$ . Nadeln, unl. in W. —  $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Vierseitige Prismen mit aufgesetzten Kuppen aus A., F.  $82-84^\circ$  (korr.) bei raschem Erhitzen. Bei vorsichtigem Erhitzen Sinterung bei ca.  $80^\circ$ , F.  $136^\circ$  unter Zers. Geht beim Liegen an der Luft in das krystallwasserhaltige Salz über. —  $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln aus A. + W., F.  $112^\circ$  (korr.). —  $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_2$ . Prismen aus Chlf., F.  $142^\circ$  (korr.) unter Zers. bei raschem Erhitzen, unl. in W., l. in Kochsalzlsg. unter Umwandlung in das Na-Salz u.  $\text{HgCl}_2$ . —  $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)(\text{Cl})$ . Vier- oder sechsseitige Tafeln, sl. in Aceton und A. Bei Zusatz von W. zu der Lsg. tritt Spaltung in das Mercurisalz und  $\text{HgCl}_2$  ein. F.  $154^\circ$  (korr.) nach vorhergehender Sinterung. — *Quecksilbercyaniddoppelsalz des acetylsalicylsauren Quecksilbers*,  $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)(\text{CN})$ . Wasserklare Prismen, sl. in A. Wird aus der Lsg. durch W. unzers. gefällt. Swl. in Chlf.,  $\text{Ä}$ . und Bzl., F.  $183^\circ$  (korr.) unter Schäumen. — *Quecksilbercyaniddoppelsalz des benzoesauren Quecksilbers*,  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{CN}) + \text{H}_2\text{O}$ . Große Prismen, F.  $107-109^\circ$  (korr.) unter Schäumen nach vorhergehender Sinterung, sl. in A. u. Aceton. Wird durch W. unverändert gefällt. Sl. in w., wl. in k. Essigester, swl. in Chlf. und  $\text{Ä}$ .

Für das K-, Na-, Ca- und Mg-Salz der *Acetylsalicylsäure* wurde die Verseifungsgeschwindigkeit in wss. Lsg. eingehend untersucht. Die Resultate sind im Original in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Der Reaktionsverlauf folgt nicht wie bei der freien Acetylsalicylsäure der Formel für monomolekulare Rkk. Bei sämtlichen untersuchten Salzen zeigten die nach der Formel  $K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A}{A-x}$  ermittelten Werte eine außerordentlich regelmäßige geringe Abnahme, die ihre Ursache in einer Hemmung der Verseifungsgeschwindigkeit durch die freiwerdende Essigsäure hat. Die Hemmung der Verseifung des Estersalzes durch Wasserstoffionen findet wohl darin ihre Erklärung, daß durch die S. aus dem acetylsalicylsauren Salz die Acetylsalicylsäure in Freiheit gesetzt wird, welche eine beträchtlich geringere Verseifungsgeschwindigkeit besitzt als ihre Salze. Bei den untersuchten Salzen nimmt gleichzeitig mit der Basizität der Metallkomponenten die Verseifungsgeschwindigkeit um ein Geringes ab. Die Verseifung geht in konz. Lsg. etwas langsamer vor sich als in verd. Lsg.

Gelegentlich werden folgende beiden Salze der *Salicylsäure* erwähnt:  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$ . Entsteht aus dem Ca-Salz der Acetylsäure mit NaOH. Stark lichtbrechende Prismen mit abgeschrägten Enden. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische

Lamellen mit zugespitzten Enden. (LIEBIGS Ann. 406. 240—60. 24/9. [7/6.]  
 Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Emil Fischer und Karl Freudenberg, *Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. IV.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1116; C. 1913. I. 1874.) Als Ausgangsmaterial dienten dunkle Aleppogallen von *Quercus infectoria*. Die Ergebnisse ihrer Unterss., in deren Verlauf die Angaben von FEIST über die Glucogallussäure und das türkische Tannin einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen wurden, fassen Vff. wie folgt zusammen: 1. *Türkisches Tannin*, nach der Reinigung durch die Essigestermethode, ist weniger einheitlich als das gleiche Tannin aus chinesischen Gallen, denn es enthält *Ellagsäure* in Form einer in W. l. Verb. — 2. Das türkische Tannin enthält den größten Teil der Gallussäure gebunden an Zucker als Galloylgruppe, nur ein kleiner Teil erscheint nach der Methylierung u. Spaltung mit Alkali als *m,p-Dimethylgallussäure*. Dadurch wird die Ggw. von *m-Digalloylgruppen* wahrscheinlich. — 3. Das Mengenverhältnis von Gallussäure zum Zucker ist erheblich geringer als im chinesischen Tannin. Nach einer rohen Schätzung treffen auf 1 Mol. Glucose etwa 5—6 Mol. Gallussäure. — 4. Für die Existenz der *Glucogallussäure* u. die Ggw. von *Di-* u. *Trigalloylglucose* (FEIST und HAUN, Arch. der Pharm. 251. 468; C. 1914. I. 362), welche FEIST geneigt ist, ebenfalls als Bestandteile des türkischen Tannins anzunehmen, haben Vff. keine Anhaltspunkte gefunden; wohl aber ist in türkischen (Aleppo) Gallen *freie Gallussäure* vorhanden. — 5. Das Methylierungsprod. des türkischen Tannins ist ebenso wie dieses ein schwer definierbares Gemisch. Der Vergleich mit den synthetischen, aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose bereiteten Penta-(trimethylgalloyl-)glucosen hat deshalb zu keinem Resultat geführt. Von dem krystallinischen Prod., das FEIST und HAUN bei der Methylierung des türkischen Tannins erhielten, haben Vff. bei sorgfältiger Ausführung der Operation nichts beobachtet. — 6. Von den beiden synthetischen Penta-(trimethylgalloyl-)glucosen ist die  $\beta$ -Verb. krystallisiert erhalten worden.

Türkisches, nach der Essigestermethode gereinigtes Tannin gab bei der Analyse 52,48% C und 3,5% H; es zeigte in 1—7% ig. wss. Lsg. ein  $[\alpha]_D$  von +2,5 bis +5°, in 9—12% ig. Acetonlsg. von +23,2 bis +24,2°. Bei der Hydrolyse wurden 81,8—84,8% Gallussäure, 2,7—3,8% Ellagsäure, 11,5—13,8% Glucose und 2—4,1% Gerbstoffrest gefunden. Chinesisches Tannin lieferte unter den gleichen Bedingungen 7,7% Glucose und keine Ellagsäure. — Die Methylierung des türkischen Tannins mittels Diazomethan in aceton- oder methylalkoh. Lsg. führte zu einem Prod. von der Zus.: C 58,30%, H 5,29%,  $[\alpha]_D$  in Acetylentetrachloridlsg. = +13,2 bis +13,6°. Obgleich dieses Prod. sich in seiner Zus. durch Fällen der Acetonlsg. mit A. wenig veränderte, lag in ihm doch ein Gemisch vor, denn es ließ sich durch  $CCl_4$  in einen ll. und einen swl. Anteil trennen. Bei der Methylierung in methylalkoh. Lsg. wurde eine geringe Menge einer krystallinischen Verb. beobachtet, in der vermutlich der Methylester der Trimethyläthergallussäure vorlag. Bei der Hydrolyse dieses Methylierungsprod. durch methylalkoh. Kalilauge wurde Trimethylgallussäure neben wenig Dimethylgallussäure und Zucker erhalten.

Die zu Vergleichszwecken dienende  $\alpha$ -Penta-(trimethylgalloyl-)glucose,  $C_{56}H_{82}O_{26}$ , wurde durch Kondensation von 1 Mol.  $\alpha$ -Glucose mit 6 Mol. Trimethylgalloylchlorid in Ggw. von etwas mehr als 6 Mol. Chinolin in Chloroformlsg. bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit u. gewöhnlicher Temp. dargestellt. Weißes, amorphes Pulver, sintert ab 90°, schm. unscharf bei 98—99°,  $[\alpha]_D^{19} = +70,04^\circ$  (0,1403 g gel. in Acetylentetrachlorid zu 4,3316 g), ll. in k. Aceton, Bzl., Chlf.,  $CCl_4$ , h. A., schwerer in k. A. Die mit Alkali versetzte, wss.-alkoh. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erhitzen. — Die in analoger Weise dargestellte  $\beta$ -Penta-(trimethylgalloyl-)glucose krystallisiert aus Bzl. + PAe. in mkr., meist kugelig gruppierten



Nadeln, sintert bei 132°, schm. bei 133—134° (korr.),  $[\alpha]_D^{25} = +17,18^\circ$  (in Acetylen-tetrachloridlg.), ll. in k. Aceton, Bzl., Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , schwerer in k. A. und Ä., Mol.-Gew. in Bromoformlg. 1041, ber. 1150. —  $\beta$ -Penta-(tricarbo-methoxygalloyl-)glucose,  $\text{C}_{71}\text{H}_{62}\text{O}_{56}$ , aus  $\beta$ -Glucose, Chinolin u. Tricarbo-methoxygalloylchlorid bei 0°, amorphes Pulver, swl. in A., Holzgeist,  $\text{CCl}_4$ , PAe., Ä., ll. in Essigester, Aceton, Bzl.,  $[\alpha]_D^{15} = +6,10^\circ$  (in Acetylen-tetrachloridlg.). Liefert bei der Verseifung eine Galloylglucose, welche in ihren wesentlichen Eigenschaften sich als identisch mit der  $\alpha$ -Galloylglucose erwies. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2485—2504. 26/9. [21/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen.* (Sechste Abhandlung.) *Die isomeren Formen des Formylphenylessig-esters.* (Forts. v. LIEBIGs Ann. 391. 238. 275; C. 1912. II. 1449. 1451.) WISLICENUS vertritt in seiner Arbeit über die Isomerie des Formylphenylessigesters (LIEBIGs Ann. 389. 265. C. 1912. II. 253) die Ansicht, daß neben der fl.  $\alpha$ -Form (Enolform) noch zwei andere Modifikationen existieren, nämlich die feste  $\gamma$ -Form vom F. ca. 100° (Aldo-Enolform) und die nur in alkoh. Lsg. bestehende Aldo-Form, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in die  $\alpha$ -Form übergeht. Die früher als selbständig angesehene sog.  $\beta$ -Modifikation vom F. ca. 70° und die von MICHAEL erwähnte Form vom F. ca. 50° sollen Gemische von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form sein. Zur Prüfung dieser Angaben hat nun Vf. Verss. angestellt über die Eisenchloridrk. des  $\gamma$ -Esters und über die FF. von Gemischen des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Esters. Nach diesen Verss., die im einzelnen nicht im Ref. wiedergegeben werden sollen, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß schon ein Zusatz von 5%  $\alpha$ -Ester zum  $\gamma$ -Ester genügend ist, um das Vorhandensein der fl. Modifikation erkennen zu lassen, sowie, daß durch Extrahieren von Gemischen der Ester mittels PAe. der  $\alpha$ -Ester entfernt werden kann. Daß nach dessen Entfernung der F. des Rückstandes unter den des  $\gamma$ -Esters herabgedrückt wird, hat seinen Grund in der Eigenschaft des  $\alpha$ -Esters, beim Stehen, und zwar besonders leicht bei Ggw. von festem Ester, in ein Gemisch von  $\beta$ -Ester und  $\gamma$ -Ester überzugehen. Auch die Tatsache, daß man durch Digerieren eines bei ca. 50° schm. Gemisches der beiden festen Formen mit PAe. den F. wesentlich erhöhen kann, ist kein Beweis für die Ggw. des fl. Esters, denn bei dieser Behandlung geht der  $\beta$ -Ester in die fl. Verb. über. Nach seinen Verss. kommt Vf. zu der Annahme, daß die  $\beta$ -Formylphenylessigester nicht, wie WISLICENUS meint, eine Mischung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ester, sondern eine selbständige Form ist. Auch das verschiedene Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation gegen gewisse Lösungsmittel bestätigt dies. Auch das Bestehen einer besonderen, nur in A. existierenden Form (der Aldo-Form von WISLICENUS) läßt sich nicht aufrecht erhalten. Vielmehr ist anzunehmen, daß in alkoh. Lsg. alle Formen des Formylphenylessigesters sich zu einem aus  $\alpha$ -Form und dem Lösungsmittel bestehenden lockeren Additionsprod. vereinigen, das beim Abdunsten des Lösungsmittels in  $\alpha$ -Ester und A. zerfällt. Auch gegen die von WISLICENUS für den  $\gamma$ -Formylphenylessigester angenommene Aldo-Enolformel mit enolisierter Carbäthoxygruppe liegen schwerwiegende Bedenken vor, auf die Vf. im Original ausführlich eingeht. In betreff der WISLICENUSschen Ansicht über den Wert der Rk. mit fuchsinschwefiger S. für den Nachweis der Formylgruppe hebt Vf. hervor, daß in einem mehr oder weniger schnellen Auftreten der Färbung kein sicheres Kriterium vorliegt. (LIEBIGs Ann. 406. 137—51. 24/9. [6/7.])  
POSNER.

Theodor Hellthaler,  $\alpha$ -Chlor- und -Bromsubstitutionsprodukte  $\alpha, \alpha'$ -ungesättigter Ketone. Auf Veranlassung von Vorländer hat Vf. aus den Halogenaddukten der  $\alpha, \alpha'$ -ungesättigten Ketone durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels  
XVIII. 2.



wasserfreiem Alkaliacetat oder Pyridin die Substitutionsprodd. dargestellt. In letzteren stehen die Halogenatome in  $\alpha$ -Stellung. Bemerkenswert ist, daß das *Dibenzaldibromacetone*,  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot C_6H_5$ , bei der Reduktion mit Jodwasserstoff *1,2-Diphenylcyclopentan* liefert. Die  $\alpha$ -Halogensubstitutionsprodd. sind gegen weitere Einw. von Alkaliacetat oder Pyridin sehr widerstandsfähig. Mit anderen Mitteln wie alkoh. KOH läßt sich das  $\alpha$ -Halogen herausholen. Aus *Dibenzalmonobromacetone*,  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , entsteht auf diese Weise *Cinnamoylacetophenone*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Sehr verschieden verhalten sich die Doppelbindungen in den  $\alpha$ -Halogensubstitutionsprodd. gegen Brom. Einen wesentlich anderen Charakter als die Halogenaddukte der ungesättigten Ketone vom Typus des Dibenzalacetons hat das *Tetrabromid des ringförmigen Dibenzalcylopentanons*. Dasselbe verliert sowohl durch Alkaliacetat, als auch durch Pyridin die Gesamtmenge des Broms ohne Bromwasserstoffabspaltung unter Rückbildung des Dibenzalcylopentanons.

Experimentelles.  $\alpha, \alpha'$ -*Dibromphorone*,  $C_6H_5OBr_2 = (CH_3)_2C : CBr \cdot CO \cdot CBr : C(CH_3)_2$ . Aus Phorontetrabromid in absol. A. beim Kochen mit wasserfreiem Kaliumacetat. Gelbliche Prismen aus A., F. 30°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Riecht schwach terpenartig. Gelbrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Addiert weder Brom, noch Bromwasserstoff. Bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht tritt HBr-Entw. ein. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Aceton und Oxalsäure. Das Phorontetrabromid liefert beim Kochen mit alkoh. KOH in kleiner Menge eine nicht näher untersuchte Verb. vom F. 175—178°. — *Phorontetrachlorid*,  $C_6H_5OCl_4 = (CH_3)_2CCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CHCl \cdot CCl(CH_3)_2$ . Aus Phoron in Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Chlor. Weiße, tafelige Prismen aus A., F. 59°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Kaliumacetat in A.  $\alpha, \alpha'$ -*Dichlorphorone*,  $C_6H_5OCl_2 = (CH_3)_2C : CCl \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3)_2$ . Fast farbloses Öl. Kp.<sub>16</sub> 105—106°. Hellrot l. in konz.  $H_2SO_4$ .

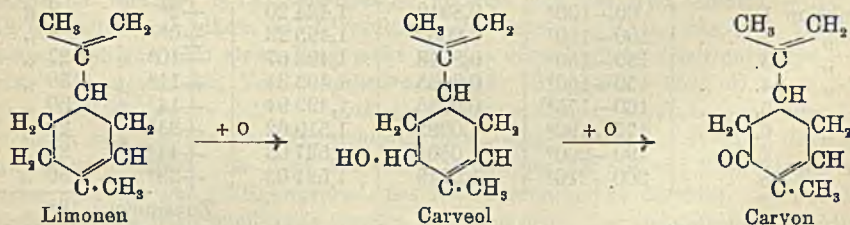
*Dibenzalmonobromacetone*,  $C_{17}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus Dibenzalacetondibromid beim Kochen mit A. und wasserfreiem Natriumacetat. Hellgelbe, sternförmig gruppierte, prismatische Nadeln aus A., F. 66°, sll. in Chlf., Bzl., zll. in A., Ä., Eg. Orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Wird beim Kochen mit Pyridin nicht verändert. — *Dibenzalmonobromacetondibromid*,  $C_{17}H_{13}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Aus vorstehender Verb. in Tetrachlorkohlenstoff und Brom unter Kühlung. Prismatische Nadelchen aus A., F. 121°, ll. in Bzl., Chlf., zwl. in Ä., Eg. u. k. A. Konz.  $H_2SO_4$  gibt gelbliche Färbung. — *Dibenzalmonobromacetontetrabromid*,  $C_{17}H_{13}OBr_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Aus vorstehender Verb. in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom ohne Kühlung. Prismen aus Bzl. + PAe. oder Eg., F. ca. 184° unter Zers., ll. in Bzl., Chlf., zwl. in Eg., wl. in k. A., swl. in Ä. Konz.  $H_2SO_4$  gibt keine Färbung. — *Dibenzalmonobromacetone* liefert beim Kochen mit methylalkoh. KOH *Cinnamoylacetophenone*,  $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 108—109°, ll. in Bzl., Eg., Chlf., l. in Ä. u. h. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  intensiv dunkelrote, fast schwarze Färbung. Konz.  $H_2SO_4$  löst intensiv gelb mit grüner Fluoreszenz. Liefert in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom bei tiefer Temp. einen zinnoberroten Nd. (A-Hydrobromid?), ohne Kühlung eine Verb.  $C_{17}H_{12}O_2Br_2$  (?). Gelbliche Prismen aus A. oder Bzl.-PAe., F. ca. 160° unter Zers., ll. in Bzl., Chlf., l. in Eg. und h. A.  $FeCl_3$  gibt Rotfärbung.  $H_2SO_4$  löst schwach gelb. — *Dibenzaldibromacetone*,  $C_{17}H_{13}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Tetrabromid des Dibenzalacetons beim Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat in A. Mattgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 97—97,5°, ll. in Bzl., Chlf., zwl. in Ä. und k. A.  $H_2SO_4$  färbt gelblich. Entsteht auch in gleicher Weise aus Dibenzalmonobromacetondi- oder tetrabromid. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und



amorphem Phosphor *1,2-Diphenylcyclopentan*. Farblose Krystalle aus A. + Aceton + W., F. 46°. — *Dibenzaldibromacetondibromid*,  $C_{17}H_{13}OBr_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot C_6H_5$ . Aus Dibenzaldibromaceton und Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Weiße, rechteckige Tafeln aus A., F. 184° unter Zers., sl. in Chlf., ll. in Bzl., zwl. in Eg., wl. in k. A.  $H_2SO_4$  gibt keine Färbung. Lagert kein weiteres Brom an. — *Dibenzalacetontetrachlorid*. Aus Dibenzalaceton in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eg., F. 138—139°, ll. in Bzl., l. in A. Liefert beim Kochen mit A. und wasserfreiem Natriumacetat *Dibenzal- $\alpha, \alpha'$ -dichloraceton*,  $C_{17}H_{12}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot C_6H_5$ . Große, weiße Tafeln aus A., F. 111—112°, wl. in k. A. Konz.  $H_2SO_4$  färbt hellrot.

*Dianisal- $\alpha, \alpha'$ -dibromaceton*,  $C_{19}H_{16}O_2Br_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ . Aus Dianisalacetontetrabromid beim Kochen mit Natriumacetat in A. oder mit Pyridin. Gelbe, monokline Prismen aus Methylalkohol, F. 101°. — *Dibenzalcylopentanontetrbromid* liefert beim Kochen mit Natriumacetat in A. oder mit Pyridin oder mit überchüssiger Natriumalkoholatlg. *Dibenzalcylopentanon*,  $C_{19}H_{16}O$ . Krystalle aus A., F. 187°. Mit Kaliumacetat in Eg. liefert das Tetrabromid in geringer Menge ein Bromid vom F. 173—174°. (LIEBIGS Ann. 406. 151—73. 24/9. [19/6.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Blumann und O. Zeitschel, *Ein Beitrag zur Autoxydation des Limonens*. Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1178; C. 1913. I. 1818) erhielten bei der Autoxydation des Terpentinsöls Verbenol und Verbenon. WALLACH (LIEBIGS Ann. 343. 30; C. 1906. I. 353) erhielt durch Oxydation mit feuchtem O aus  $\beta$ -Phellandren Isopropylcyclohexanon. Bei der Einwirkung von feuchtem Luftsauerstoff wird das *Limonen* — aus Kümmelöl, bezw. Pommeranzenöl — ähnlich dem Terpentinsöl verändert. Wie sich aus Terpentinsöl Sobrerol (F. 150°) abscheidet, tritt auch bei der Limonenautoxydation die B. von Krystallfittern ein (aus W. glänzende Blättchen, F. ca. 60°). Wegen der geringen Menge gelang die Identifikation des festen Körpers nicht. In dem Maße, wie das Limonen sich mit O verbindet, steigt die D., die Drehung fällt, und der Geruch wird wieder kümmelartig, gleichzeitig tritt B. von schwerem, noch nicht näher untersuchtem Harz ein. 400 g über Na destilliertes Carven (D.<sup>15</sup> 0,845,  $\alpha_{100} + 106^\circ$ ) geben nach 2½-monatlichem Stehen in einem lose verschlossenen Gefäß 270 g mit Wasserdampf flüchtige Anteile, aus denen 14 g *i*-Carvon und 30 g *i*-Carveol isoliert wurden. Die beiden Körper sind wohl durch Oxydation der einen in Nachbarstellung zur Kerndoppelbindung des Limonens befindlichen Methylengruppe im Sinne der folgenden Formulierung entstanden:



Das über die Hydrosulfonsäure isolierte Carvon wird über das Semicarbazon (F. 154—155°) gereinigt u. hat: D.<sup>15</sup> 0,965, Kp. 230°, inaktiv. — Das bisher in reinem Zustande noch unbekannte *i*-Carveol,  $C_{10}H_{16}OH$ , ist durch Benzoylierung der von Carvon befreiten Anteile gewonnen. Das verseifte Benzoat ist zur weiteren Reinigung in das Phenylurethan überführt, aus Lg. glänzende Nadeln, F. 94—95°, in alkoh. Lsg. optisch-inaktiv. Durch Kochen mit Alkali resultiert der reine Alkohol: Kp.<sub>11</sub> 108—110°, Kp.<sub>751</sub> 226—227° (ohne Zers.), D.<sup>15</sup> 0,9578,  $\alpha_D = +0^\circ$ ,  $n_D^{15} = 1,4961$ .

Dickflüssiges Öl von wenig angenehmem, dem Dihydrocarveol ähnlichem Geruch. — *Acetat* von ausgesprochenem Krauseminzgeruch, Kp.<sub>10</sub> 115—116°, D.<sup>15</sup> 0,9755. *Phthalat*, kleine, derbe Krystalle aus Bzl.-Benzin vom F. 136—137°. — Ein festes Bromid konnte durch Bromieren nicht erhalten werden. — Bei der Oxydation mit Chromsäure resultiert i-Carvon (F. des Oxims 93°, F. des Semicarbazons 154—155°). — Durch Wasserabspaltung mit ZnCl<sub>2</sub>, bzw. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird p-Cymol, identifiziert durch die p-Oxy(isopropyl)benzoesäure, F. 156—157°, erhalten. — Durch Wasseranlagerung (Schütteln mit viel 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird ein Hydrat, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, erhalten, aus Essigäther feine Nadeln vom F. 132—133°, unzersetzt sublimierbar. Bei der Wasserabspaltung mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung resultiert ein cineolartig riechendes Öl, was auf Ätherifizierung der (OH)-Gruppen gedeutet werden kann. Carveol ist auch aus Kümmelöl isoliert worden. — Neben Carveol sind noch geringe Spuren eines nicht näher identifizierten Alkohols isoliert, dessen B. auch aus Verunreinigungen des Ausgangslimonens durch minimale Mengen eines anderen Terpens denkbar war. Mit der Überführung des Limonens in Carveol und Carvon durch Autoxydation ist ein neues Beispiel zur allgemeinen Kenntnis für den *anormalen Oxydationsvorgang* gebracht. Im Gegensatz zur BACH-ENGLERSchen Theorie setzt die Oxydation, wie auch beim Pinen (l. c.), nicht an der Stelle der im Kern beider Moleküle befindlichen Doppelbindung ein, sondern in Nachbarstellung dazu. WILLSTÄTTER u. SONNENFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2953; C. 1913. II. 1670) erhielten bei der Oxydation von Cyclohexen mit Osmium und O analog Δ<sup>2</sup>-Cyclohexenol-1. Ähnliche Oxydationswirkungen erzielten auch SEMMLER u. JACUBOWICZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1143; C. 1914. I. 1942) bei der Oxydation von Gurjun zum Keton, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, u. analog erklärt SEMMLER die Oxydation des Cedrens zum Cedron. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2623—28. 26/9. [15/8.] Hamburg-Billbrook. Lab. von ANTON DEPPE SÖHNE.)

STEINHORST.

F. W. Semmler und J. Feldstein, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über das Vorkommen einer Säure C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> und zweier Lactone C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> im Costuswurzelöl.)* Das von der Firma SCHIMMEL & Co. gelieferte *Costuswurzelöl* zeigte folgende Konstanten: Kp.<sub>11</sub> 60—215°, D.<sup>20</sup><sub>18</sub> 0,9851, n<sub>D</sub> = 1,512 64, α<sub>D</sub> = +15° 24'. Nach vielen Verss. erhielten Vff. aus 250 g Rohöl folgende Fraktionen:

	Kp. <sub>11</sub>	D. <sup>21</sup>	n <sub>D</sub>	α <sub>D</sub>	Menge
Fraktion 1. . .	60—100°	0,8919	1,484 20	+2°	2 g
„ 2. . .	100—130°	0,9052	1,495 23	+0°	8 „
„ 3. . .	130—150°	0,8918	1,492 67	+10°	27 „
„ 4. . .	150—160°	0,8965	1,493 34	+11°	36 „
„ 5. . .	160—175°	0,9235	1,499 94	+14°	30 „
„ 6. . .	175—190°	1,0082	1,519 62	+33°	23 „
„ 7. . .	190—200°	1,0501	1,527 03	+44°	36 „
„ 8. . .	200—210°	1,0749	1,531 03	+38°	36 „
				Zusammen: 198 „	
				Rückstand: 52 „	

Fraktion 8, in der ein Lacton vermutet wurde, ist über das Ag-Salz der entsprechenden Oxyssäure gereinigt. Der aus dem Ag-Salz erhaltene Methylester ergibt bei der Dest. im Vakuum quantitativ das freie *Costuslacton*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Refr. C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> |  $\bar{2}$ . Ber. 65,91. Gef. 65,85. Kp.<sub>13</sub> 205—211°, D.<sup>21</sup> 1,0891, n<sub>D</sub> = 1,530 43, α<sub>D</sub> = +28°. Dies Lacton ist bicyclisch, zweifach ungesättigt. — Aus der Fraktion 7 wird *Costussäure*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, isoliert. Über das Ag-Salz gereinigt:



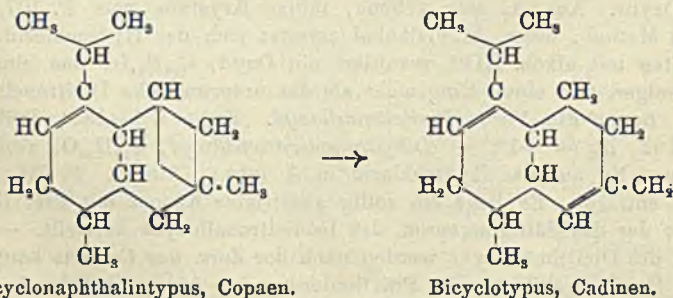
Mol.-Refr.  $C_{15}H_{22}O_2F_2$ . Ber. 67,85. Gef. 67,73.  $Kp_{11}$  200—205°,  $D_{20}^{21}$  1,0508,  $n_D = 1,51912$ ,  $\alpha_D = +40^\circ$ . Die S. ist ebenfalls bicyclisch. — *Methylester*,  $C_{16}H_{24}O_2$ .  $Kp_{11}$  170—175°,  $D_{20}^{21}$  1,0242,  $n_D = 1,51058$ ,  $\alpha_D = +36^\circ$ . Mol.-Refr.  $C_{16}H_{24}O_2F_2$ . Ber. 72,62. Gef. 72,59. Die nicht an Soda gehenden Anteile der Fraktion 7 bestehen aus *Dihydrocostuslacton*,  $C_{15}H_{22}O_2$ . Das auf die gleiche Weise, wie das Costuslacton, gereinigte Prod. zeigt folgende Konstanten:  $Kp_{19}$  210—213°,  $D_{20}^{22}$  1,0776,  $n_D = 1,52289$ ,  $\alpha_D = +48^\circ$ . Mol.-Refr.  $C_{15}H_{22}O_2F$ . Ber. 66,31. Gef. 66,31. — Beide Lactone zeichnen sich durch große Beständigkeit aus, erst Kochen mit Alkalien führt sie in die Salze der entsprechenden Oxysäuren über. Die Oxysäuren sind äußerst unbeständig, bereits beim Ansäuern der alkal. Lsgg. in der Kälte werden die Lactone gebildet. Die Costussäure, sowie das Costuslacton und das Dihydrocostuslacton stehen in genetischem Zusammenhang, durch Kochen mit 33%ig.  $H_2SO_4$  resultiert aus der S. das Dihydrocostuslacton, sodann geben beide Lactone bei der Reduktion mit Pt und  $H_2$  in Ä. ein und dasselbe *Tetrahydrocostuslacton*,  $C_{15}H_{24}O_2$ .  $Kp_{13}$  198—200°,  $D_{20}^{21}$  1,0451,  $n_D = 1,50510$ ,  $\alpha_D = +33^\circ$ . Mol.-Refr.  $C_{15}H_{24}O_2$ . Ber. 66,71. Gef. 66,99. Alle aus dem äth. Costuswurzelöl isolierten Verb. dürften dem bicyclischen Terpentypus der Sesquiterpenklasse angehören. Für die Annahme spricht der Vergleich des Costuslactons mit Alantolacton, das der Gruppe der hydrierten Naphthalinkörper (unveröffentlichte Arbeit) angehört. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2433—37. 26/9. [13/7.] Breslau. Technische Hochschule.)

STEINHORST.

K. E. Spornitz, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über ein neues Oxyd im Javacitronellöl.)* Vf. hat hochsiedende Anteile des Javacitronellöls von der Firma SCHMITZ & Co., Düsseldorf, untersucht. Durch Fraktionieren der von 190—200° (bei 15 mm) siedenden Anteile über Na resultiert ein *Dicitronelloxyd*,  $C_{20}H_{34}O$ , genannter Körper.  $Kp_{12}$  182—183°,  $D_{20}^{20}$  0,9199,  $n_D = 1,49179$ ,  $\alpha_D = -4^\circ$ . Mol.-Refr.  $C_{20}H_{34}OF_2$ . Ber. 90,85. Gef. 91,43. Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 286. Ein Reduktionsvers. mit Na und A. ist erfolglos, woraus folgt, daß der O keinen Carbonyl-O-Charakter besitzt, u. daß die Doppelbindungen nicht konjugiert liegen. Durch Reduktion mit Platinmohr und  $H_2$  in Eg. resultiert *Tetrahydrodicitronelloxyd*,  $C_{20}H_{38}O$ .  $Kp_{11,5}$  180—185°,  $D_{20}^{20}$  0,9001,  $n_D = 1,47457$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ . Wird die Reduktion in äth. Lsg. vorgenommen, so sind die Konstanten  $Kp_{13}$  184 bis 186°,  $D_{20}^{20}$  0,8981,  $n_D = 1,47408$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ . — Das *Hydrochlorid des Dicitronelloxyds*,  $C_{20}H_{35}OCl$ , entsteht beim Einleiten von HCl in eine gekühlte äth. Lsg. des Oxyds. Aus Ä. sehr schöne, täflige Krystalle vom F. 107,5°. Beim Kochen mit Methyl-, bezw. Äthylalkohol zersetzt sich das Hydrochlorid. — Beim HCl-Abspalten mit alkoh. KOH resultiert ein Oxyd,  $C_{20}H_{34}O$ , das eine Doppelbindung weniger, also einen Ring mehr als das ursprüngliche Dicitronelloxyd aufweist. Vf. nennt die Verb. *Isodicitronelloxyd*.  $Kp_{11}$  176—180°,  $D_{20}^{20}$  0,9518,  $n_D = 1,49692$ ,  $\alpha_D = +1^\circ$ . — *Dihydroisodicitronelloxyd*,  $C_{20}H_{36}O$ , resultiert bei der Einw. von Na auf das Hydrochlorid in A. (abs.). Aus Ä. F. 71°. Bromlsg. wird nicht entfärbt. Es liegt ein völlig gesättigter Körper mit drei Ringen im System vor, der das Sättigungsprod. des Isodicitronelloxyds darstellt. — Bei der Ozonisation des Dicitronelloxyds werden nach der Zers. des Ozonids hauptsächlich indifferente Prodd. gebildet: Die Fraktionierung bei 14 mm ergab: 1. 130—150° (wenig und pfefferminzartig riechend), 2. 150—170°, 3. 175—195° (Hauptfraktion), 4. 195—220°. Die Hauptfraktion hat die Zus.  $C_{18}H_{30}O_5$ .  $D_{20}^{20}$  1,0395,  $n_D = 1,49013$ ,  $\alpha_D = -4^\circ$ . Vf. schließt, daß 2 endständige  $CH_2$ -Gruppen abgespalten sind, u. das entsprechende Dicarbonyl des Oxyds entstanden ist. Demnach liegen also die Doppelbindungen nicht im Ringe, sondern liegen entständig in Seitenketten. Ein festes Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Das vom Vf. isolierte Oxyd,

$C_{20}H_{34}O$ , stellt das erste natürliche Diterpenoxyd dar, es weicht von dem von SEMMLER u. JONAS (S. 778) aus Citronellal durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure erhaltenen Oxyd ab durch die optische Rotation des Oxyds und seines Sättigungsprod.  $C_{20}H_{38}O$ . Ferner gelingt es nicht, aus dem künstlichen Oxyd ein festes Hydrochlorid herzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2478—82. 26/9. [3/2. u. 27/6.] Breslau. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

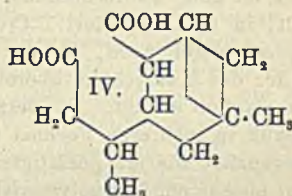
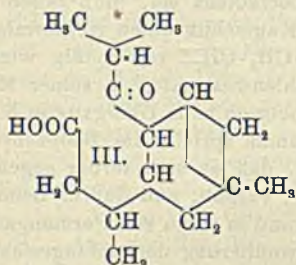
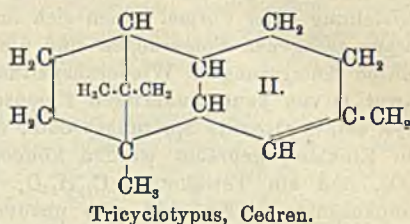
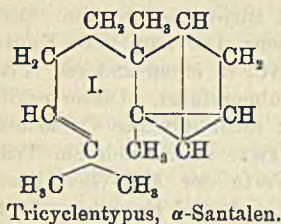
F. W. Semmler und H. Stenzel, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über eine neue Klasse von tricyclischen Sesquiterpenen, über Copaen,  $C_{15}H_{24}$ .)* Der Hauptbestandteil des „afrikanischen Copaivabalsamöls“ ist ein rechtsdrehendes Sesquiterpen, das ein Dichlorhydrat vom F. 117—118° liefert und durch HCl-Abspaltung in l-Cadinen übergeht. Daneben ist  $\beta$ -Caryophyllen in geringer Menge festgestellt. Außerdem haben SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht 1909. [II.] 31) ein Sesquiterpen, welches ebenfalls *Cadinendichlorhydrat* liefert, festgestellt, es hat die Eigenschaften Kp.<sub>10</sub> 119—120°, D.<sup>15</sup> 0,9077,  $[\alpha]_D = -13^\circ 21'$ ,  $n_D = 1,489 43$ . Ein Nitrosochlorid wie ein Nitrosit konnten nicht erhalten werden, jedoch in 30%ig. Ausbeute festes Chlorhydrat vom F. 117—118°,  $[\alpha]_D = -36^\circ 38'$  (in 5,09%ig. Chlf.-Lsg.). Das regenerierte l-Cadinen hat Kp. 272—275°, D.<sup>15</sup> 0,9229,  $[\alpha]_D = 116,73^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,506 51$ . SEMMLER hat in anderen ätherischen Ölen ein Sesquiterpen von ähnlichen Eigenschaften, wie dieses schwach linksdrehende festgestellt. Zur genaueren Unters. sind Vorläufe des afrikanischen Copaivabalsamöls der Firma SCHIMMEL & Co. verwendet worden. Durch fraktionierte Dest. wurde ein Sesquiterpen, *Copaen*,  $C_{15}H_{24}$ , genannt, von obigen Eigenschaften erhalten. Mol.-Refr., aus SCHIMMELs Daten berechnet, 64,97, theoretisch für  $C_{15}H_{24}$  64,45. Das Inkrement beträgt 0,52, bei einer ähnlichen Fraktion ist es zu 0,75 gefunden. — *Dihydrocopaen*,  $C_{15}H_{26}$ , resultiert durch Reduktion mit Pt und  $H_2$  in absol. Ä. (Es wird mehrfach neues Pt zugefügt.) Über Na destilliert Kp.<sub>13</sub> 118—121°,  $n_D = 1,479 87$ , D.<sup>18</sup> 0,8926,  $[\alpha]_D = -12,2^\circ$ . Mol.-Refr. Gef. 65,61. Ber. 64,84. Inkrement 0,77, welches bei der Reduktion erhalten geblieben ist. Derartig Inkremente sind in der Terpenreihe vorhanden in dem Dreiringtypus des Sabinens, Tanacetans, Carans etc., u. in der Sesquiterpenreihe beim  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Gurjunen (S. 775). Copaen muß einem neuen Typus der tricyclischen Sesquiterpene angehören, da es durch HCl-Anlagerung sehr leicht in den Typus des Cadinens übergeht, das bicyclischer Natur ist, und dem wahrscheinlich ein hydrierter Naphthalintypus zugrunde liegt, wie aus den nachfolgenden Formeln ersichtlich ist:



Nach einer unveröffentlichten Arbeit von SEMMLER (über die Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, Breslau 1910) sind noch zwei andere tricyclische Systeme zu unterscheiden, und zwar: der Tricyclotypus, zu dem das Cedren gehört, und der Tricyclentypus, zu dem das  $\alpha$ -Santalol, event. auch das  $\alpha$ -Gurjunen gehört (vgl. I. und II.).



*Copaenketosäure*,  $C_{15}H_{24}O_3$  (III.). Bildet sich bei der Einw. von Ozon auf Copaen in Eg. neben geringen Mengen indifferenten Prodd. Die Reinigung erfolgt über das Ag-Salz und den *Methylester*,  $C_{16}H_{26}O_3 = C_{15}H_{25} \cdot CO \cdot COOCH_3$ .  $Kp_{14}$  177—182°,  $D^{22}$  1,0243,  $n_D = 1,47694$ ,  $[\alpha]_D = +29,4^\circ$ . Wird die Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton ausgeführt, so entsteht neben geringen Mengen eines *Glykols*,  $C_{16}H_{26}O_2$  ( $Kp_{17}$  178—185°,  $D^{22}$  1,039,  $n_D = 1,50266$ ,  $\alpha_D = +13^\circ$ ), wiederum in der

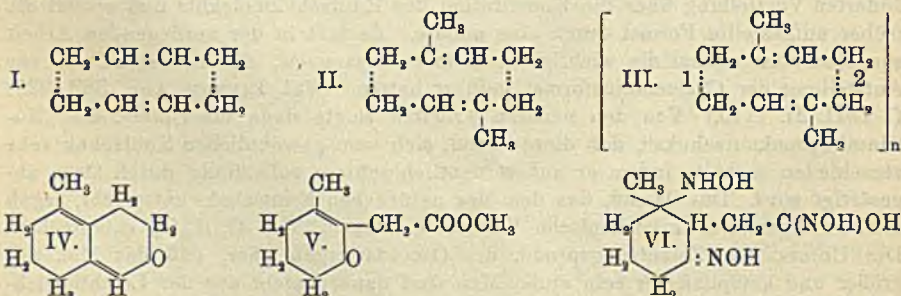


Hauptsache *Copaenketosäure*. Der Methylester hat in diesem Falle  $Kp_{18}$  182—185°,  $D^{23}$  1,0313,  $n_D = 1,48181$ ,  $[\alpha]_D = +27^\circ$ , F. des Semicarbazons 193,5—194°. Die durch Verseifung des Esters erhaltene *Copaenketosäure* hat einen  $Kp_{16}$  von 210 bis 222° und ist äußerst zähflüssig. F. des Semicarbazons 221°. — Bei weiterer Oxydation mit alkalischer Bromlösung erhält man aus der *Copaenketosäure* *Copaendicarbonsäure*,  $C_{15}H_{18}O_4$  (IV.). Der *Dimethylester*,  $C_{14}H_{22}O_4$ , hat folgende Eigenschaften:  $Kp_{17}$  178—182°,  $D^{34}$  1,072,  $n_D = 1,47242$ ,  $[\alpha]_D = +34^\circ$ . Mol.-Refr.  $C_{14}H_{22}O_4$ . Ber. 66,26. Gef. 66,39. Nach diesen Unterss. nehmen Vf. an, daß keine Methylgruppe, sondern eine Isopropylgruppe abgespalten wird und ist auch deshalb dem Copain die oben angegebene Formel zugesprochen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2555—61. 26/9. [27/7.] Breslau. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

C. Harries, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen*. Vf. kommt jetzt auf Grund neuer Befunde zu einer veränderten Vorstellung über die Konstitution des Kautschukmoleküls und ersetzt die früher aufgestellte Formel durch eine andere. Es faßt in der vorliegenden Arbeit zunächst noch einmal die wichtigsten Gründe zusammen, die ihn seinerzeit zur Aufstellung der Cyclooctadienformel geführt hatten. (Vgl. LIEBIGS Ann. 383. 225; C. 1911. II. 1110.) Von den neueren Arbeiten zeigte dann die Unters. des „Natriumisoprenkautschuks“, daß dieses Prod. sich vom gewöhnlichen Kautschuk sehr verschieden verhält, indem es außerordentlich schwer vollständig durch Ozon abgesättigt wird. Das Ozonid, das dem des natürlichen Kautschuks entspricht, ergab merkwürdigerweise kryoskopische Werte, die einem Mol.  $C_{16}H_{16}O_8$  entsprechen. Die Unters. der Zersetzungsprodd. des Ozonids ergab aber, daß das Mol. viel größer und komplizierter sein muß. Man darf danach nicht aus der Leichtlöslichkeit der Kautschukozonide auf ein niedriges Mol. schließen. Durch die Unters. der *Hydrochlorkautschuke* ist es nun dem Vf. gelungen, auch aus dem natürlichen

Kautschuk andere, und zwar höher molekulare Abbauprodukte zu erhalten, als sie sich aus dem direkt erhaltenen Ozonid gewinnen ließen. Dies gelang durch Ozonierung des sogenannten „Kautschukregenerats I“, das aus dem Hydrochlorkautschuk durch Chlorwasserstoffabspaltung mittels Pyridins erhalten wird, und ferner durch thermische Dissoziation des Hydrochlorkautschuks im Vakuum.

Die sehr ausführlichen Diskussionen der neuen Ergebnisse in Hinblick auf die Aufstellung einer Formel lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Die vom Vf. daraus gezogenen Folgerungen sind die folgenden: Der natürliche Kautschuk wird durch Anlagerung u. Wiederabspaltung von HCl in einen anderen KW-stoff (Regenerat I) von kautschukartigen Eigenschaften übergeführt. Dieser ergibt bei der Zers. seines Ozonids Spaltungsprodukt, die nicht mehr mit dem Cyclooctadienring in Einklang gebracht werden können, und zwar namentlich ein Triketon,  $C_{11}H_{18}O_6$ , und ein Tetraketone,  $C_{15}H_{24}O_4$ . Die Werte der Mol.-Gew.-Best. des Kautschukozonids in Eg. sind also unzuverlässig, und die Hypothese, daß der Kautschuk ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiens sei, muß fallen gelassen werden. Es ist aber wahrscheinlich, daß der Kautschuk einen ringförmigen Komplex enthält, in dem der Rest  $\text{—C(CH}_3\text{)·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH—}$  regelmäßig wiederkehrt. Unentschieden bleibt noch, ob der Grundkohlenwasserstoff in seiner Molekülgröße mit der des Kautschuks übereinstimmt oder ob beim Übergang in Kautschuk eine Polymerisation erfolgt. Für letztere Annahme spricht die Beobachtung, daß der Kautschuk in mehreren Formen vorkommt, daß er sich ferner gegenüber gewissen Reagenzien wie ein gesättigter KW-stoff verhält, und daß er beim Kochen in Xylollsg. anscheinend depolymerisiert wird und in einen von Permanganat leicht angreifbaren Stoff übergeht. Bezüglich der Formulierung der umfangreichen Ringe  $C_{20}H_{32}$ ,  $C_{25}H_{40}$  usw. schlägt Vf. vor, die Formeln ähnlich, wie den Achtring zu schreiben, aber statt der Bindungsstriche punktierte Linien zwischen den einzelnen Resten  $\text{—CH}_2\text{·CH:CH·CH}_2\text{—}$ , bzw.  $\text{—CH}_2\text{·C(CH}_3\text{):CH·CH}_2\text{—}$  zu machen, welche andeuten sollen, daß zwischen diesen noch eine gewisse Anzahl gleichartiger Reste einzuschieben sind, also z. B. I für *Butadienkautschuk* oder II für *normalen Kautschuk*. Erhält man später Beweise für eine bestimmte Gliederzahl des Ringes, z. B. einen 20-Ring der empirischen Formel  $C_{28}H_{40}$ , so setzt man an die punktierten Linien Zahlen für die einzusetzenden Reste  $\text{—CH}_2\text{·C(CH}_3\text{):CH·CH}_2\text{—}$  und das Ganze in Klammern mit dem entsprechenden Index, der die Größe des polymeren Kautschukmoleküls (III) wiedergibt. Außerdem müßte man bei den alkylierten Stoffen noch eine Bezeichnung anbringen, die besagt, ob die Reste symmetrisch oder asymmetrisch zusammengetreten sind. Zum Schluß betont Vf. noch, daß es trotz aller Bemühungen nicht gelungen wäre, endgültig Aufschluß über die Konstitution des Kautschukmoleküls zu gewinnen, und daß auf den bisher eingeschlagenen Wegen ein weiterer Aufschluß auch nicht zu erwarten ist.



Experimenteller Teil. (Gemeinschaftlich mit Ewald Fonrobert.) *Para-*



*kautschukhydrochlorid*. Gewalzter Parakautschuk wird in Bzl. gelöst, durch Eingießen in A. gefällt und in Chlf.-Suspension unter Kühlung mit HCl-Gas gesättigt. Weiße, bröcklige M. durch Eingießen in A. — *Para-Kautschukregenerat I*. Aus Hydrochlorkautschuk durch Erhitzen mit wasserfreiem Pyridin unter Druck auf 125—145°. Hellbraune, kautschukähnliche, aber technisch nicht brauchbare M. Liefert bei der Ozonspaltung neben Harzen und anderen undefinierbaren Körpern Lävulinaldehyd, Methylcyclohexanon (?), Diacetylpropan, Undekatrion, Pentadekatetron, Ameisensäure, Oxalsäure (Spuren), Lävulinsäure, Bernsteinsäure (unregelmäßig), Hydrochelidonsäure, Methylcyclohexanoncarbonsäure, sowie O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>.

Die Trennung der einzelnen Prodd. der Ozonspaltung muß im Original eingesehen werden. Von besonderem Interesse sind folgende Prodd.: *Diacetylpropan* (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 784; C. 1914. I. 1415). Aus der Fraktion vom Kp.<sub>10-12</sub> 95—125°. Strahlig krystallinische M., F. 33—34°, Kp.<sub>764</sub> 221—222°. Kp.<sub>10-11</sub> 96,5—97°, Kp.<sub>0,3</sub> ca. 70°. — *Undekatrion*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. Aus der Fraktion vom Kp.<sub>0,3-0,5</sub> 130—150°. Weiße Blätter aus A., F. 93—94°, zwl. im Ä., zll. in A. u. Bzl. — *Trioxim*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Nadeln aus Essigester + PAe., F. 123—124°. — *Trisemicarbazon*, C<sub>4</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Weiße, unendlich krystallinische M. aus verd. A., F. 205—206°. Das Undekatrion liefert beim Stehen mit Natriumalkoholat in A. durch innere Kondensation ein *Monoketon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O [*1-Methyl-6-ketohexahydronaphthalin* (IV. ?)]. Hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 130 bis 140°. — *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 210°. — *Pentadekatetron*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. Aus der Fraktion vom Kp.<sub>0,3-0,5</sub> 185—210°. Weiße Blättchen aus Essigester + Ä. oder aus A., F. 123°, l. in h. W. — *Tetroxim*, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Krystalle aus Eg., F. 112—113° unter Aufschäumen. — *Hydrochelidonsäuredimethylester*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Aus der Fraktion vom Kp.<sub>0,3-0,5</sub> 100—130° des veresterten Säuregemisches. Weiße Krystalle aus PAe., F. 56°. — *Phenylhydrazon*, Krystalle, F. 88°. — *Cyclischer Ketonester*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> [*Methylcyclohexen-1-on-3-äthancarbonsäuremethylester-2* (V. ?)]. Aus den Fraktionen vom Kp.<sub>12-18</sub> 140—160°, Kp.<sub>0,3-0,5</sub> 100—130° des veresterten Säuregemisches. Wurde nicht rein dargestellt. — *Phenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (analog V.). Weiße Nadeln aus absol. A., F. 184—185°. — *Semicarbazon*, F. 182°. — *Oxaminoximhydroxamsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (VI ?). Aus dem vorstehend beschriebenen cyclischen Ketonester und freiem Hydroxylamin in Methylalkohol. Harte, weiße Krystalle, F. roh 183°. Fast unl. in allen Lösungsmitteln, l. in SS. und Alkalien. Reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte. Außerdem wird noch beschrieben das *Phenylhydrazon des Lävulinsäuremethylesters*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Weißgelbe Blätter aus absol. A., F. 105—106°, ll. in h. A. (LIEBIGS Ann. 406. 173 bis 226. 24/9. [14/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Otto Lichtenberg, *Beiträge zur Kenntnis der Umwandlungsprodukte der Hydrohalogenkautschukarten und über ihre thermische Dissoziation*. (Mitgeteilt von C. Harries.) Im Anschluß an die vorstehende Arbeit war es wichtig, festzustellen, ob auch das *Regenerat von der Guttapercha* bei der Spaltung seines Ozonids ähnliche Prodd. liefern würde, wie das *Regenerat I aus Kautschuk*, insbesondere ob dabei auch Diacetylpropan entstände. Weiter war es wünschenswert, zu erfahren, wie sich das *Regenerat I aus Kautschuk* bei der Wiederbehandlung mit Chlorwasserstoff und abermaliger Abspaltung desselben mit Pyridin verhalten würde. Namentlich blieb im Anschluß an die bisherigen Mitteilungen (HARRIES, FONROBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 741; C. 1913. I. 1422) noch der Nachweis zu führen, ob dieses „*Regenerat II*“ identisch mit *Regenerat I* ist oder nicht. Schließlich sollte bestimmt werden, ob das Hydrochlorid des Kautschuks, welches durch Erhitzen

im Vakuum den größten Teil seines Chlorwasserstoffs abgegeben hatte, bei der Behandlung mit Pyridin ein neues Regenerat („*Regenerat Ia'*“) liefern würde. Im Anschluß werden dann noch die experimentellen Ergebnisse über die thermische Dissoziation des *Hydrochlor*-, bezw. *Hydrobromkautschuks* u. einige Beobachtungen über das Verhalten des Kautschuks beim längeren Kochen in Toluol-, bezw. Xylollösung mitgeteilt.

**Experimenteller Teil.** *Guttaperchahydrochlorid* und *Guttapercharegenerat I* werden ebenso hergestellt wie die entsprechenden Kautschukprodd. (s. vorst. Ref.). Das Regenerat liefert bei der Ozonspaltung Lävulinaldehyd, Methylcyclohexanon, Diacetylpropan, Ameisensäure und Lävulinsäure. Es verhält sich also anscheinend ganz ähnlich, wie das Kautschukregenerat I. Ob auch die dort beschriebenen Tri- und Tetraketone entstehen, konnte noch nicht festgestellt werden. — *Parakautschukregenerat I*,  $C_{10}H_{18}$  (s. vorst. Ref.). — Hydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ . Hellbraunes Pulver. Zers. sich zwischen  $145$  und  $185^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{25}H_{40}Br_8$ ? Entsteht bei der Behandlung mit Brom in Chlf. Weißes Pulver. Beginn der Zers.  $80-82^{\circ}$ , Braunfärbung  $120-125^{\circ}$ , völlige Zers.  $140-145^{\circ}$ . ll. in Schwefelkohlenstoff; aus der Lsg. durch A. fällbar. Wird bei dieser Umfällung verändert und geht dabei anscheinend in ein Bromid,  $C_{25}H_{38}Br_8$ , über. — Nitrosit,  $C_{10}H_{15}O_7N_3$ ?. Bei kurzem Einleiten von Salpetrigsäuregas entsteht ein in Essigester unl., bei längerem Einleiten ein l. gelbes Pulver. Zers. sich bei  $130^{\circ}$ , bezw. bei  $155-160^{\circ}$ . — *Parakautschukregenerat Ia*,  $C_{10}H_{16}$ . Aus Parakautschukhydrochlorid durch 7-tägiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  im Vakuum u. darauf folgende Behandlung mit Pyridin. Hellbraune, sehr elastische M., l. in Bzl.; wird daraus mit A. gefällt. Ist verschieden von dem Regenerat I. — Hydrochlorid,  $C_{20}H_{32}$ , u.  $HCl$  oder  $C_{20}H_{40} \cdot 4HCl$ ?. Graubraunes Pulver. Wird aus der Chlf.-Lsg. durch A. gefällt. — Nitrosit,  $C_{10}H_{15}N_3O_7$ ?. Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas entsteht sofort ein in Essigester l. Prod. Wird aus der Lsg. mit Ä. gefällt. Beginnende Zers. bei ca.  $90^{\circ}$ , Braunfärbung bei ca.  $130^{\circ}$ , völlige Zers. bei ca.  $190^{\circ}$ . *Parakautschukregenerat II*,  $C_{10}H_{16}$ . Aus dem Hydrochlorid des Regenerats I und Pyridin bei 24-stdg. Erhitzen auf  $140^{\circ}$  unter Druck. Violettschwarze, dehnbare M. Viel leichter l. in Bzl. als Kautschuk. Wird aus der Lsg. durch A. nur unvollständig gefällt. — Hydrochlorid,  $C_{20}H_{32} \cdot 3HCl$ ?. Bräunliches Pulver. Beginn der Zers.  $135-140^{\circ}$ , völlige Zers.  $180-185^{\circ}$ . — Bromid,  $C_{25}H_{40}Br_8$ ?. Braunweiße Flocken. Beginn der Zers.  $115-120^{\circ}$ , völlige Zers.  $140-145^{\circ}$ . Verliert beim Umfällen aus Schwefelkohlenstoff-Lg. beträchtlich mehr Brom als die Bromide der anderen Regenerate. Nach zweimaligem Umfällen völlige Zers. erst bei  $160^{\circ}$ . — Nitrosit,  $C_{10}H_{15}O_7N_3$ . Beim Einleiten von Salpetrigsäuregas entsteht sofort ein in Essigester ll. Pulver. Wird durch Ä. gefällt. Zers. sich bei  $130-135^{\circ}$ . — Ozonid,  $C_{10}H_{16}O_6$ . Goldgelbes, dickes Öl. Die Zersetzungs-kurve weicht etwas von der des Regenerats I ab. Liefert bei der Spaltung mit h. W. Lävulinaldehyd, Diacetylpropan, Lävulinsäure u. wahrscheinlich Bernstein-säure.

*Kautschukdihydrochlorid*,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , verliert beim Erhitzen im Vakuum auf  $100^{\circ}$   $HCl$ , bis nach ca. 14-tägigem Erhitzen der  $Cl$ -Gehalt von  $33,9$  auf ca.  $12,4\%$  gefallen ist. *Kautschukdihydrobromid* verhält sich analog, die Abspaltung des  $HBr$  geht aber schneller vor sich. Nach 8 Tagen Endzustand mit ca.  $23,6\%$   $Br$ . *Parakautschuk* verliert bei längerem Kochen in Toluol- oder Xylollsg. seine Fällbarkeit durch A. Er wird anscheinend depolymerisiert. Seine chemischen Eigenschaften scheinen sich dabei nicht wesentlich zu ändern. (LIEBIGS Ann. 406. 227—39. 24/9. [14/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Tschelinzew und A. Terentjew, *Über die Einwirkung von Estern auf Pyrrrolmagnesiumbromid*. Nach ODDO (Gazz. chim. ital. 39. I. 649; C. 1909. II. 914)



lagern sich die aus Pyrrol und Alkylmagnesiumhalogeniden zunächst entstehenden Verbb. I. in die Verbb. II. um. Diese sollten bei der Einw. von Estern tertiäre Alkohole mit Pyrrolradikalen liefern. Indessen reagiert der Äthylester der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure überhaupt nicht, während Fettsäureester, wie Essigester etc., die  $\alpha$ -Ketone der Pyrrolreihe (III.) geben.

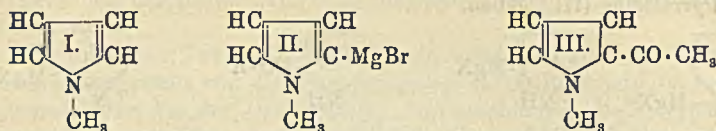


Zur Darst. der Ketone wird Äthylmagnesiumbromid in Ä. mit Pyrrol zur Rk. gebracht, das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentw. erwärmt, zu der abgekühlten Mischung eine Lsg. des Esters in Ä. hinzugegeben und das Reaktionsprod. mit eiskaltem W. und Ammoniumchlorid zers. —  $\alpha$ -Acetylpyrrol. Mittels Essigester dargestellt. — Semicarbazon,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_4$ . Nadeln aus W., F.  $190^\circ$ . —  $\alpha$ -Propionylpyrrol. Mittels Propionsäureester dargestellt. — Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_4$ . Tafeln aus W., F.  $181^\circ$ . —  $\alpha$ -Butyrylpyrrol. Mittels Buttersäureester dargestellt. — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_4$ . Nadeln aus W., F.  $131^\circ$ . — Die Vf. nehmen an, daß die Pyrrolmagnesiumverbb. I. sich zunächst in Verbb. der Formel IV. umlagern, die dann mit den Säureestern in Rk. treten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2647—52. 26/9. [13/6.] Moskau. Lab. f. organ. Chemie der Univ.) SCHMIDT.

W. Tschelinzew und A. Terentjew, *Neue Darstellungsmethode des  $\alpha$ -Pyrrolaldehyds*. Das im vorhergehenden Ref. für die Darst. der Pyrrolketone beschriebene Verf. läßt sich auch zur Gewinnung des  $\alpha$ -Pyrrolaldehyds,  $\text{NC}_4\text{H}_7\cdot\text{CHO}$ , verwenden. Hierzu wird das in der angegebenen Weise dargestellte Pyrrolmagnesiumbromid mit Ameisensäureäthylester in absol. Ä. umgesetzt und das Reaktionsprod. mit k. W. und Ammoniumchlorid zers. Die Rk. verläuft mäßiger bei Verwendung des Propyl- oder Isoamylesters an Stelle des Äthylesters. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Aldehyd läßt sich erhöhen, wenn man statt der Ätherkomplexe die individuellen magnesiumorganischen Verbb. zur Rk. benutzt. Sie werden aus Äthyljodid oder Propyljodid in Bzl. hergestellt. Beim Hinzufügen von Pyrrol scheidet sich ein gelber Nd. aus, der mit der Lsg. auf  $80^\circ$  erwärmt wird. Nach Zugabe des Propyl- oder Isoamylameisensäureesters löst sich der Nd. auf. Nach mehrstündigem Stehen wird das Bzl. abdestilliert und der Rückstand mit W. zers. —  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd (BAMBERGER, DJIERDJIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 538; C. 1900. I. 669). Kp.  $217\text{—}219^\circ$ . — Semicarbazon,  $\text{NC}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Blättchen aus W., F.  $183,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2652—54. 26/9. [13/6.] Moskau. Lab. f. organ. Chemie der Univ.) SCHMIDT.

Bernardo Oddo, *Über die Reaktion der tertiären Pyrrole mit Magnesyilverbindungen*. (XI. Mitteilung aus der Pyrrolgruppe.) Nach den Angaben von HESS u. WISSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1416; C. 1914. I. 2180) soll *N*-Methylpyrrol (I.) mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  unter Entw. von Äthan und unter B. eines Magnesylderivates (II.) reagieren, aus welchem bei der Behandlung mit Acetylchlorid *N*-Methyl- $\alpha$ -acetylpyrrol (III.) erhalten werden soll. Da der Vf. früher (Gazz. chim. ital. 43. II. 504; C. 1914. I. 475) gefunden hat, daß *N*-substituierte Pyrrole mit Alkylmagnesiumverbb. nicht in Rk. treten, so kam er zu der Vermutung, daß das von HESS und WISSING verarbeitete *N*-Methylpyrrol nicht rein gewesen sei und Pyrrol enthalten habe. Durch Dest. läßt sich nach Vf. *N*-Methylpyrrol von Pyrrol nicht völlig befreien. Die Entfernung des Pyrrols aus *N*-Methylpyrrol gelingt aber durch Kochen mit Kalium, wobei das Pyrrol in das K-Salz verwandelt wird, welches

sich als weißlichgelber Nd. absetzt. Das auf diese Weise gereinigte N-Methylpyrrol erwies sich nun, entsprechend der Vermutung des Vfs., als indifferent gegenüber  $C_2H_5 \cdot MgBr$ ; es entwickelt mit diesem kein Äthan, und es kann aus dem Gemisch unverändert wiedergewonnen werden.



Die Tatsache, daß HESS und WISSING bei der Einw. von Acetylchlorid auf ihre angebliche Magnesiumverb. *N-Methyl- $\alpha$ -acetylpyrrol* erhalten haben, erklärt sich dadurch, daß N-Methylpyrrol und Acetylchlorid allein, also auch ohne Ggw. von  $C_2H_5 \cdot MgBr$  genanntes Keton zu liefern vermögen. — Auch *N-Benzylpyrrol* erwies sich als indifferent gegenüber  $C_2H_5 \cdot MgBr$ . (Gazz. chim. ital. 44. I. 706—13. 18/6. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2427—32. 26/9. Pavia. Univ.-Lab.) PRAGER.

Bruno Emmert, *Über die Verbindungen des Pyridins und Picolins mit metallischem Natrium*. Bringt man völlig trockenes, reines Pyridin in N-Atmosphäre mit Na zusammen, so bedeckt sich dieses bei Zimmertemp. in wenigen Minuten mit einer anfänglich gelbten, später braunroten Schicht. Allmählich wird die Fl. rot, später dunkelgrün. Im Verlauf von 1—2 Tagen hat sich das Na in eine schwarzgrüne M. verwandelt. H wird während der Rk. nicht entwickelt. Wurden auf 1 Mol. Na 2 Mol. Pyridin angewendet, so ist das Reaktionsprod. von gleichförmiger Beschaffenheit u. völlig trocken. Der Körper verbindet sich sehr energisch mit Sauerstoff, indem er sich unter lautem Geknatter entzündet. Diese Selbstentzündlichkeit geht verloren, wenn die Na-Pyridinverb. während der B. durch öfteres, wenn auch nur kurzes Öffnen des Reaktionsgefäßes mit Luft in Berührung kommt. Hierbei wird zum Teil Natriumperoxyd gebildet. Zur Darst. der reinen *Pyridinnatriumverb.*,  $(C_5H_5N)_2Na$ , wurde Na-Pulver mit einem großen Überschuß Pyridin behandelt, dessen Überschuß dann im Vakuum sorgfältig abdestilliert wurde. —  *$\alpha$ -Picolin* gibt bei seiner Einw. auf Na ähnliche Erscheinungen wie Pyridin; zuerst treten rote, dann dunkelblaue Färbungen auf. Das Endprod. ist schwarzblau u. ebenfalls selbstentzündlich. Die *Picolinnatriumverb.* hat die Zus.  $(C_6H_7N)_2Na$ . — Über die Konstitution der Verb. läßt sich bis jetzt noch keine bestimmte Annahme machen. Vielleicht ist der N der Pyridinkerne durch Nebenvalenzen an das Na gebunden:  $Na \left\langle \begin{array}{l} N C_5H_5 \\ N C_5H_5 \end{array} \right.$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2598—2601. 26/9. [13/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

## Physiologische Chemie.

Georg Kaßner und Kurt Eckelmann, *Über den Öl- und Amygdalingehalt der Samenkerne von Prunus domestica L.* Eine im Herbst 1913 von gut gedüngtem Boden erzielte Ernte großer, wohlschmeckender Hauspflaumen gab den Vff. Veranlassung, das in den Samenkernen enthaltene fette Öl darzustellen und zu untersuchen. Ebenso wurde der Amygdalingehalt der Kerne, sowie der Protein- und Aschegehalt des fett- und amygdalinfreien Rückstandes bestimmt. Gefunden wurden 42,92% fettes Öl, 1,82% Amygdalin und 55,26% Extraktionsrückstand mit 47,18% Eiweiß und 5,97% Asche. Das fette, dem Mandelöl ähnliche Öl zeigte folgende Konstanten.  $D_{15}^{20}$  0,9165. SZ. 1,438. VZ. 188,1. Jodzahl 104.  $n_D^{20} = 1,4715$ .



(Arch. der Pharm. 252. 402—8. 19/9. Münster i. W. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. W. van der Haar, *Antwort auf die Erwiderung von Herrn Halberkann*. Persönliche Bemerkungen zu der Erwiderung von J. HALBERKANN, S. 335. (Arch. der Pharm. 252. 421—24. 19/9. [16/7.] Utrecht.) DÜSTERBEHN.

Ernst J. Lesser, *Über die Abhängigkeit des Gaswechsels und der Oxydationsgeschwindigkeit von dem Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums beim Frosch*. Der Partiardruck des  $O_2$  der eingeatmeten Luft kann beim Frosch bis auf 2,8% herabgesetzt werden, ohne daß, auch bei einer Versuchsdauer von 22 Stdn., die pro kg und Stunde aufgenommene  $O_2$ -Menge, die Oxydationsgeschwindigkeit, herabgesetzt würde. Dagegen steigt der respiratorische Quotient mit dem Absinken des  $O_2$ -Partiardruckes erheblich über den sonst beim Frosch sehr konstanten Mittelwert an. Angesichts der Länge der Verss. (bis zu 48 Stdn.) kann es sich hierbei nicht lediglich um erhöhte Austreibung schon vorgebildeter  $CO_2$ , etwa durch vermehrte Säurebildung, handeln, sondern man muß annehmen, daß infolge der Herabsetzung des  $O_2$ -Druckes in der Zelle die Hydrolyse des Glykogens beschleunigt wird. Die Hydrolysegeschwindigkeit des Glykogens hängt also nicht von der Oxydationsgeschwindigkeit, sondern nur vom  $O_2$ -Druck in der Zelle ab. (Biochem. Ztschr. 65. 400—8. 18/7. [15/6.] Mannheim. Lab. d. städt. Krankenanstalten.) RIESSER.

Ferdinand Blumenthal und Kurt Oppenheim, *Über aromatische Quecksilberverbindungen*. IV. (Vgl. Biochem. Ztschr. 57. 261; C. 1914. I. 137.) Die Verteilung des Hg in den Geweben nach subcutaner oder intravenöser Zufuhr der verschiedenartigsten Hg-Verbb., organischer wie anorganischer, ist fast in allen Fällen die gleiche. Stets findet sich eine Abscheidung des Hg durch den Darm und eine erhebliche Ablagerung in der Leber; natürlich enthält auch die Niere in allen Fällen Hg. Dagegen sind Blut und Gehirn stets frei von Hg. Auch nach wiederholten Injektionen kleiner Mengen ist das Bild das gleiche. Kolloidales Hg und, wie früher (Biochem. Ztschr. 39. 50; C. 1912. I. 1631) gezeigt wurde, das Hg-Salz der Diaminodiphenylcarbonsäure sind die einzigen bisher beobachteten Hg-Verbb., die in keinem Organ eine Hg-Ablagerung, auch nicht in der Leber, bewirken. (Biochem. Ztschr. 65. 460—78. 18/7. [9/6.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Johannes Biberfeld, *Zum Verhalten der Glucuronsäure im Organismus*. Parenteral-subcutan und intravenös zugeführte Glucuronsäure wird von Hund und Kaninchen quantitativ in kurzer Zeit wieder ausgeschieden. Damit wird die Annahme, die Glucuronsäure sei das erste Oxydationsprod. beim Abbau der Glucose im Organismus, unhaltbar. Das Verhalten war das gleiche sowohl für die durch Menthofütterung, als für die durch Verabreichung von Amylenhydrat erzielte Glucuronsäure. Auch andere Kohlenhydratsäuren scheinen im Organismus schwer verbrennbar zu sein; in einem Vorvers. wurde festgestellt, daß nach Injektion von nur 1 g Glucuronsäure mindestens ein Teil unverändert im Harn erscheint. (Biochem. Ztschr. 65. 479—96. 18/7. [16/6.] Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

H. Thierfelder und G. P. Sherwin, *Phenylacetylglutamin, ein Stoffwechselprodukt des menschlichen Körpers nach Eingabe von Phenyllessigsäure*. Die Vff. haben das Verhalten der Phenyllessigsäure im menschlichen Körper untersucht. Nach Eingabe der S. tritt im menschlichen Harn Phenylacetylglutamin auf, und zwar auch bei rein animaler Ernährung. Die Beteiligung des Glutamins an dem Aufbau

des Eiweißmoleküls ist schon vermutet worden, besonders auf Grund der Beobachtung, daß bei vielen Proteinen ein hoher Gehalt der Spaltungsflüssigkeit an  $\text{NH}_3$  einem hohen Gehalt an Glutamin entspricht. Durch die Feststellung der Vff. erhält diese Annahme eine weitere Stütze. — Phenyllessigsäure wird in Gaben von 3–6 g an drei Männer verabreicht. Aus dem Harn wird durch Einengen bei möglichst neutraler Rk., Ansäuern mit Phosphorsäure und Extraktion mit Äthylacetat ein Gemisch von *Phenylacetylglutamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , und *Phenylacetylglutaminharnstoff*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{ON}_2$ , erhalten. Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylacetat, in welchem die Harnstoffverb. leichter l. ist. Beide Verb. krystallisieren, zeigen einen unscharfen F., beginnen etwa bei  $100^\circ$  sich zu verändern und entwickeln beim Erwärmen mit  $\text{NaOH}$  Ammoniak. Ihre wss. Lsgg. zeigen Linksdrehung; für Phenylacetylglutamin beträgt  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -17,14^\circ$  ( $c = 0,042$ ). Phenylacetylglutaminharnstoff wird durch Barytwasser in Harnstoff und Phenylacetylglutamin gespalten. — Phenylacetylglutamin gibt beim Kochen mit Barytwasser neben  $\text{NH}_3$  das *Ba-Salz der Phenylacetylglutaminsäure*, das ein amorphes, weißes Pulver darstellt und in wss. Lsg. schwach rechts dreht. Die freie S. läßt sich nicht krystallisiert erhalten. Auch die synthetische Phenylacetylglutaminsäure (aus d-Glutaminsäure und Phenylacetylchlorid in sodaalkal. Lsg. dargestellt) krystallisiert nicht, ebensowenig wie ihre Salze. Das Ba-Salz gleicht dem der aus dem Harn gewonnenen S., zeigt aber in wss. 10% ig. Lsg. in einem Fall Inaktivität, in einem anderen ganz schwache Linksdrehung. — Die synthetisch dargestellten *Phenylacetylasparaginsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , und *Phenylacetylasparagin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , scheiden sich aus wss. Lsg. krystallinisch ab. — Beim Kochen mit 10% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Phenylacetylglutamin in Phenyllessigsäure und Glutaminsäure gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2630–34. 26/9. [13/8.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
SCHMIDT.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner, Kurt Langheld und Siegfried Skraup, *Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Luftsauerstoff*. BUCHNER, LANGHELD hatten früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1972; C. 1913. II. 450) beobachtet, daß kleine Mengen von Acetaldehyd gebildet werden, wenn Zucker durch Hefesaft unter Zusatz von primärem und sekundärem Na-Phosphat bei  $25^\circ$  vergoren und gleichzeitig die Fl. fortwährend von Ä. durchströmt wird. Leitet man durch gärkräftigen Macerationssaft, Zucker u. Phosphatgemisch bei etwa  $35^\circ$  Badtemp. und unter 35–40 mm Druck 3–5 Stdn. lang einen Luftstrom, so enthalten die abgehenden Gase kleine Mengen *Acetaldehyd*, der durch Kondensation in mehreren hintereinandergeschalteten, gekühlten Gefäßen aufgefangen u. als p-Nitrophenylhydrazon [Nadeln auf Tetrachlormethan; F.  $128^\circ$  (korr.)] bestimmt wurde. — Die Vermutung, daß die Aldehydbildung in Beziehung mit dem Zuleiten von Luft stehen könnte, hat sich bestätigt. Beim Arbeiten in H-Atmosphäre mit Durchleiten von H während der Gärung bleibt die Aldehydbildung aus. Das gleiche Resultat ergibt sich bei Verwendung von N. Arbeitet man jedoch mit Sauerstoff, so wird relativ viel Acetaldehyd gebildet.

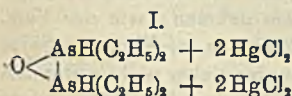
Hierdurch scheinen die Umstände, welche zur B. von Acetaldehyd führen, ziemlich genau umschrieben. Immer wenn die wirksamen Enzyme der Hefe mit gärenden Zuckerlsgg., d. h. offenbar mit Äthylalkohol, bei gleichzeitiger Luftanwesenheit zusammentreffen, entsteht Aldehyd. Da ohne Luftzufuhr beim Gärungsvorgang eine Aldehydbildung nicht nachweisbar war, ist die Auffassung des Acetaldehyds als sichergestelltes intermediäres Gärungsprod. nicht mehr berechtigt. Er entsteht höchstwahrscheinlich erst sekundär aus bereits gebildetem Äthylalkohol



durch Oxydation mittels Luft, vermutlich unter der Einw. von katalytisch wirkenden Substanzen oder Oxydasen der Hefe. Im Gegensatz hierzu betrachtet KOSTYTSCHEW den Aldehyd als das primäre Prod. und als die vorletzte Stufe der Alkoholbildung. Sorgt man nicht für schleunige Entfernung des Aldehyds aus der gärenden Fl. durch Abdestillation im Vakuum, so wird er wieder zu A. reduziert. Auch durch Ä. kann der Aldehyd während der Gärung extrahiert werden, wie bei den von LANGHELD angestellten Verss., doch muß stets Luft zugegen sein. — KOSTYTSCHEW beobachtete bei der Gärung Acetaldehyd, wenn  $ZnCl_2$  zugesetzt wurde. Die Hauptwrkg. des  $ZnCl_2$  oder ähnlicher Stoffe wird die Verlangsamung des Gärungsvorganges, die Herabsetzung der  $CO_2$ -Produktion u. als weitere Folge die Ermöglichung genügenden Luftzutritts sein. Die Selbstgärung, bei welcher wegen Zuckermangels nur wenig  $CO_2$  entsteht, liefert relativ viel Aldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2550—55. 26/9. [5/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Wehmer, *Versuche über die Bedingungen der Holzansteckung und -zersetzung durch Merulius*. (Hausschwammstudien V.) (Vgl. Mykolog. Zentralblatt 3. 321; C. 1914. I. 1597.) Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt. Nicht ganz steriles Fichtenholz wurde durch Übertragung kleiner, lebender Mycelteile des *Merulius* aus Reinkulturen nicht angesteckt, was auf unzureichende Ernährung u. Schädigung durch Fremdorganismen zurückzuführen ist. Auf sterilem und gut durchfeuchtetem Holz wuchsen die Aussaaten zu reinen Vegetationen an, u. zwar üppig, wenn das Holz reichlich gel. Nährstoffe enthielt, zu mehr oder weniger kümmerlichen Vegetationen, wenn solche fehlten. Gutes Gelingen der Ansteckung war von der dem Pilz zur Verfügung stehenden Menge fl. W. abhängig. Wasserdampfreiche Luft ersetzte das nicht. Die Verss., durch Übertragung von Sporen eine Ansteckung von lufttrockenem oder angefeuchtetem Holz zu erzielen, verliefen negativ. Ganz verschieden von dem Verhalten abgetrennter Mycelstücke und Sporen ist das der intakten Pilzrasen selbst gegenüber gesundem Holz. Dieselben Hyphen, welche von den Pilzpflanzen abgetrennt unter natürlichen Verhältnissen auf Holz nicht aufzuwachsen vermochten, wachsen in ungestörter Verb. mit ihrem Substratmycel mühelos auf trockener wie auf feuchter keimhaltiger Holzoberfläche, sie sind als eigentliches Infektionsmycel fast bedingungslos infektionstüchtig. Dies gilt jedenfalls für Kellerverhältnisse u. -temp. In praktischer Hinsicht ergibt sich aus den Verss., daß die Ansteckungsgefahr durch Hausschwamm nicht so erheblich ist, wie angenommen wird; nur der wachsende Schwamm greift sicher u. regelmäßig um sich. (Mykolog. Zentralblatt 4. 241—99. Bakter. Lab. Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule. Hannover.) SCHÖNFELD.

Peter Klason, *Die Zusammensetzung des arsenikhaltigen Gases, welches Penicilliumpilze entwickeln können*. GOSIO (Rivista d'igiene et sanità publica 1892. 204) hat bei Kulturverss. mit Schimmelpilzen, insbesondere mit *Penicillium brevicaulis*, bei Ggw. von arseniger S. festgestellt, daß diese Pilze das Arsen der arsenigen S. in organische Verb. überführen können, die in die umgebende Luft übergehen und von ihm als zu der Klasse der Arsine gehörig angesehen werden. Dieses von dem Vf. Gosioverb. genannten Gas ist von BIGINELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 9. II. 242; C. 1900. II. 1100) untersucht u. als *Diäthylarsin*,  $(C_2H_5)_2AsH$ , angesprochen worden, was von MAASZEN (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 18. 475; C. 1902. II. 1245) bestätigt wurde. BIGINELLI erhielt beim Einleiten des Gases in eine Lsg. von  $HgCl_2$  in konz. HCl eine Verb.  $(C_2H_5)_2AsH + 2HgCl_2$ , die beim Behandeln mit h. W. in die Verb. I. übergeht. In einer kritischen Besprechung der BIGI-



NELLISchen Auffassung kommt der Vf. zu dem Schluß, daß höchstwahrscheinlich die beiden  $\text{HgCl}_2$ -Doppelverb. als identisch, und zwar als eine *Doppelverb. von Äthylkakodyloxyd mit  $\text{HgCl}_2$* ,  $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O} + 4\text{HgCl}_2$ , anzusehen sind. Dementsprechend ist das von BIGINELLI aus der Verb. I. und J gewonnene Jodid das *Äthylkakodyljodid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsJ}$ , das diesem entsprechende Sulfat das *Äthylkakodylsulfat*,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}]_2\text{SO}_4$ , und die von BIGINELLI aus diesen Salzen erhaltene S., die *Äthylkakodylsäure*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$ . Um seine Annahme zu stützen, hat der Vf. *Penicillium bravaicale* auf Kartoffelbrei in Ggw. von arseniger S. kultiviert und das sich entwickelnde, kakodyloxydartig riechende Gas in 1%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. geleitet, von der es vollständig absorbiert wird. Aus der Lsg. schied sich  $\text{HgCl}$  ab, während die Lsg. eine S. enthielt, die elektrolytisch zur ursprünglich riechenden Verb. reduziert wurde. Das Gosiogas verhielt sich wie Kakodyloxyd. Die Einw. des Gosiogases auf  $\text{HgCl}_2$  ist je nach der Konzentration der Salzsäure und des Quecksilberchlorids verschieden. LANDOLT (LIEBIGS Ann. 92. 365) beobachtete bei der Einw. von Arsenäthyl (Äthylkakodyl) auf eine alkoh. Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  einen den des reinen Arsenäthyls weit übertreffenden, unerträglichen Geruch u. isolierte aus der Lsg. ein Salz, dem er die Zus.  $2\text{HgO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2$  erteilte. Diese Formel ist sehr unwahrscheinlich. Vergleicht man die berechnete Zus. der Verb. von BIGINELLI nach der von dem Vf. gegebenen Deutung, die berechnete Zus. der LANDOLTSchen Verb. und die Analysenwerte von LANDOLT, so ergibt sich, daß die Verb. von BIGINELLI mit der von LANDOLT identisch ist, und beide als die obige Doppelverb. von Äthylkakodyloxyd mit  $\text{HgCl}_2$  aufzufassen sind. LANDOLTS und BIGINELLIS tatsächliche Beobachtungen stehen vollständig in Einklang. — Als Absorptionsmittel für das Gosiogas ist konz. Salpetersäure geeigneter als  $\text{HgCl}_2$ . Beim Verdunsten der Salpetersäure bleibt Äthylkakodylsäure zurück, die durch das von LANDOLT beschriebene Ba-Salz,  $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Ba} + \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ , identifiziert wird. Die nach LANDOLT dargestellte und die aus dem Gosiogase gewonnene S. zeigen die gleichen Eigenschaften. Das von *Penicillium* entwickelte Gas ist demnach *Äthylkakodyloxyd*. Analytisch verhält sich Äthylkakodylsäure wie gewöhnliche Kakodylsäure. Sie ist resistent gegen Oxydationsmittel. Das Verhalten der Gosiosäure gegen  $\text{H}_2\text{S}$ , bezw. Thiacetsäure ist identisch mit dem der Kakodylsäure. Mit kräftig wirkenden Reduktionsmitteln, wie phosphoriger S.,  $\text{Sn} + \text{HCl}$ ,  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , entwickelt sie, ebenso wie mit elektrolytischem H, Äthylkakodyloxyd, das ganz denselben Geruch wie Kakodyloxyd besitzt. Kakodylsäure u. Äthylkakodylsäure sind mit  $\text{HCl}$  gar nicht oder, was die Kakodylsäure betrifft, nur in geringem Grade flüchtig. Bei Anwendung der MARSHSchen Methode werden die SS. in die entsprechenden Oxyde übergeführt, die dann wie Arsenwasserstoff das Arsen quantitativ beim Hindurchgang durch eine glühende Röhre absetzen. Die Ggw. organischer Stoffe stört aber in hohem Grade, die Arbeit nach der MARSHSchen Methode. In den meisten Fällen ist es vorteilhaft, zuerst das Arsen mit  $\text{HCl}$  überzudestillieren, was aber bei Ggw. von Kakodylsäure nicht zulässig ist. — Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß das im Harn oder Schweiß gefundene Arsen bei angeblichen Vergiftungen durch arsenikhaltige Tapeten nichts mit den Gosiogase zu tun haben kann, sondern aus der benutzten  $\text{HCl}$  etc. stammt. Der Kalk der Hauswände enthält in einem großen Teil Schwedens ca. 5 mal soviel Arsenik, als das gesetzliche Höchstmaß für eine gleiche Tapeten- oder Ölfarbenfläche beträgt. Die Arsenikpilze können das Arsenik nicht in Äthylkakodylverb. überführen, ohne es zuvor in Lsg. zu bringen; sie nehmen, wie der Vers. zeigt, die in Ocker- oder Zinkweiß enthaltenen, schwerlöslichen, arsensauren Salze nicht auf. Das Gosiogas wird im Organismus vermutlich zu der sicher nicht giftigeren Äthylkakodylsäure oxydiert. Es scheint ausgeschlossen, daß dem Gosiogase eine so große Giftigkeit zuzuschreiben, daß eingeatmete Spuren davon schädlich wirken



können. — Zum Nachweis von Arsenwasserstoff in Gosiogase eignet sich eine 1%,ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg., die durch Spuren des ersteren einen schwach gelblichfahlen Farbenton annimmt, bei der Einw. des letzteren aber klar und ungefärbt bleibt. Mit Hilfe dieser Rk. zeigt der Vf., daß das Gosiogas keinen Arsenwasserstoff enthält, diese Verb. also von dem Pilz nicht gebildet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2634 bis 2642. 26/10. [13/8.] Stockholm) SCHMIDT.

## Analytische Chemie.

J. Tillmans und H. Mildner, *Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmung*. Es werden die gebräuchlichen qualitativen u. quantitativen Methoden der Best. von Mn auf ihre Anwendbarkeit für Trinkwasserunterss. geprüft und einige Verf. nach eingehenden Verss. modifiziert. Zum *Nachweis von Mn* eignet sich eine Kombination der *Methode von TRILLAT* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1205; C. 1903. II. 68) mit *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* und der von STANLEY R. BENEDIKT (vgl. Amer. Chem. Journ. 34. 581; C. 1906. I. 500) mittels *Kaliumperjodat*. Das Mn-haltige W. wird mit festem Perjodat geschüttelt, mit Eg. angesäuert und dazu eine Lsg. von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in Chlf. gegeben. 0,05 mg Mn im Liter geben noch Blaufärbung. Störende Eisenmengen werden zweckmäßig vorher mittels Zinkoxyd entfernt. Das *Titriationsverf. von BAUMERT* u. HOLDEFLEISZ (vgl. auch Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 8. 177; C. 1904. II. 851) ist für die Best. von Mn in W. ungeeignet, da Mg-Verbb. eine erhebliche Abschwächung der Oxydationswerte verursachen. Die Oxydation geht nicht bis zum  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , sondern es bildet sich  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Dieselbe verläuft auch nicht quantitativ. Die MARSHALLSche *Reaktion* (Chem. News 83. 76; C. 1901. I. 705) wurde zwecks *quantitativer colorimetrischer Best.* in der Weise modifiziert: 10 ccm W. in bestimmten Röhrechen werden unter Zusatz von Silber, S. und Persulfat durch 20 Min. langes Kochen im Wasserbade oxydiert. Das entstehende  $\text{AgCl}$  ballt sich zusammen, so daß die übergehende Fl. vollkommen klar ist. Die entstandene Permanganatfärbung wird verglichen mit einer Phenolphthaleinslg. (1 ccm, auf 10 ccm W. verd. und alkal. gemacht, entspricht der Färbung, welche 1 mg Mn im Liter bei angegebener Arbeitsweise durch Permanganatfärbung erteilt). Bei Gehalt unter 0,5 mg im Liter verstärkt man die Färbung durch Zusatz von Diphenylaminschwefelsäure bestimmter Zus. Die Färbung ist blauviolett und im Tone sehr viel tiefer als die Färbung des Permanganats. Man verd. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bekannter Konzentration u. vergleicht mit Lsgg. von bekanntem Mn-Gehalt, die in gleicher Weise behandelt wurden. Der störende Einfluß größerer Fe-Mengen wird durch Zusatz von Natriumphosphat aufgehoben. Bei höherem Gehalt (über 5 mg pro Liter) wendet man das *modifizierte ERNYEISCHE Titriationsverf.* an (vgl. auch Chem.-Ztg. 32. 41; C. 1908. I. 556). Der störende Einfluß durch Ferriverbb. wird durch Zusatz von Natriumphosphat ebenfalls verhindert. Bei Gehalt von über 10 mg Mn im Liter empfiehlt sich, die *Best. von G. v. KNORRE in der Modifikation von BEYTHIEN, HEMPEL u. KRAFT* (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 7. 215; C. 1904. I. 1023) anzuwenden und den *Braunstein jodometrisch zu bestimmen*. Trennung von vorhandenen Ferrisalzen ist nach Zusatz von Natriumphosphat auch hierbei nicht mehr nötig. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 496—501. 23/5. 523—26. 30/5. 544—47. 6/6. Chem.-hygien. Abtlg. d. Städt. Hygin. Inst. [Direktor: M. NEISZER] in Frankfurt a/M.) PFLÜCKE.

F. Lehmann und B. Lokau, *Über eine einfache Antimonbestimmung in Grauspießglanz*. (Vgl. LEHMANN und BERDAU, Apoth. Ztg. 29. 186; C. 1914. I. 1699.)  
XVIII. 2.

Die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches für Grauspießglanz besteht in einer Gewichtsbest. des in HCl unl. Rückstandes. Da hierbei außer Schwefelantimon auch Begleitstoffe, wie Schwefeleisen u. a. in Lsg. gehen, liegt naturgemäß keine eigentliche Gehaltsbest. vor. Eine solche wird wie folgt vorgenommen. Man erhitzt ca. 0,2 g fein gepulverten Grauspießglanz in einem Erlenmeyerkolben mit einem Gemisch von 5 ccm offizineller Natronlauge und 10 ccm W. 2 Minuten zum Sieden, verd. mit 10 ccm W., filtriert und wäscht zweimal mit je 10 ccm h. W. nach. Zu dem Filtrat gibt man 25 ccm offizinelles  $H_2O_3$ , kocht ca. 15 Minuten, säuert mit 25 ccm 25%ig. HCl an, läßt erkalten, fügt 1–2 g KJ hinzu, verdünnt nach 5 Minuten mit 25 ccm W. und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Gegen Schluß der Titration schüttelt man nach jedem Thiosulfatzusatz kräftig durch. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat = 0,006 Sb = 0,0084  $Sb_2S_3$ . (Arch. der Pharm. 252. 408–12. 19/9. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Laske**, *Über die Verwendung spezifischer Sera in der analytischen und diagnostischen Praxis*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Sera im allgemeinen, die aktive u. passive Immunisierung u. insbesondere über die Präcipitinmethode u. ihre Anwendung in der gerichtlichen u. Nahrungsmittelchemie, so z. B. zum Nachweis von menschlichem Blut, ferner von Pferdefleisch in Hackfleisch, zur Unterscheidung der verschiedenen Mehle, zur Prüfung von Honig und Eierteigwaren etc. (Apoth.-Ztg. 29. 804. 26/9. 826–27. 3/10. 834–35. 7/10.) DÜSTERBEHN.

**W. Stüwe**, *Beitrag zur Bestimmung des Formaldehyds, Hexamethylentetramins und der Formalinpastillen*. Die Best. des Formaldehyds läßt sich genau und einfacher als nach der Vorschrift des Arzneibuches mit Hilfe des NESSLERschen Reagenses ausführen. Setzt man zu einer Quecksilberchloridjodkaliumlsg. Formaldehyd u. dann Natronlauge, so findet augenblicklich Reduktion zu metallischem Hg statt:  $HCHO + K_2HgJ_4 + 3KOH = Hg + HCOOK + 4KJ + 2H_2O$ . Man löst 1 g  $HgCl_2$  in 20 g W., gibt 0,5 g Gummi arabicum und 3 g KJ hinzu und schwenkt um, bis Lsg. erfolgt ist. Alsdann setzt man 10 ccm 15%ig. Natronlauge und 10 ccm einer Lsg. von 1 ccm Formaldehydlsg. in 100 ccm W. zu, säuert nach einer Minute mit 20 ccm verd. Essigsäure an, kühlt das Gefäß event. einige Minuten in k. W. ab, löst das abgeschiedene Hg in 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. auf und titriert den Jodüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. 1 ccm Jodlsg. = 0,0015 g Formaldehyd. — Die Best. des Hexamethylentetramins führt man in der Weise durch, daß man 0,5 g Hexamethylentetramin mit 100 ccm W. und 10 ccm 25%ig. HCl  $\frac{1}{4}$  Stde. am Rückflußkühler (Glasrohr) im Wasserbade erwärmt, darauf erkalten läßt, das Kühlrohr mit W. ausspült, die Gesamtflüssigkeit auf 250 ccm auffüllt u. 10 ccm derselben = 0,02 g in der oben angegebenen Weise bestimmt. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,001 167 g Hexamethylentetramin. — Zur Analyse der Formalinpastillen stellt man sich das NESSLERsche Reagens wie oben aus 1 g  $HgCl_2$ , 0,5 g Gummi, KJ und Natronlauge her, trägt in dasselbe 0,025–0,03 g der gepulverten Pastille ein und verfährt weiter wie oben. Die Pastillen ergaben hierbei einen Gehalt von 99,48% Formaldehyd. — Bei Verwendung von  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. lassen sich auf diese Weise noch sehr geringe Mengen von Formaldehyd ermitteln. (Arch. der Pharm. 252. 430–35. 19/9. [23/7.] Chem. Untersuchungslab. d. Landesheilanstalt Pfafferode.) DÜSTERBEHN.

**E. P. Häussler**, *Die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure in Lebensmitteln (speziell in Weinen)*. Es werden die verschiedenen Arbeiten über die Best. der Weinsäure in Lebensmitteln, speziell in Weinen, aufgeführt u. teilweise miteinander verglichen, beginnend mit der Arbeit von BERTHELOT und



A. DE FLEURIEU aus dem Jahre 1865 u. schließend mit derjenigen von PH. MALVEZIN aus dem Jahre 1913. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 525—27. 3/9. 537—40. 10/9. 553—56. 17/9. 569—72. 24/9.)  
DÜSTERBEHN.

E. P. Häussler, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Schalen im Kakao und in der Schokolade.* (Vgl. S. 267.) Vf. hat die Cellulosebest. nach KÖNIG im Kakao und in der Schokolade wie folgt abgeändert. Nachdem das Glycerinmisch eine Stunde am Rückflußkühler lebhaft gekocht hat, läßt man es ein wenig erkalten, setzt dann 3—400 ccm h. W. zu, kocht nochmals  $\frac{1}{4}$  Stde. und läßt den Kolben bis zum anderen Tage stehen. Man gießt jetzt die überstehende, klare Fl. durch das Asbestfilter an der Saugpumpe ab, gibt zum Rückstand 100—200 ccm A. und kocht das Ganze ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler. Während dieser Zeit wäscht man den geringen Rückstand auf dem Asbestfilter mit h. A., dann mit h. W. und schließlich nochmals mit A. nach, filtriert darauf den Kolbeninhalt durch dasselbe Asbestfilter und wäscht dieses ebenfalls mit A. und W. und zum Schluß nochmals mit etwas A. und Ä. nach. Man erhält zwar auf diese Weise auch nur eine dunkelbraune Rohfaser, doch geht die Filtration viel rascher vor sich, und die Werte fallen bedeutend niedriger aus. — Als Vergleichsverf. diente die Methode von E. GURY (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 99; C. 1912. II. 556). Außerdem bestimmte Vf. in einer Anzahl Schokoladeproben die Schalenteilchen nach der FILSINGERSCHEN Schlämmethode. Hierbei verfuhr Vf. in der Weise, daß er 10 g fein geraspelte Schokolade im Scheidetrichter zuerst mit 100 ccm PAe. und dann mit 100 ccm W. ausschüttelte, die rasch zu Boden sinkenden Schalenteilchen abließ, das kleine, die Schalenteilchen enthaltende Flüssigkeitsvolumen mit 100 bis 200 ccm W. verdünnte, das Ganze kurz aufkochte und in einen Glaszylinder überführte. Hierauf schlammte Vf. mehrmals ab, spülte dann in eine Porzellanschale über, goß die überstehende Fl. ab, brachte den Rückstand in eine gewogene Platinschale und trocknete ihn ein, zum Schluß bei 105°. Es empfiehlt sich eine mkr. Unters. des Rückstandes und eine Aschenbest. desselben. — Die nach den beiden Rohfaserbestimmungsmethoden erhaltenen Resultate wiesen bei den untersuchten Kakaoproben keine großen Unterschiede auf. Rechnete man sie aber bei den untersuchten Schokoladeproben auf fett- und wasserfreie Kakaomasse um, so ergaben sich mit wenigen Ausnahmen große Differenzen. (Arch. der Pharm. 252. 424—29. 19/9. [23/7.])  
DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

Otto N. Witt, *Die deutsche chemische Industrie und der Krieg.* Es wird erwogen, wie während des Krieges die deutsche chemische Industrie ihre Arbeit weiter führen kann, welchen Unbequemlichkeiten sie ausgesetzt sein wird, u. wie sie sich wird über diese forthelfen können. (Chem.-Ztg. 38. 1117—19. 8/10.; 1130 bis 1132. 13/10.)  
SCHÖNFELD.

S. Pollak, *Bericht über die von den Raffinerien Halle und Frankenthal im Auftrage der Raffinerieabteilung ausgeführten Untersuchungen von Rohzucker auf wahren Zuckergehalt im Jahre 1910—11, 1911—12 und 1912—13.* Die Untersuchungen wurden auf Erstprod. beschränkt und zur Berechnung der Unters. die Clergetformel mit der neuen Konstanten 133,0 benutzt. Die Ergebnisse der zahlreichen, an verschiedenen Stellen ausgeführten Kontrollbest. werden erörtert. Im Mittel der Unterss. war die Polarisation im Jahre 1910/11 um 0,40, 1911/12 um 0,30 und 1912/13 um 0,37 höher als der wahre Zuckergehalt. Wegen der

Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 786—91. September. Frankenthal.) RUHLE.

Ernst Stern, *Die Beschwerung der Seide mit Zinnersatzstoffen.* (Vgl. S. 964.) Es wird die Frage erörtert, inwieweit die Salze der seltenen Erden geeignet sind, das Zinn ganz oder teilweise zu ersetzen. Der mit Ceriterden erzielte Beschwerungsgrad war durchaus ungenügend; eine günstige Beeinflussung der Beschwerungsvorgänge durch Ceriterden wird erzielt, wenn man der Lsg. geringe Mengen  $\text{SnCl}_4$  zusetzt. Die Trennung des Cers vom Sn bei der Hydrolyse der abgespülten Beschwerungssalze verläuft in einfachster Weise, weil das Sn als Hydroxyd ausfällt, während aus dem Filtrat die Ceriterden als Hydroxyde ausfallen. Die Aussichten zur Einführung von Zirkonsalzen in die Beschwerungsindustrie sind zurzeit sehr gering. Auch Titansalze sind infolge der leichten Hydrolysierbarkeit des Titanchlorids wenig geeignet. Mit kolloidalen Lsgg. von Zinn u. Zirkon gelingt es nicht, die Seide in genügender Weise zu beschweren. (Ztschr. f angew. Ch. 27. 497 bis 501. 21/8.) SCHÖNFELD.

H. Harmsen, *Neues aus dem Gebiete der Fette und Öle in zolltechnischen Fragen.* Bericht über die bei der Denaturierung von Ölen u. Fetten mit Nerolin, Terpeneol, Mineralschmieröl usw. gesammelten Erfahrungen. (Seifensieder-Ztg. 41. 1025—26. 16/9.; 1068—69. 30/9.; 1089—91. 7/10) SCHÖNFELD.

E. Bontoux, *Die katalytische Hydrierung der Fette.* Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick bespricht der Vf. die Patentliteratur und die industriellen Hydrierungsverff. (Seifensieder-Ztg. 41. 959—61. 19/8.; 973—74. 26/8.; 987—88. 2/9.) SCHÖNFELD.

Hugo Dubovitz, *Über Kadaverfett.* Zur Bleichung von Kadaverfett eignen sich Kohlenstaub u. mineralische Entfärbungspulver. Der Titer ist nach der Bleichung gestiegen. (Seifensieder-Ztg. 41. 1026—27. 16/9. Budapest.) SCHÖNFELD.

G. H. Hillen, *Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.* Bericht über das Jahr 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 489—94. 21/8.) SCHÖNFELD.

## Patente.

Kl. 12q. Nr. 279866 vom 3/7. 1913. [31/10. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroaminoanthrachinonen*, darin bestehend, das man die Formaldehydverb. der  $\alpha$ -Aminanthrachinone oder die freien  $\alpha$ -Aminoanthrachinone in Ggw. von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen mit Nitrierungsmitteln behandelt und die Reaktionsprodd. gegebenenfalls verseift. Bei der Einw. von Nitriersäure auf eine Lsg. von 1-Aminoanthrachinon in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Trioxymethylen bei 0—5° erhält man ein Gemisch von 1-Amino-2-nitroanthrachinon und 1-Amino-4-nitroanthrachinon, durch Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol kann man aus dem Gemisch 1-Amino-4-nitroanthrachinon abscheiden. Aus 1-Amino-2-methylantrachinon in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Paraformaldehyd erhält man mit Nitriersäure das 1-Amino-2-methyl-4-nitroanthrachinon, braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol; bei der Reduktion liefert es 1,4-Diamino-2-methylantrachinon. Aus 1-Amino-4-chloranthrachinon in



$H_2SO_4$  und Formaldehyd entsteht bei der Einw. von Nitriersäure das *1-Amino-2-nitro-4-chloranthrachinon*, metallischglänzende Krystalle aus Nitrobenzol, das durch Reduktion in *1,2-Diamino-4-chloranthrachinon* übergeht. Bei der Einw. von Nitriersäure auf die Formaldehydverb. der *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure* oder auf die Mischung von *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure* und polymeren Formaldehyd in  $H_2SO_4$  entsteht die Formaldehydverb. der *1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure*, aus der durch Kochen mit Natronlauge u. Fällen mit S. die freie *1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure*, gelbbraunes Pulver, wl. in A., Ä., Eg., l. in Trichlorbenzol, Nitrobenzol, erhalten werden kann; bei der Reduktion entsteht *1,4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure*.

**Kl. 12 q. Nr. 279867** vom 4/9. 1913. [29/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247411; frühere Zus.-Patt. 256344, 267211; C. 1913. II. 2067.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuren und deren Derivaten*. Es wurde gefunden, daß man bei Verwendung von  $\beta$ -Aminoanthrachinonen als Aminoverb. die *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuren* auch unter Ausschluß von Kupfer oder Kupferverb. erhalten kann. *1,2'-Dianthrachinonylamin-2-carbonsäure*, aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* und *2-Aminoanthrachinon* beim Erhitzen mit Soda auf 220—230° oder aus *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure* und *2-Aminoanthrachinon* beim Erhitzen mit Naphthalin auf 210—220°, rotes Pulver, l. in h. Pyridin, Nitrobenzol. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  wird beim Erhitzen durch Acridonbildung gelbrot. — *Dianthrachinonyl-2,6-diaminoanthrachinondicarbonsäure*, aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* und *2,6-Diaminoanthrachinon* beim Erhitzen mit Naphthalin auf 200°, braunrotes Pulver, l. in Anilin, Pyridin, wl. in Nitrobenzol.

**Kl. 12 q. Nr. 279958** vom 13/3. 1913. [29/10. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der Triacetyl-gallussäure*, darin bestehend, daß man die Gallussäurealkylester, mit Ausnahme des Methyl-esters, mit acetylierenden Mitteln behandelt oder die Triacetyl-gallussäure in üblicher Weise in ihre Alkylester, mit Ausnahme des Methyl-esters, überführt. Die Ester besitzen im Gegensatz zum Methyl-ester adstringierende Eigenschaften. *Triacetyl-gallussäureäthylester*, aus Gallussäureäthylester u. Acetanhydrid beim Kochen, weiße geschmack- u. geruchlose Krystalle aus A., F. 132—134°, unl. in W., wl. in k. A., l. in h. A., wl. in Toluol. *Triacetyl-gallussäurepropylester*, weißes Pulver, F. 80—81°. *Triacetyl-gallussäureacetolester*, weißes Pulver, F. 104—106°.

**Kl. 21 b. Nr. 279911** vom 22/5. 1913. [28/10. 1914].

**Erwin Achenbach**, Hamburg, *Verfahren zum Eindicken des Elektrolyts für alkalische Elemente*, dadurch gekennzeichnet, daß einer Alkalilauge Magnesiumoxyd zugesetzt wird, worauf die mit dem Zusatz versehene Lauge auf etwa 100° erhitzt wird. Es wird so eine für Trockenelemente brauchbare Füllung erhalten.

**Kl. 22 b. Nr. 279733** vom 29/4. 1910. [24/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 277993; C. 1914. II. 902.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man die nach dem Patent 277993 durch Oxydation der Kondensationsprodd. von *p*-Aminobenzaldehyden mit *o*-Oxycarbonsäuren entstehenden Farbstoffe auch erhalten kann, wenn man die durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyden mit *o*-Oxycarbonsäuren erhaltenen Nitroleukokörper der Reduktion mit Schwefelalkalien

unterwirft. Zugleich mit der Reduktion der Nitrogruppe tritt eine Oxydation der Leukoverb. zum Farbstoff ein. Als Reduktionsmittel können Mono- und Polysulfide mit oder ohne Zusatz von Alkali verwandt werden, ebenso eine Lsg. von Schwefel in Alkalilauge. Man kann auch zunächst die Nitroleukoverb. einige Zeit mit Alkali erwärmen, wobei unter unvollständiger Reduktion der Nitrogruppe ein Farbstoff entsteht, den man durch Schwefelalkali weiter zum Aminofarbstoff reduzieren kann. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. des Farbstoffs durch Erwärmen der durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit *o*-Kresotinsäure erhältlichen Nitroleukoverb. mit Schwefelnatrium.

**Kl. 26a. Nr. 279691** vom 2/11. 1913. [26/10. 1914].

**Felix Clauss**, Berlin, *Verfahren der Gaserzeugung aus staubförmigen Brennstoffen*. Es wird das erzeugte Gas ganz oder teilweise wieder in die Retorte zurückgeleitet, wobei es für die in der Retorte zur Gaserzeugung erforderliche Wärmemenge als Wärmeträger dient.

**Kl. 30b. Nr. 279693** vom 9/1. 1912. [26/10. 1914].

**Alfred Jaeger**, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung steriler Impflymphn gegen Infektionskrankheiten, die durch ein sogenanntes filtrierbares, avisibles Virus bedingt werden*, dadurch gekennzeichnet, daß man die den Impflymphn anhaftenden und sie verunreinigenden Bakterien mit Aceton abtötet.

**Kl. 39b. Nr. 279780** vom 10/1. 1914. [28/10. 1914].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen*. Bei der Polymerisation von Isopren oder seinen Homologen zu kautschukartigen Substanzen oder bei der Nachbehandlung derartiger Prodd. erhält man unter Umständen je nach der benutzten Methode Körper, welche in Bzl. ganz oder zum Teil unl. oder swl. sind und daher anscheinend zu hohe Polymerisationsstufen darstellen. Derartige Prodd. sind nicht nur zur Herst. von Kautschuklegg. ungeeignet, sondern zeigen in gewissen Fällen auch sonstige Nachteile. Es wurde gefunden, daß sich derartige in Bzl. nicht oder wl. synthetische, kautschukartige Substanzen in leichter l., bezw. quellbare und leichter zu verarbeitende Prodd. überführen lassen, wenn man sie mit organischen SS. oder sauren Derivaten derselben, mit Ausnahme der Kerncarbon-säuren oder ihrer Derivate, behandelt. Die hierbei eintretenden chemischen und physikalischen Veränderungen lassen darauf schließen, daß vielleicht Prodd. von weniger hoher Molekulargröße entstehen. Man kann die genannten Mittel in Ggw. oder Abwesenheit von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln verwenden und bei niedrigeren oder höheren Temp. arbeiten.

**Kl. 39b. Nr. 279835** vom 28/1. 1913. [27/10. 1914].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten*. Im Patent 271849 und seinem Zusatz 272399 ist ein Verf. beschrieben, die synthetisch erhaltenen kautschukähnlichen Prodd. in neue, lagerbeständige, trockene und gut walzbare Prodd. überzuführen. Es hat sich gezeigt, daß diese Substanzen gut vulkanisierbar sind.

**Kl. 89b. Nr. 279719** vom 5/7. 1913. [26/10. 1914].

**Fritz Tiemann**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Krystallzucker aus Melassen, besonders der Rohrzuckerfabrikation*, gekennzeichnet durch die Entzuckerung



der *Melassen* durch Zusatz von *Invertzucker*, welcher aus einem Teil der gleichen *Melassen* nach bekannten Verff. hergestellt wird.

KI. 89h. Nr. 279720 vom 24/12. 1913. [26/10. 1914].

Fritz Tiemann, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von festem Zucker aus Melasse*. *Invertzucker* wird in der *Melasse* selbst durch Inversion des darin enthaltenen Zuckers mit Hilfe von Stoffen erzeugt, die auch als Reinigungsmittel für Zuckerlagg. Verwendung finden, z. B. schwefelsaure Tonerde oder saurer phosphorsaurer Kalk.

### Bibliographic.

Bausor, H. W., *Chemical Calculations*. London 1914. 8. 144 pg. cloth. Mark 2,50.  
 Berndt, G. W., *Physikalisches Praktikum*. 2., vermehrte Auflage. Teil II: Elektrizität und Magnetismus. Jena 1914. 8. XVII u. 365 SS. mit 110 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 406 und 382 SS. mit 185 Figuren. Leinenband. Mark 9.

Brill, A., *Das Relativitätsprinzip*. Einführung in die Theorie. 2. Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. 34 SS. mit 6 Figuren. Mark 1,20.

Buchka, K. v., *Das Lebensmittelgewerbe*. Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Apotheker, Ärzte, Tierärzte usw. Herausgegeben unter Mitwirkung von E. BAIER, A. GÜNTHER, T. SCHUMACHER u. a. (2 Bände in etwa 30 Lieferungen.) Leipzig 1914. gr. 8. Mit Tafeln u. Figuren. — Lieferung 1. Jede Lieferung Mark 2.

Butler, E., *Oil Fuel; its Supply, Composition and Application*. 3. edition, enlarged. London 1914. 8. 342 pg. cloth. Mark 7,80.

Calmette, A., et Rolants, E., *Recherches sur l'Épuration biologique et chimique des Eaux d'égout*. Volume IX. Paris 1914. gr. in-8. 256 pg. av. 6 planches et 45 figures. Mark 6,50.

Vols. I—VIII (I et II épuisés) et supplément 1. 1905—12. av. planches et fig.

Chaplet, A., *Les Apprêts textiles*. Paris 1914. gr. in-8. 357 pg. av. 68 figures. Mark 8.

Clarke, H. T., *Introduction to the Study of Organic Chemistry*. London 1914. 8. 492 pg. cloth. Mark 6,80.

Cooper-Key, A., *Primer on the Storage of Petroleum Spirit and Carbids of Calcium*. London 1914. 8. 136 pg. cloth. Mark 2,80.

Costa, J. H., and Andrews, E. R., *Examination and thermal Value of Fuel, gaseous, liquid and solid*. London 1914. 8. 294 pg. cloth. Mark 6,20.

Dony-Henault, O., Gall, H., et Guye, P. A., *Principes et applications de l'Electrochimie*. Paris 1914. (Aus CHABRIÉS *Encyclopédie de Science Chimique appliquée aux Arts Industriels*.) gr. in-8 av. 183 figures. reliée. Mark 25.

Grimsehl, E., *Lehrbuch der Physik*. 3., vermehrte Auflage. Bd. I: Mechanik, Akustik und Optik. Leipzig 1914. gr. 8. XII und 966 SS. mit 2 farbigen Tafeln und 1063 Figuren.

Preis des vollständigen Werkes (2 Bände) Mark 15, in 2 Leinenbänden Mark 16.

Harden, A., *Alcoholic Fermentation*. New edition. London 1914. roy. 8. cloth. Mark 4,50.

- Hiorns, A. H.**, Principles of Metallurgy. 2. edition, enlarged. London 1914. 8. cloth. Mark 6,50.
- Hurst, G. H.**, Textile Soaps and Oils. 2. edition, partly re-written. London 1914. 8. 202 pg. cloth. Mark 7,80.
- Jochmann, E.**, und **Hermes, O.**, Grundriß der Experimentalphysik und Elemente der Chemie, sowie der Astronomie und mathematischen Geographie. 18. Auflage, von **P. Spies**. Berlin 1914. gr. 8. Mit 2 Sternkarten, 8 Tafeln und 535 Figuren. Leinenband. Mark 5,50.
- Knox, J.**, Fixation of atmospheric Nitrogen. London 1914. 8. 120 pg. cloth. Mark 2,20.
- Martin, G.**, Chemical Lecture Charts. Series of 36 diagrams. London 1914. imp. fol.; on linen Mark 45, with roller Mark 88.
- Mayer, P.**, Einführung in die Mikroskopie. Berlin 1914. 8. V und 205 SS. mit 28 Figuren. Leinenband. Mark 4,80.
- Möbusz, A.**, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie mit Einschluß der Geologie. Teil I: Anorganische und Organische Chemie. Dresden-Blasewitz 1914. 8. VIII und 270 SS. mit 93 Fig. geb. Mark 3,25.
- Neumann, M. P.**, Brotgetreide und Brot. Lehrbuch für die Praxis der Getreideverarbeitung. Berlin 1914. gr. 8. Mit 182 Figuren. Leinenband. Mark 18.
- Oettinger, C.**, Neuere Gerbmateriale. Beitrag zur technischen Rohstofflehre. Wien 1914. gr. 8. VII und 95 SS. Mark 4.
- Plimmer, R. A. H.**, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Nach der 2. Auflage des Originals. Deutsch von **J. Matula**. Dresden 1914. gr. 8. Leinenband. Mark 9.
- Reinisch, R.**, Petrographisches Praktikum. 3, erweiterte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Gesteinsbildende Mineralien. Berlin 1914. gr. 8. V und 129 SS. mit 96 Figuren und 5 Tabellen. Leinenband. Mark 5.
- Rühlmann, E.**, Über die Farbstoffe der Malerei in den verschiedenen Kunstperioden nach mikroskopischen Untersuchungen. Leipzig 1914. 8. Mark 2,50.
- Scheuring, G.**, Die mineralogische Zusammensetzung der Deutsch-Südwestafrikanischen Diamantsande. Herausgegeben von der Geologischen Zentralstelle für die Deutschen Schutzgebiete. Berlin 1914. gr. 8. 49 SS. mit 1 kolorierten Karte und 2 Figuren. Mark 2.
- Siedler, P.**, Die chemischen Arzneimittel der letzten 113 Jahre mit Rückblicken auf die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie u. Pharmazie. Berlin 1914. 8. VIII und 179 SS. Mark 3,60.
- Smith, E. F.**, Chemistry in America. New York 1914. 8. 356 pg. with portraits. cloth. Mark 12,50.
- Stark, J.**, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914. gr. 8. VIII und 158 SS. mit 4 Tafeln und 17 Figuren. Mark 5.
- Vogel, J. H.**, Die Abwässer der Kaliindustrie. Zugleich eine Kritik des unter gleichem Titel erschienenen Gutachtens von **DUNBAR**, betr. die Versalzung der Flüsse durch die Abwässer der Kaliindustrie. Berlin 1914. gr. 8. VIII und 139 SS. Mark 7,50.
- Weimarn, P. P. v.**, Zur Lehre von den Zuständen der Materie. 2 Bände (Text und Atlas). Dresden 1914. gr. 8. X und 190 SS. mit 52 Tafeln (Mikro- und Ultramikrophotogramme). Mark 7.
- Wimmer-Bernburg, G.**, Die Kalimangelercheinungen der Pflanzen. 9 Folioseiten mit 16 Farbentafeln.