

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 23.

9. Dezember.

Apparate.

A. Heiduschka und E. Rheinberger, *Ein Apparat zur fraktionierten Vakuumdestillation*. Der von den Vff. für die Destillation von Fettsäuren benutzte App. wird im Original an der Hand einer Abbildung ausführlich beschrieben. Er gestattet eine ununterbrochene fraktionierte Dest. bei einem Druck von weniger als 0,001 mm. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 354—56. 21/9. München. Lab. f. angewandte Chemie der Univ.) POSNER.

G. Weißenberger, *Über einen säurefesten Trockenschrank für großen Temperaturbereich*. Es wird ein Trockenschrank aus Aluminiumblech beschrieben, welcher aus zwei ineinandergestellten Kästen besteht, die allseitig 4 cm Abstand voneinander haben und an der Vorderseite verbunden sind. Sie sind nicht gelötet, sondern mit Aluminium genietet. Der äußere Kasten ist mit Platten aus Hartasbest verkleidet. Zwischen den Böden ist eine Prellplatte aus Eisen so angeordnet, daß Korrosionen durch Kontakt mit Säuredämpfen nicht erfolgen können. Die Heizgase umspielen jede Wand gleichmäßig und entweichen durch einen Schornstein mit Drosselklappe. Die Aluminiumröhren, welche die Frischluft in den Kasten führen, werden von der Prellplatte und den Flammgasen erhitzt, so daß die Luft vorgewärmt wird. Der Trockenschrank wird von der Firma A. W. RÖHRBECK'S Nachf. Wien V., Webergasse, fabriziert. (Chem. Apparatur 1. 241—42. 25/9.)

JUNG.

H. Rebenstorff, *Gefüllt bleibende Heber*. Bei dem früher beschriebenen Heber (Chem.-Ztg. 33. 50; C. 1909. I. 485) steigt der das Ausfließen auslösende Druck auf etwa 8 cm, wenn man etwa 3 Gewebslagen gekreuzt über die Öffnungen legt. Das Wiederfüllen wird durch einen kräftigen Gummiball erleichtert. Die mullbedeckten Öffnungen wurden verbreitert. Eine andere Form des Hebers, die besonders beim Abhebern ätzender Fll. vorzuziehen ist, besitzt fingerhutförmige Stücke, die um beide Rohrmündungen in je 2 Punkten angeschmolzen sind. Für gesichertes Heraushebern im gefüllten Zustand ist am einen Schenkel ein Gummistopfen durch Drehen leicht verschiebbar, der mittels einer unten angebrachten Rinne den Rand des Näpfchens gerade abschließt. Die Heber werden von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau, angefertigt. (Chem.-Ztg. 38. 1100. 29/9. Dresden.) JUNG.

Ernst Beckmann und Hans Lindner, *Polarisations- und Spektrallampen mit Salzverstäubung*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2523; C. 1912. II. 1510.) Für die Lage der Spektrallinien oder die Wellenlänge des Lichtes ist es ohne Belang, bei welcher Temp. gearbeitet wird. Bei höherer Temp. wird jedoch die Intensität der Linien verstärkt, und es können neue Linien auftreten. Vff. haben untersucht, welche Linien man bei Verwendung der sehr intensiv leuchtenden Flammen erhält, die beim Brennen von H innerhalb salzbeladenen Sauerstoffs entstehen. Bei Anwendung von Luft und Leuchtgas treten nur die gewöhnlichen Na-Linien D_1 und D_2 auf, nimmt man

O statt Luft, so zeigen sich 3 neue Linien in Gelb und Grün. In Knallgasflammen nimmt die Zahl der Linien weiter zu, und zwar um so mehr, je größer die Flamme brennt, und je heißer sie ist. Das Bogenspektrum liefert allerdings noch mehr Linien (Tabelle im Orig. über die Linien des Na, K, Li und Mg). Die Verfärbung bei den intensiveren Flammen ist so gering, daß bei der Polarisierung keine merkbare Störung eintritt; übrigens kann das Licht durch ein Strahlenfilter leicht gereinigt werden.

Als Schutz für das Porzellanbrennerrohr hat sich eine Einsatztülle aus Reinickel bestens bewährt; dieser Schutz ist nur bei der H-O-Flamme notwendig. Erhöhung der Konz. des verwendeten NaOH über 5% vermehrt bei der elektrolytischen Zerstäubung die Intensität relativ wenig. Auch wenn man in der Knallgasflamme statt H Leuchtgas verwendet, ist die Intensität noch viel größer, als bei einer Bunsenflamme, in welcher trockenes Steinsalz verglüht wird. Gleiche Helligkeit wie bei der gewöhnlichen Na-Lampe wird auch erreicht durch den Monochromator der Firma W. SCHMIDT & HAENSCH. — Verss. mit Spektralbrennern mit chemischer Zerstäubung (ausgeführt von O. Liesche) lehrten, daß 0,25 mg Ca, bezw. 0,25 mg Sr, bezw. 5 mg Ba in 1 ccm Lsg., im hellen Zimmer gegen einen schwarzen Hintergrund beobachtet, noch deutlich erkennbar waren. Im Dunkelzimmer kann die absolute Empfindlichkeit noch viel weiter getrieben werden. RIESENFELD, WOHLERS fanden für ihren App. mit elektrolytischer Zerstäubung in 2 ccm folgende Nachweisbarkeitsgrenzen: Ca 0,4 mg; Sr 1,2 mg; Ba 27 mg. Die chemische Zerstäubung dürfte unter gleichen sonstigen Bedingungen nicht weniger genaue Resultate liefern als die elektrolytische. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2722—28. 24/10. [1/9.] Berlin-Dablem. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) JOST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. K. Järvinen, *Über die Molekularattraktion. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 541; C. 1913. I. 1380.) Das Attraktionsgesetz $F = \frac{m^2 k}{r^5}$ wird eingehender behandelt. Es soll für die Atomzentren als Anziehungsmittelpunkt gelten, während für die Molekularattraktion ein Gesetz von der Form $F = \frac{m^2 k}{(r - Ar_1)^5}$ anzunehmen ist. Die abgeleiteten Formeln für die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temp. stimmen mit den vorhandenen Daten auch nahe dem kritischen Punkt. Für eine Anzahl verschiedenartiger Stoffe ist ks eine Konstante (s D. beim Siedepunkt). Für assoziierte und die meisten anorganischen Stoffe trifft das aber nicht zu. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 428—50. 6/10. [9/6.] Wiborg [Finland].) БУК.

Ernst Rosenbohm, *Über die Wärmeentwicklung bei der Quellung von Kolloiden.* (Vgl. Diss. Erlangen 1913.) Vf. bestimmte für einige möglichst trockene kolloide Stoffe (Gelatine, Agar-Agar, Filtrierpapier, reine Cellulose, Baumwolle der Baumwollstaude, Haare) die maximale *Quellungswärme in reinem Wasser*. Die Quellungswärme von Gelatine und Agar-Agar ist eine Funktion des aufgenommenen W. Die Quellung von Stoffen, die sich wie Gelatine verhalten, ist in zwei Vorgänge, eine geringe Wasseraufnahme mit starker positiver Wärmetönung und daran anschließende eigentliche Quellung mit großer Wasseraufnahme ohne merkliche Wärmetönung, zu zerlegen. Die Quellungswärme von Gelatine erhöht sich in NaCl- und KCl-Lsgg. proportional dem Salzgehalt. Bei anderen Halogensalzen und bei Nitraten geht die Quellungswärme durch ein Maximum, um bei weiterer Steigerung der Konzentration rasch wieder abzunehmen; die Abnahme der Quellungswärme ist

von einem Zerfließen der Gelatine begleitet und mit einer chemischen Umwandlung verbunden. Sulfate erhöhen die Quellungswärme (bei niedrigen Konzentrationen nicht proportional, bei höheren proportional dem Salzgehalt); Magnesiumsulfat schließt sich jedoch in seinem Verhalten den Halogenen an. Chromate, welche auch chemisch eine Sonderstellung einnehmen, erniedrigen die Quellungswärme. Anscheinend ist die Dissoziation der Salze in Ionen die Ursache der Erhöhung der Quellungswärme. Das Verhalten von Lsgg. organischer Stoffe, die keine Ionen enthalten (Glycerin, Zucker) scheint diesen Schluß zu bestätigen. (Kolloidchem. Beih. 6. 177—200. 22/9. [26/5.] Zürich.) GROSCHUFF.

Julius Gröh, *Über die Messung der Schutzwirkung von Schutzkolloiden*. Unter der Voraussetzung, daß die katalytische Kraft, mit der ein Metallsol H_2O_2 zers., der freien Oberfläche des Atoms proportional ist, sollte diese bei Ggw. von Schutzkolloiden stark sinken. Dies bestätigt sich bei Pt-Sol, dem Vf. als Schutzkolloid Gelatine zusetzte; bei 0,1% Gelatine geht die Zersetzungsgeschwindigkeit auf ein Zehntel herab. Ähnliche Resultate wurden für *Gummi arabicum* und *Dextrin* erhalten. Da die Zahlenwerte den ZSIGMONDYschen Goldzahlen, die mit zur Messung der Schutzwirkg. verwendet werden, proportional sind, schlägt Vf. die Zers. von H_2O_2 als Methode hierfür vor. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 414—18. 6/10. [16/5.] Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule Budapest.) BYK.

A. Kalähne, *Über die Änderung der Schwingungszahl tönender Körper in Gasen*. Daß das umgebende Medium auf die Eigenfrequenz tönender Körper einen Einfluß ausübt, ist bekannt, doch fehlen noch genaue Unterss. Um diesen Einfluß möglichst groß zu machen, verwendet der Vf. leichte Körper mit großen Oberflächen, nämlich dünne Aluminiumröhren, die, in zwei Knotenpunkten befestigt, Querschwingungen wie massive Stäbe ausführen. Es ergab sich, daß die Frequenzänderung in erster Annäherung der Dichteänderung des umgebenden Gases proportional und unabhängig von der chemischen Natur des Gases ist. Die Theorie dieses Effektes wird ausführlich erörtert. Man kann auf Grund dieses Gesetzes Apparate bauen, sogenannte Schwingungspyknometer, und mit ihnen die Dichte von Fl. und Gasen bestimmen. (Ann. der Physik [4] 45. 321—52. 15/9. [26/5.] Danzig-Langfuhr. Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Hayashi, *Zur Kenntnis des Funkenpotentials in Gasen bei höherem Druck*. Die Elektroden bestanden aus Kugeln aus Magnesium oder Gold von 1 cm Durchmesser. Sie befanden sich in einem druckfesten Gefäß, in welchem die Abhängigkeit des Funkenpotentials vom Druck bestimmt werden konnte. Als Versuchsgase dienten Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Leuchtgas. Es ergab sich, daß bei kleinen Drucken, unterhalb 10 Atm. das Funkenpotential linear mit dem Druck ansteigt, bei hohen Drucken, bis 75 Atm., dagegen verläuft die Kurve etwa parabolisch. Die Krümmung ist von der Natur des Gases abhängig, so daß sich die Kurven für verschiedene Gase schneiden können. Für die praktische Verwendung von Preßgaskondensatoren eignet sich Kohlendioxyd am besten. (Ann. d. Physik [4] 45. 431—53. 15/9. [20/5.] Jena. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Emil Paulsen, *Konstante Differenzen in den Linienspektren*. Der Vf. hat kürzlich ein einfaches mechanisches Hilfsmittel beschrieben, um auch in linienspektralen Spektren die konstanten Schwingungsdifferenzen zu ermitteln (Dissertation Lund). Die vorliegende Abhandlung teilt die Ergebnisse für die Spektren von *Phosphor*, *Scandium*, *Titan*, *Eisen*, *Kobalt*, *Germanium*, *Brom*, *Krypton*, *Yttrium* und *Niobium* mit. (Ann. der Physik I. [4] 45. 419—30. 15/9. [2/6.]) SACKUR.

Anorganische Chemie.

K. A. Vesterberg, *Natriummetasilicat-enneahydrat, ein gut definiertes, kristallisiertes Natriumsilicat*. Vf. teilt seine Verss. (vgl. Mitteilungen des VIII. Intern. Kongresses für angewandte Chemie 2. 235; C. 1913. I. 777) ausführlicher mit. F. von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ 48° (nicht 480°, wie im Referat der früheren Mitteilung angegeben). (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 341—48. 25/8. [13/6.] Stockholm. Anal. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Sten Kallenberg, *Untersuchungen über die binären Systeme Mn_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 und MnSiO_3 - FeSiO_3 . Manganorthosilicat, Mn_2SiO_4 , (Tephroit; F. 1210°, D. 4,02, rhombisch stark lichtbrechend) bildet mit Ca_2SiO_4 aus dem Schmelzfluß eine kontinuierliche Reihe rhombischer Mischkristalle mit einem Minimum bei etwa 10 Mol.-% Ca_2SiO_4 und 1190°. Nach den D.D. und den Brechungskoeffizienten ist die Mischungskomponente nicht die rhombische β -, sondern die monokline γ -Form des Calciumorthosilicats. Die Mischung mit 50 Mol.-% Ca_2SiO_4 entspricht dem *Glaukochroit* (Ca, Mn) $_2\text{SiO}_4$; letzterer ist mithin ebenfalls als isomorphe Mischung, nicht als Verb. aufzufassen. Bei mehr als 70 Mol.-% Ca_2SiO_4 findet beim Zusammenschmelzen in Kohlegefäßen (infolge der hohen Temp.) teilweise Reduktion des Mn_2SiO_4 zu metallischem Mn statt, und die Schmelzen zerrieseln beim Erkalten. — Mit Mg_2SiO_4 bildet Mn_2SiO_4 , soweit untersucht (bis 50 Mol.-% Mg_2SiO_4), ebenfalls eine kontinuierliche Reihe von rhombischen Mischkristallen. Die Verlängerung der Schmelzkurve endet in dem F. des *Forsterits* Mg_2SiO_4 , etwa bei 1710°. — Im System MnSiO_3 - FeSiO_3 konnten wegen Zerstörung der Tiegelmateriale keine genaueren Verss. angestellt werden; nur Kohlegefäße widerstanden einigermaßen, unter teilweiser Reduktion des FeSiO_3 zu metallischem Fe. Es bilden sich homogene Mischkristalle, welche mit steigendem Eisengehalt ihren optischen Charakter von positiv zu negativ verändern und an reinen synthetischen *Rhodonit* erinnern. Die bei der Reduktion freigewordene SiO_2 wird als feste Lsg. von den Mischkristallen aufgenommen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 355—63. 25/8. [26/6.] Wien. Mineral-Inst. der Univ.) GROSCHUFF.*

Paul Eversheim, *Wellenlängennormale II. Ordnung im roten Teil des Eisenpektrums*. Die früheren Verss. (Ann. der Physik [4] 36. 1071; C. 1912. I. 479) wurden mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt. Die Ergebnisse werden tabellarisch mitgeteilt. (Ann. der Physik [4] 45. 454—56. 15/9. [29/5.] Bonn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

G. v. Hevesy und F. Paneth, *Über die Darstellung von Radium D in sichtbaren Mengen und seine chemische Identität mit Blei*. Vff. fassen das Ergebnis ihrer Verss. folgendermaßen zusammen. Es ist gelungen, eines der Zerfallsprodd. der Radiumemanation, das Radium D, in sichtbaren und elektromotorisch wirksamen Mengen darzustellen. Es erwies sich als elektrochemisch völlig gleichartig mit inaktivem Blei. Sind beide gleichzeitig in einer Lsg. vorhanden, so ist in der Formel des Massenwirkungsgesetzes als Bleikonzentration die Summe der Blei- und Radium-D-Konzentrationen einzusetzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2784—86. 24/10. [28/9.] Wien. Inst. f. Radiumforsch. d. Kais. Akad. d. Wiss.) JOST.

Organische Chemie.

Richard Meyer und Hans Fricke, *Pyrogene Acetylenkondensationen*. (Vgl. R. MEYER, TANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3183; C. 1913. II. 1954.) Die früheren Unterss. über pyrogene Acetylenkondensationen sind fortgesetzt worden. Aus den ersten, zwischen 50° und 150° sd. Anteilen des Acetylentees wird durch Fraktionieren nach Abscheidung von geringen Mengen Styrol eine bei 138—139,5° sd. Fraktion erhalten, deren Analyse zu dem für die Xyloformel berechneten Werte führt. Oxydiert man diese Fraktion mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so erhält man ein Gemenge von Iso- und Terephthalsäure, die über die Ba-Salze gereinigt und in ihre charakteristischen Methylester übergeführt werden. Hiermit ist die Anwesenheit von *m*- und *p*-Xylol nachgewiesen. Das V. von Äthylbenzol und *o*-Xylol läßt sich nicht feststellen. Aus den höher sd. Fraktionen werden ferner α - und β -Methylnaphthalin isoliert, die als freie KW-stoffe und in Form ihrer Pikrate identifiziert werden. Auch geringe Mengen 1,4-Dimethylnaphthalin lassen sich als Pikrat nachweisen. Eine zwischen 193° und 203° sd., durch Pikrinsäure nicht fällbare Fraktion des Acetylentees gibt bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf ein Tetrahydronaphthalin stimmen. Sie liefert bei der Oxydation mit angesäuerter Permanganatlsg. Phthalsäure, wodurch die Anwesenheit hydrierter Naphthaline wohl als erwiesen gelten kann. — Im Acetylentee sind bisher 23 mit Bestandteilen des Steinkohlenteers identische Verbb. nachgewiesen; offenbar spielt die Acetylenkondensation bei der B. der Teerbestandteile in der Gasretorte eine große Rolle. Daß sie nicht die einzige Quelle der Teerbestandteile sein muß, ist schon früher ausgesprochen worden. Von PICTET und RAMSEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2486; C. 1911. II. 1618), sowie von PICTET und BOUVIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3342; C. 1913. II. 2182) ist die Ansicht vertreten worden, daß die Benzolkohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers in der Hauptsache durch Zerfall von in den Steinkohlen vorkommenden hydroaromatischen KW-stoffen entstehen, daneben Acetylenkondensationen u. dgl. nur untergeordnet mitwirken; dieser Ansicht können sich die Vff. nicht anschließen. — Gelegentlich wurden als abnorme Prodd. in dem Acetylentee Phenol, Essigsäure und eine Silber reduzierende S., wahrscheinlich Ameisensäure, beobachtet. Diese Prodd. sind durch Oxydation infolge eingedrungener Luft entstanden, als der App. während des Betriebes gereinigt werden mußte. Betreffs der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2765—74. 24/10. [7/10.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Peter Knudsen, *Zur Plöchl'schen Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak*. Die von PLÖCHL gefundene Einw. von Formaldehyd auf NH_3 , primäre und sekundäre Amine in der Wärme, ist vielfach zu Methylierungen benutzt worden. Am glattesten verläuft nach ESCHWEILER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 880; C. 1905. I. 1003) die erschöpfende Methylierung, welche eintritt, wenn man ein Ammoniumsalz, bezw. ein Salz eines primären oder sekundären Amins mit überschüssigem Formaldehyd unter Druck erhitzt. Der Prozeß verläuft unter CO_2 -Entw. und führt bei Verwendung von Salmiak zu Trimethylamin (vgl. KOEPPEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 882; C. 1905. I. 1003). Bei gewöhnlichem Druck werden schwer einheitliche Prodd. erhalten; jedoch haben BROCHET u. CAMBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 533; C. 95. II. 30) durch Erwärmen von Formaldehydls. mit überschüssigem Salmiak sehr glatt Monomethylamin erhalten. Das Verf. kann auch zur Darst. von Dimethylamin benutzt werden, wenn man unter gewöhnlichem Druck

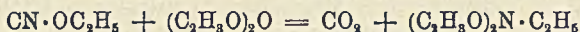
arbeitet und einen hinreichenden Überschuß von Formaldehyd anwendet. Zur Darst. der sekundären Base destilliert man eine Lsg. von 100 g Salmiak in 1 kg 40% ig. Formaldehydls., bis Braunfärbung und Trübung des Rückstandes eintritt. Man führt die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base in das salzsaure Salz über, scheidet unveränderten Salmiak und salzsaures Methylamin durch Behandeln mit Chlf. ab und trennt die sekundäre von der tertiären Base durch Überführen in die Nitrosoverb. — *Dimethylpentamethylentetramin*, $C_6H_{10}N_2(N \cdot CH_3)_4$. Erwärmt man Ammoniumsulfat mit 40% ig. Formaldehydls. u. W. auf 70–80° bis zur beginnenden CO_2 -Entw., so lassen sich aus der Lsg. beträchtliche Mengen *Ameisensäure* isolieren, deren B. nach der Gleichung $2CH_2O + NH_3 = CH_3 \cdot NH_2 + H \cdot CO_2H$ zu erklären ist. Das entstandene Methylamin kondensiert sich sofort mit überschüssigem Formaldehyd zu Dimethylpentamethylentetramin, das sich in Form von Salzen leicht abscheiden läßt und als Nitrosoverb. (GRIESS, HARROW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2737; C. 88. 1332) bereits bekannt ist. — *Pikrat*, $C_{18}H_{10}O_7N_7$. Beim Hinzufügen einer wss. Pikrinsäurels. zu einer wie oben erhaltenen Lsg. der Base. Braune Krystalle aus Eg., F. ca. 195° (Zers.). Zers. sich beim Kochen m. W.; zerfällt beim Kochen mit SS. oder Alkalien unter B. von Formaldehyd, NH_3 und Methylamin. — *Hg-Doppelsalz*, $C_7H_{16}N_4, HCl, 6HgCl_2$. Beim Fällern der obigen Lsg. der Base mittels $HgCl_2$ oder aus der Lsg. des salzsauren Salzes mit $HgCl_2$. Krystallpulver. — *HCl-Salz*, $C_7H_{16}N_4, HCl$. Beim Erwärmen einer aus Hexamethylentetramin, konz. HCl und salzsaurem Methylamin erhaltenen Lsg. auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., bräunt sich oberhalb 200°; zers. sich bei 205–206°. — *Bicarbonat*, $C_7H_{16}N_4, H_2CO_3$. Aus dem HCl-Salz in W. mittels Ag_2CO_3 . Dickfl., beim Stehen fest werdende M., deren Lsg. stark alkal. Rk. zeigt. Das Dimethylpentamethylentetramin ist im Gegensatz zu dem Hexamethylentetramin eine ziemlich starke Base; während letzteres gegen Alkalien recht beständig ist, durch Mineralsäuren aber leicht zersetzt wird, ist das Dimethylpentamethylentetramin sowohl gegen SS., wie gegen Alkalien unbeständig. Die wss. Lsgg. der Salze mit starken SS. zersetzen sich sämtlich beim Erwärmen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2694–98. 24/10. [1/10.] Bremen. Chem. Lab. d. techn. Staatslehranstalten.) SCHMIDT.

Peter Knudsen, *Über Methylendiamin*. Das *Methylendiamin*, $CH_2(NH_2)_2$, ist bisher weder als freie Base, noch in Form von Salzen erhalten worden. EINHORN (LIEBIGS Ann. 343. 306; C. 1906. I. 922) hat die B. der freien Base aus Methylendischloracetamid durch Zerlegung mit KOH nachgewiesen, konnte sie aber nur als Dibenzoylverb. fassen. Substitutionsprod. der Base sind von HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1893. II. 200; C. 93. II. 644) aus Formaldehyd u. Aminen dargestellt. Es hat sich nun gezeigt, daß Salze der Base bei der Verseifung von Methylendiformamid, $CH_2(NH \cdot COH)_2$, mittels Mineralsäuren in der Kälte erhalten werden. Formamid scheint das einzige Säureamid zu sein, dessen Methylenverb. zur B. von Methylendiamin führt. Das Methylendiacetamid z. B. spaltet sich mit SS. sowohl in der Kälte wie in der Wärme in Formaldehyd Essigsäure u. NH_3 . Dieses Amid erleidet auch beim Benzoylieren nach SCHOTTENBAUMANN eine vollständige Zers. unter B. von Methylendibenzoat, während man aus Methylendiformamid nach dem gleichen Verf. Methylbenzamid erhält.

Methylendiformamid, $C_4H_8O_2N_2$. Beim Kochen von Trioxymethylen mit Formamid. Blättchen oder Tafeln, F. 142–143°. — *Methylendibenzamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Beim Benzoylieren des Methylendiformamids nach SCHOTTENBAUMANN. — *Salzsaures Methylendiamin*, $CH_6N_2 \cdot 2HCl$. Aus Methylendiformamid mittels rauchender HCl bei ca. 12°. Prismen; zers. sich beim Lösen in W. unter B. von Formaldehyd; beim Erhitzen mit Formaldehyd entweicht CO_2 unter B. von salzsaurem Methylamin. Die wss. Lsg. des Salzes gibt mit $NaNO_2$ unter Entw. von Stickstoff ein

Prod., das im wesentlichen aus Trinitrosotrimethylentriamin zu bestehen scheint. Es ist bisher nicht gelungen, aus dem salzsauren Salz die freie Base mittels Alkalien so abzuschleiden, daß sie in freiem Zustande zu fassen wäre. In wasserarmen Lösungsmitteln, wie A., ist sie dagegen hinlänglich beständig, um für Rkk. verwendbar zu sein. Solche Lsgg. zeigen einen an NH_3 erinnernden, aber deutlich davon verschiedenen Geruch. — *Nitrat des Methylendiamins*, $\text{CH}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$. Aus Methylendiformamid mittels starker HNO_3 bei ca. 12° . Prismen; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel nach vorübergehendem Schmelzen. — *Sulfat*, $(\text{CH}_5\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_4$. Aus Methylendiformamid und 50%ig. H_2SO_4 , Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2698—2701. 24/10. [1/10.] Bremen. Chem. Lab. d. techn. Staatslehranstalten.) SCHMIDT.

Karl Brunner, *Eine neue Darstellungsweise von sekundären Säureamiden*. Die B. von Äthylidiacetamid durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit Acetanhydrid:



führt bei Ersatz von Äthylisocyanat durch K-Cyanat mit guter Ausbeute zu Diacetamid. Schon bei Zimmertemp. erfolgt die Rk.; zweckmäßig verdünnt man das Acetanhydrid mit Bzl. oder Ä. Ebenso läßt sich die Rk. von Acetanhydrid und Senfölen: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCS} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{COS}$ auch auf Rhodankalium anwenden. Zunächst hat Vf. die Einw. von Säureanhydriden auf K-Cyanat untersucht. — Für die Verss. wurde käufliches *Kaliumcyanat* nach H. ERDMANN gereinigt. Bei Anwendung gleich molekularer Mengen K-Cyanat und Acetanhydrid bleibt eine erhebliche Menge des ersteren unangegriffen; erst wenn die Rk. mit 2 Mol. Anhydrid ausgeführt wird, erfolgt bei 10-stdg. Erwärmen vollständige Umsetzung. Die Rk. dürfte folgendermaßen verlaufen:

1. $\text{KCNO} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NK} + \text{CO}_2$;
2. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NK} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$;
3. $\text{KCNO} + 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$.

Das Reaktionsprod. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$ ist nicht Triacetamid; es zerfällt größtenteils schon bei der Darst. durch die Einw. von W. in Essigsäure und Diacetamid. Nur bei sofortiger Vakuumdest. ließ sich die *Verb.* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$ rein erhalten; rechteckige Blättchen; F. $7-8^\circ$; Kp.₁₁ $86-90^\circ$; ll. in Ä., wl. in PAe. Gibt mit W. zunächst ölige Tropfen, die allmählich in Lsg. gehen. Ist im Vakuum schon bei Zimmertemp. merkbar flüchtig. Destilliert man bei gewöhnlichem Druck, so geht unter Hinterlassung verkohlter Substanz Diacetamid über. Dieser Übergang in Diacetamid vollzieht sich an der Luft schon bei Zimmertemp.; nebenbei entsteht Essigsäure. Da Triacetamid bei $78-79^\circ$ schm., so muß dem vorliegenden Prod. eine andere Konstitution zukommen. Vielleicht liegt der Essigester der tautomeren Form des Diacetamids, $\text{CH}_3\text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, vor. Sie wurde schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2401) von HENTSCHEL durch Erwärmen von Diacetamidnatrium mit einer Lsg. von Acetanhydrid in Bzl. oder Ä. erhalten. — Bei der Einw. von Cyansäuredämpfen auf Acetanhydrid in Bzl. wurde kein Diacetamid erhalten. — *Diacetamid*, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, durch 8-10-stdg. Erwärmen von fein zerriebenem, käuflichem Kaliumcyanat und Acetanhydrid in trockenem Ä.; Kp.₁₃ 112 bis 113° . Das durch Dest. gewonnene Prod. riecht noch nach Essigsäure; es wird rein erhalten durch starkes Abkühlen der konz. äth. Lsg.; Krystalle; F. $78-79^\circ$; geruchlos; l. in W. mit anfangs neutraler Rk. Statt Kaliumcyanat kann auch Kaliumrhodanid verwendet werden. Die Vorschrift von HENTSCHEL zur Bereitung des Diacetamids ist zeitraubender und liefert weniger gute Ausbeuten als das obige Verf. — Beim Stehen mit Semicarbazid in wss. Lsg. entsteht *Hydrazodi-*

carbonamid. Da primäres Acetamid unter gleichen Bedingungen nur ganz geringe Mengen dieser Verb. liefert, so kann dieses Verhalten zur Unterscheidung von primärem und sekundärem Säureamid dienen. Es konnte festgestellt werden, daß die B. von Hydrazodicarbonamid mit der eines Triazolderivates in Zusammenhang steht. — Es wurde auch das Verhalten von Propionsäure-, Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid zu K-Cyanat, bezw. K-Rhodanid geprüft; hierbei wurden sek. Amide in guter Ausbeute erhalten. Nicht so glatt verläuft die Rk. mit *Benzoessäureanhydrid*. Bei *Einw. von Kaliumcyanat* in Bzl. erhält man neben wenig Benzonitril ungefähr gleiche Mengen von *Di-* und *Tribenzamid*. Ersteres, $(C_6H_5CO)_2NH$, bildet seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 207—208°. Um das Auftreten von Tribenzamid zu erklären, muß man annehmen, daß sich die hypothetische Verb. der Konstitution $C_6H_5 \cdot C : N \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ zum Teil in Tribenzamid umlagert, zum Teil durch Hydrolyse in Benzoessäure und Dibenzamid spaltet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2671—80. 24/10. [27/7.] Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Otto Diels und Fritz Löflund, *Bemerkungen zu der Arbeit von Johannes Müller: Über Tetraacetylschleimsäurechlorid und seine Verwendung zur Synthese des Inosits*. (Vgl. S. 922.) Die Vf. weisen die Prioritätsansprüche MÜLLERS (S. 1224) zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2826—27. 24/10. [5/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Erich Schmidt, *Über alkylierte Iso-[acyl-glykokollester] und Phenylhydrazidoester*. Betrachtet man den Vorgang der Rk. von wss. Hydroxylaminchlorhydrat auf Iminoäther und Iminokohlensäureester in äth. Lsg. (vgl. J. HOUBEN und ERICH SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2447. 3616; C. 1913. II. 1378. 1914. I. 234), wobei Hydroximsäureester bezw. Oximinokohlensäureester entstehen, so erscheint nur die an Kohlenstoff doppelt gebundene Iminogruppe ($C : NH$) dazu befähigt, derartige Umwandlung einzugehen, die bei dieser Rk. auf einen Ersatz von H durch OH hinausläuft. Diese Überführung der Iminogruppe in die Oximinogruppe beruht nun nicht auf einer spezifischen Wrkg. von Hydroxylaminchlorhydrat, sondern es handelt sich hier um eine allgemeine gültige Rk. hinsichtlich der Substituierbarkeit des fraglichen H-Atoms; dieselbe gestattet eine große Anzahl von Substitutionen durch Einw. von Chlorhydraten von Basen auf Verb., welche die Iminogruppe enthalten, und ermöglicht einerseits einen einwandfreien *Konstitutionsnachweis für eine an C doppelt gebundene Iminogruppe*, andererseits eine indirekte Reaktivierung des an C gebundenen Carbonyl-Sauerstoffatoms über die Iminogruppe für Rkk., die es sonst nicht eingehen könnte. Durch Einw. von *Glykokollesterchlorhydrat* auf *Iminoäther* werden Verb. von der Formel $R \cdot (R'O)C : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ erhalten. Dieselben lassen sich als alkylierte Derivate der acylierten Glykokollester tautomerer Formel $R \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 R$ auffassen, weshalb der Vf. die Bezeichnung *alkylierte Iso-[acyl-glykokollester]* wählte. B. und die leichte Spaltbarkeit mit SS. in Säureester und Glykokollester geben den Strukturbeweis. Bei der Einw. von *salzsaurem Phenylhydrazin* auf *Iminoäther* entstehen Verb. der bisher unbekanntenen Körperklasse der *Phenylhydrazidoäther* der Zus. $R(R'O)C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, die sich von den Phenylhydrazonen durch den Mehrgehalt eines O-Atoms unterscheiden und große Unbeständigkeit gegenüber O und verd. SS. zeigen. Mit SS. erfolgt Spaltung in Ester und Phenylhydrazinsalz (Konstitutionsnachweis).

Chloracetiminoäthylätherchlorhydrat, $ClCH_2 \cdot C : (NH) \cdot OC_2H_5$, HCl. Darst. aus Chloracetonitril und A. durch Einleiten von HCl (vgl. STEINKOPF u. MALINOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2898; C. 1911. II. 1722). — *Acetiminioäthylätherchlorhydrat*, $CH_3 \cdot C : (NH) \cdot S \cdot C_2H_5$, HCl, aus Acetonitril, Äthylmercaptan und HCl,

Prismen, l. in W. und A., beim Erwärmen der alkoh. Lsg. keine Zers. unter NH_4Cl -abscheiden (Unterschied vom entsprechenden Acetiminoäthylätherchlorhydrat). — *Äthyliso-[acetylglykokollester]*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Darst. aus Acetiminoäthyläther in äth. Lsg. und Glykokollesterchlorhydrat in wss. Lsg. als gelblichgrünes Öl; bei der Destillation im Vakuum bei 0,27 mm Druck und 90° Ölbadtemperatur bei 58—59° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft gelb färbt, ll. in organischen Mitteln, wl. in W.; wird durch SS. in der Kälte schon in Essigsäureester und Glykokollester gespalten, mit einer Lsg. von Br in CCl_4 gibt er einen bei Eistemperatur erstarrenden Körper. — *Methyliso-[acetylglykokollester]*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bei 80° Ölbadtemp. $\text{Kp}_{0,33}$ 56—57°, l. in W. — *Methyliso-[propionylglykokollester]*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3) : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bei 90° Ölbadtemp. $\text{Kp}_{0,33}$ 59—60°, geringere Löslichkeit in W. als der isomere Äthyliso-[acetylglykokollester]. — *Acetphenylhydrazidoäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Darst. aus Acetiminoäthyläther in äth. Lsg. u. Phenylhydrazinhydrochlorid in wss. Lsg., bernsteingelbes, dickflüssiges Öl, Kp_{13} 145—147° (Ölbad 180°), wl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln, verd. SS. spalten in Phenylhydrazinsalz u. Essigsäureester, bei Luft einw. färbt sich das Öl rotbraun. — *Propionphenylhydrazidomethylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OCH}_3$, Kp_{13} 148° (Ölbad 180°) unter geringer Zers., kenntlich an der roten Farbe des Destillates, während die bei 88—89° (0,29 mm) destillierende Verb. hellgelb ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2545—50. 26/9. [31/7.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

Hans Fischer, *Notiz über Lithofellinsäure*. Der Vf. erhielt unter der Bezeichnung „Rindergallensteine“ walnuß- bis hühnereigroße Konkremente, die fast keinen Farbstoff enthielten, dagegen zum größten Teil aus organischer Substanz bestanden. Abbildungen solcher Konkremente finden sich in einer Abhandlung von GOEBEL (LIEBIGS Ann. 39. 257). GOEBEL isolierte hieraus eine Gallensäure, die er Lithofellinsäure nannte. Er, wie auch die späteren Untersucher, hielten deshalb die Konkremente für Gallensteine. Das ist aber unrichtig. Die betreffenden Gebilde enthalten einen Kern, den WÖHLER (LIEBIGS Ann. 41. 131) schon beobachtete und für identisch mit der übrigen M. des Steines hielt. Dieser Kern ist aber pflanzlichen Ursprungs, und zwar nach einer Mitteilung RADLKOFERS an den Vf., der „Samen einer südamerikanischen Hülsenfrucht, wahrscheinlich Prosops, die dort vielfach als Viehfutter Verwendung findet“. Es handelt sich hier also nicht um Gallensteine, sondern um Darmsteine. — Die *Lithofellinsäure* wurde analysiert. Sie besitzt nicht die früher angegebene Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$, sondern $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_5$ oder $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_5$, ist also eine hydrierte Cholalsäure. Offenbar erleidet die Cholalsäure im Darmtractus der betreffenden Tiere dasselbe Schicksal wie im menschlichen Darm das Bilirubin und Cholesterin, die durch Wasserstoffzufuhr in Mesobilirubinogen, bezw. Koprosterin umgewandelt werden. Die Gewinnung der Lithofellinsäure erfolgt durch Auskochen der gemahlene Steine mit A. Zum Umkrystallisieren ist besonders Essigester geeignet. F. 205—206°. Die S. ist völlig geschmacklos und zeigt alle bereits früher beschriebenen Eigenschaften. Das Drehungsvermögen wird etwas niedriger gefunden, als in der Literatur angegeben ist, nämlich $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +73,10^\circ$ (0,2408 g Substanz; Gesamtgewicht der Lsg. 4,7984 g; D.²⁰ 0,805). Auffallend ist, daß die untersuchten Darmsteine so gut wie quantitativ aus Gallensäure bestehen. Diese ist nicht als Ca-Salz, sondern als freie S. vorhanden. Offenbar muß in dem Darmtractus der Tiere eine saure Gärung verlaufen, durch die die Cholalsäure hydriert und abgeschieden wird, um sich dann sofort unl. um den Pflanzenkern herumzulegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2728—29. 24/10. [1/10.] München. Physiol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

John Kerfoot Wood, *Der Einfluß von Säuren und Alkalien auf die optische Aktivität einiger Aminosäuren*. Wachsende Mengen HCl erhöhen die Drehung des *Leucins*, bis das Molekularverhältnis HCl:Leucin einen zwischen 1 u. 2 liegenden Wert erreicht hat, worauf mehr HCl nur noch eine geringe Wrkg. hat. Der Einfluß von NaOH ist ähnlich, wenn auch nicht ganz so regelmäßig, was wenigstens zum Teil auf Ableseschwierigkeiten zurückzuführen ist. Die Änderung der Drehung von *Glutaminsäure* und *Asparaginsäure* durch steigende Menge HCl verläuft wie beim Leucin; vergleichende Verss. mit *Glutaminsäure* und *Essigsäure* oder *Chloressigsäure* zeigen, daß die Änderung der Drehung von der Stärke der einwirkenden S. abhängt. In alkal. Lsg. sinken die Drehungen von *Glutaminsäure* und *Asparaginsäure* bis zur B. des sauren Salzes; ein weiterer Zusatz von NaOH ruft dann dieselben Erscheinungen wie beim Leucin hervor. Nimmt man an, daß die über 1 Mol. hinausgehenden Mengen HCl oder NaOH zur Aufhebung der Hydrolyse erforderlich sind, so kann man aus den Drehungen der S. und ihres Salzes, sowie der bei Zusatz von 1 Mol. S. oder Base auftretenden Drehung die Menge der in Ggw. von 1 Mol. HCl oder NaOH freien Aminosäure und hieraus ihre *Ionisationskonstanten* berechnen. Leucin: $k_b = 2,3 \cdot 10^{-12}$, $k_s = 1,6 \cdot 10^{-11}$. — *Glutaminsäure*: $k_b = 3,9 \cdot 10^{-12}$, $k_s = 1,0 \cdot 10^{-11}$. — *Asparaginsäure*: $k_b = 1,3 \cdot 10^{-12}$, $k_s = 2,2 \cdot 10^{-12}$ (vgl. WINKELBLECH, Ztschr. f. physik. Ch. 36. 587; C. 1901. I. 983). Bei den beiden zweibasischen Säuren gilt k_s natürlich für zweite H. Die mit *Essigsäure* und *Chloressigsäure* erhaltenen Werte können durch Zusammenwirken von innerer und äußerer Salzbildung erklärt werden. In der folgenden Tabelle von $[\alpha]_D$ -Werten bedeuten die eingeklammerten Zahlen das Verhältnis HCl oder NaOH: Aminosäure:

Leucin — 9,84° (0):			
+1,70° (0,55)	+11,20° (1,34)	+12,88° (8,62) in HCl	
—0,58° (0,54)	+4,28° (1,63)	+4,93° (3,75) in NaOH	
Glutaminsäure +12,62° (0):			
+27,91° (1,01)	+32,36° (4,53) in HCl		
—4,73° (0,99)	+10,22° (2,47)	+10,90° (5,96) in NaOH	
Asparaginsäure +5,87° (0):			
+18,4° (0,94)	+19,0° (1,28)	+23,9° (4,90) in HCl	
—14,5° (1,08)	—5,1° (2,17)	—3,77° (2,80)	—3,47° (6,21) in NaOH

(Journ. Chem. Soc. London 105. 1988—96. August. St. Andrews. Univ. Univ. College. Dundee.)

FRANZ.

Arthur John Daish, *Die Einwirkung kalter, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf Stärke und Maltose*. Die Einw. von SS. auf *Stärke* dürfte nicht wesentlich anders verlaufen als die Spaltung durch Enzyme und über l. *Stärke*, *Dextrine*, *Maltose* zu *Dextrose* führen. Dasselbe gilt auch für k. konz. und rauchende HCl, nur werden hier die Zwischenstufen sehr schnell durchlaufen (vgl. das folg. Ref.). *Maltose* wird nicht viel schneller als *Stärke* durch rauchende HCl gespalten. Bei der polarimetrischen Unters. dieser Rkk. ist zu beachten, daß *Dextrose* in starker HCl eine sehr hohe Drehung (WILLSTÄTTER, ZECHMEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2401; C. 1913. II. 1209) hat, $[\alpha]_D^{16-17} = +116,1^\circ$ [$c = 1,11$ in HCl (D. 1,210) nach 20 Minuten], die wohl auf einer fast vollständigen Überführung der *Dextrose* in die α -Form beruht. In einer Lsg. in HCl (D. 1,163) zeigt *Dextrose* eine allmähliche Zunahme der Drehung, $[\alpha]_D^{20} = +63,61^\circ$ ($c = 1,11$) nach 10 Minuten, bei gleichzeitiger Verminderung des Reduktionsvermögens, was auf die B. von Di- oder Polysacchariden hinweist. Hiermit wäre auch eine Erklärung dafür gefunden,

daß die Menge der bei der Hydrolyse von Stärke oder Maltose gebildeten Dextrose bei der Berechnung aus der Drehung um 5—7% größer ausfällt, als nach dem Reduktionsvermögen. Die scheinbare Konstanz der Drehung der Dextrose in rauchender HCl beruht darauf, daß die zweifellos vorhandene Zunahme der Drehung durch eine allmähliche, an der sich langsam entwickelnde Gelbfärbung der Lsg. zu erkennende Zers. der Dextrose ungefähr ausgeglichen wird. Hiernach ist rauchende Salzsäure für eine quantitative Best. von *Cellulose* nicht zu gebrauchen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2053—65. August. Harpenden. Rothamsted Experimental Station.)

FRANZ.

Arthur John Daish, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Stärke und Maltose durch kalte, konzentrierte und rauchende Salzsäure*. Die hohe, extrapolierte Anfangsdrehung der *Maltose* in rauchender HCl, $[\alpha]_D^{20} = +157,4^\circ$ in HCl von D. 1,201, wird durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der α, α -Maltose veranlaßt; da in rauchender HCl auch nur α -Glucose (vgl. vorst. Ref.) existiert, so besteht die sonst in wenigstens drei Stufen: β, α -Maltose $\rightarrow \alpha, \alpha$ -Maltose $\rightarrow \alpha$ -Glucose $\rightarrow \alpha$ - und β -Glucose, verlaufende Hydrolyse unter diesen Umständen nur aus dem mittleren Vorgang, dessen bei 20° polarimetrisch bestimmte Geschwindigkeitskonstante, $K \log e = 0,0105$, denn auch als praktisch konstant gefunden wurde. In konz. HCl ist jedoch das Maltosegleichgewicht nach der Drehung nicht wesentlich von dem in was. Lsg. verschieden, was sich auch in dem Wachsen der Geschwindigkeitskonstanten um fast 10% während der Hydrolyse äußert. Daß die Hydrolyse der *Stärke* ein noch viel zusammengesetzterer Vorgang ist, ergibt sich aus dem Wachsen der Konstanten um 23% in rauchender, um 30% in konz. HCl. Die Ähnlichkeit dieser Erscheinungen mit Enzymwrkgg. machen es sehr wahrscheinlich, daß die bei den letzteren auftretenden Abweichungen von der monomolekularen Reaktionsform ebenfalls auf einer die Geschwindigkeit der Hauptreaktion beeinflussenden Reaktionsfolge beruhen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2065—73. August. Harpenden. Rothamsted Experimental Station.)

FRANZ.

Bror Holmberg, *Kinetik der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Chloracetate und Chloracetamid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3853; C. 1914. I. 189.) Kaliumxanthogenat setzt sich mit Kaliumchloracetat zu KCl und Kaliumxanthogenacetat um. Die Rk. ist zweiter Ordnung. Die Anwesenheit von Kationen erhöht

die Geschwindigkeit. Für K^+ und Na^+ ist die Konstante der bimolekularen Rk. $C = 0,0151 + 0,022[M^+]$. In einem beträchtlichen Konzentrationsintervalle läßt

sich auch der Einfluß von Ba^{++} und Sr^{++} durch eine derartige lineare Formel wiedergeben: $C = 0,0181 + 0,022[K^+] + 0,034[Ba^{++}]$ oder $[Sr^{++}]$. Die ersten Glieder beider Formeln sollten eigentlich übereinstimmen. $[K^+]$ usw. bezeichnen die Totalkonzentrationen in Grammäquivalenten pro Liter. Die stärker reaktionsbeschleunigende Wrkg. der zweiwertigen Kationen ist für Kationenkatalysen typisch. Bei Anwendung von Chloracetamid an Stelle von Kaliumchloracetat entsteht ebenfalls in einer Rk. zweiter Ordnung Xanthogenacetamid. Ein Einfluß der Kationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei nicht zu bemerken. Vf. erklärt das dadurch, daß hier, im Gegensatz zum ersten Falle, den elektrisch neutralen Molekülen keine besonders große Umsetzungsgeschwindigkeit zukommt, so daß sich die Dissoziation zurückdrängende Wrkg. der Kationen nicht bemerkbar macht. Für Xanthogenacetamid ist $C = 0,0952$. Daß hier C größer als im ersten Falle, findet Vf. in seinen theoretischen Anschauungen begründet. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 385—400. 6/10. [Mai.] Lund. Univ.-Lab.)

BYK.

Ferdinand Bernard Thole, *Der Einfluß der Ringbildung auf die Viscosität.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. 105. 782; C. 1914. I. 1911.) Die konstitutive Natur der Viscosität zeigt sich auch bei einem Vergleich von cyclischen und offenen Verbb. mit möglichst ähnlicher Konstitution. Die bei 25° erhaltenen Werte: *Allylchlorid* 0,00314, *n. Propylchlorid* 0,00335. — *Allylbromid* 0,00472, *n. Propylbromid* 0,00492. — *Allyljodid* 0,00689, *n. Propyljodid* 0,00699. — *Allylalkohol* 0,0124, *n. Propylalkohol* 0,0199. — *Cyclopropan-1,1-dicarbonensäureäthylester* 0,0236, *Dimethylmalonsäureäthylester* 0,0195. — *Cyclopropancarbonensäure* 0,0298, *Isobuttersäure* 0,0122. — *Cyclopropancarbonensäureäthylester* 0,0098, *Isobuttersäureäthylester* 0,00557. — *1-Acetylcyclopropan-1-carbonsäureäthylester* 0,0173, *Dimethylacetessigsäureäthylester* 0,0160. — *Caron* 0,0339, *Menthon* 0,0231. — *Cyclobutan-1,1-dicarbonensäureäthylester* 0,0261, *Methyläthylmalonsäureäthylester* 0,0247. — *Cyclobutancarbonensäure* 0,0245, *α-Methylbuttersäure* 0,0177. — *Cyclobutancarbonensäureäthylester* 0,00996, *α-Methylbuttersäureäthylester* 0,00675. — *Cyclopentanon* 0,0107, *Methyl-n-propylketon* 0,00473, *Diäthylketon* 0,00442. — *Cyclopentanon-1-carbonsäureäthylester* 0,0350, *Äthylacetessigsäureäthylester* 0,0169. — *Pyrrolidin* 0,00697, *Diäthylamin* 0,00311. — *Cyclohexan* 0,00894, *n. Hexan* 0,00305. — *Cyclohexanon* 0,0280, *Äthyl-n-propylketon* 0,00550, *Methyl-n-butylketon* 0,00584. — *Cyclohexanol* 0,500, *Methyl-n-butylcarbinol* 0,0398. — *Cyclohexancarbonensäure* 0,0838 (50°), *α-Äthylvaleriansäure* 0,0206 (50°), 0,0380 (25°). — *Cyclohexancarbonensäureäthylester* 0,0179, *α-Äthylvaleriansäureäthylester* 0,00905. — *Piperidin* 0,0137, *Äthyl-n-propylamin* 0,00903. — *Tetrahydronaphthalin* 0,0214, *n. Butylbenzol* 0,00105, *o-Propyltoluol* 0,0102. — *Tetrahydrochinolin* 0,0828, *n. Propylanilin* 0,0253, *Äthyl-o-toluidin* 0,0200. — *Cycloheptanon* 0,0259, *Dipropylketon* 0,00685, *Methyl-n-amyketon* 0,00766 zeigen, daß außer der Cycloäthan-(Äthylen)-reihe die cyclische Verb. eine höhere Viscosität hat als die entsprechende offene; berücksichtigt man aber in der Cycloäthanreihe die Differenz von 2H, so wird auch hier der Einfluß der Ringbildung auf die Viscosität positiv. Mit zunehmender Anzahl der Glieder im Ring wächst die für die Ringbildung auftretende Exaltation der Viscosität; nur beim Cycloheptanon ist die Exaltation etwas kleiner als beim Cyclohexanon. Die Viscosität verhält sich also bei der Ringbildung wie andere konstitutive Eigenschaften. Symm. Verbb. sind wieder weniger zähe, als isomere unsymm. — Im Original findet man ein graphisches Verf. zur Kalibrierung eines Viscosimeters für die Unters. von Fl. mit sehr verschiedener Zähigkeit. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2004—12. August. East Ham. Techn. College.) FRANZ.

N. Kurnakow und J. Krojat, *Über die innere Reibung im System Anilin-Allylsenöl.* (Vgl. N. KURNAKOW und S. SHEMTSCHUSHNI, Ztschr. f. physik. Ch. 88. 481; C. 1913. II. 1100.) Die Diagramme für die innere Reibung des binären Systems Anilin-Allylsenöl gehören zum „rationalen“ Typus und weisen bei einem molaren Verhältnis der Komponenten von 1:1 singuläre oder DALTONSche Punkte auf, welche dem *Allylphenylharnstoff* entsprechen. Dieser Körper kristallisiert beim Abkühlen der fl. Gemische unter 98,5° aus. Dem gleichen molaren Verhältnis entspricht ein Temperaturmaximum der Schmelzkurve. Die Zus. eines binären Systems in den singulären oder DALTONSchen Punkten wird durch die beiden Faktoren chemischer Gleichgewichte — Temp. und Konzentration eines dritten Stoffes — nicht verändert. (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 401—13. 6/10. 1914. [1/9. 1913.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

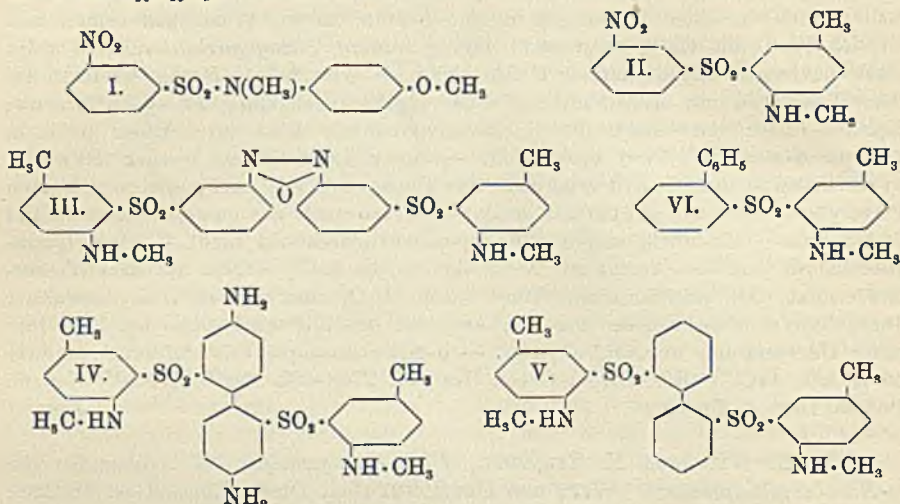
G. Roeder und Nicola Blasi, *Neue Arsenisierung organischer Verbindungen.* Aliphatische, aromatische, sowie heterocyclische Verbb. vom Typus R·HgCl, die leicht zu gewinnen sind, lassen sich mit Arsenichlorid zu primären Halogenarsinen umsetzen: $R \cdot HgCl + AsCl_3 = HgCl_2 + R \cdot AsCl_2$. Beim Vorhandensein

von Gruppen, welche mit AsCl_3 reagieren (COOH , OH , NH_2 etc.), müssen diese zunächst geschützt werden, da sonst die entstehende Halogenwasserstoffsäure das Hg herauspaltet. — Das Hg geht bei der Mercurierung stets in o- oder p-Stellung oder in beide zugleich. Nur die p-Hg-Verbb. sind leicht reaktionsfähig. Hieraus ergibt sich bei den in beiden Stellungen gleichzeitig substituierten Körpern die Möglichkeit, bisher unbekannte Verbb. herzustellen, die gleichzeitig As und Hg am C gebunden enthalten. Vielleicht wird es auf obigem Wege gelingen, As und andere Metalloide ein- oder mehrfach in empfindliche Substanzen einzuführen.

Mercurierung von Benzol. Quecksilberacetat in Eg. und thiophenfreies Bzl. werden in einer Champagnerflasche 5 Stdn. im sd. Wasserbad erhitzt und das Rk.-Prod. mit CaCl_2 umgesetzt. Das gebildete *Phenylquecksilberchlorid* zeigt stark elektrische Eigenschaften; F. 248—250°. — Gibt bei 4—5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit *Arsenrichlorid* unter HgCl_2 -Abscheidung *Phenyläichlorarsin*; Kp. 250—255°; reizt stark die Nasenschleimbäute. Wird durch Chlor in W. in *Phenylarsinsäure* (F. 158°) verwandelt. — In gleicher Weise werden Phenylarsenbromid und -jodid erhalten. Zur Umsetzung mit AsCl_3 erwies sich auch Phenylquecksilberacetat als geeignet, ebenso auch das entsprechende Bromid und Jodid. — Mit SbCl_3 reagierte Phenylquecksilberchlorid nicht. — *Anisylquecksilberchlorid* (aus dem Acetat mit NaCl) liefert, mit AsCl_3 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, *Anisyläichlorarsin*. Wird durch H_2O_2 und Eg. in *Anisylarsinsäure* übergeführt; derbe Spieße aus W.; erweicht bei 170° und schm. bei 179—180° unter Umwandlung in das Anhydrid. — o-Nitrobenzolquecksilberchlorid reagierte nicht mit AsCl_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2748—52. 24/10. [10/10.] Neapel. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

Otto N. Witt und H. Truttwin, *Über Umlagerungen bei Arylamiden der m-Nitrobenzolsulfonsäure*. WITT und UERMÉNYI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 296; C. 1913. I. 912) haben gezeigt, daß bei der Verseifung des Äthyl-p-tolytoluolsulfamids, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$, mit ca. 80%ig. H_2SO_4 , bezw. konz. H_2SO_4 eine teilweise Umlagerung zum Äthylaminoditolylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erfolgt. In analoger Weise läßt sich das aus dem p-Tolyl-m-nitrobenzolsulfamid und Dimethylsulfat darstellbare Methylderivat I. unter der Einw. von konz. H_2SO_4 größtenteils in *Methylamino-p-tolylnitrophenylsulfon* (II.) umlagern, während ein geringer Teil verseift wird. Das Nitrosulfon wird durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ zu dem entsprechenden *Methylamino-p-tolylnitrophenylsulfon*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, reduziert, das, diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, einen orangeroten Azofarbstoff liefert. Anders als saure wirken alkal. Reduktionsmittel auf das Nitrosulfon. Mit A. versetzte, wss. KOH oder besser eine Lsg. von Na-Methylat geben das *Methylaminotolylazoxyphenyl-m-disulfon* (III.). Diese Verb. lagert sich bei der Einw. von Reduktionsmitteln, wie $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ in Eg., Natriumamalgam, Zinkstaub in alkoh. Lsg. mit oder ohne Zusatz von Essigsäure oder NH_3 , unter gleichzeitiger Reduktion in das *Benzidinmethylamino-p-tolyl-o-disulfon* (IV.) um, dessen Diazoverb. bei der Kupplung mit R-Salz einen violetten Farbstoff liefert. Verkocht man die aus dem Disulfon erhaltene Tetrazoverb. mit A. in Ggw. von CuSO_4 , so erhält man das *Dimethylaminodi-p-tolyldiphenyldisulfon* (V.). Die gleiche Verb. ist zu erwarten, wenn man das Chlorid der Diphenyl-o-disulfosäure (LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 261. 329; C. 91. I. 504) auf p-Toluidin einwirken läßt und das Methylierungsprod. des erhaltenen Sulfamids mittels starker H_2SO_4 umlagert. Diese Versuchsreihe läßt sich aber nicht durchführen, da das Methylierungsderivat, das *Dimethyl-di-p-tolyldiphenyl-o-disulfamid*, beim Erwärmen mit H_2SO_4 bei niedriger Temp. und Konzentration und nur kurzer Einwirkungsdauer größtenteils unverändert bleibt, bei gesteigerter Wrkg. dieser Faktoren aber einer weitgehenden

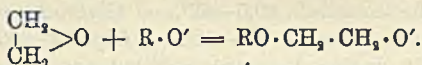
Zers. unterliegt. Bei einstündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge 66%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird eine Base $C_{20}H_{19}O_2NS$ erhalten, der die Formel VI. zukommen könnte. Die B. eines derartigen Körpers ist denkbar, wenn die Schwefelsäure auf das Sulfamid umlagernd wirkt und außerdem aus dem intermediär gebildeten Sulfon 1 Mol. Methyl-p-toluidinsulfosäure abspaltet. Tatsächlich ist das oben erwähnte, durch Verkochen der Tetrazoverb. mit A. erhaltene Sulfon (V.) gegen konz. H_2SO_4 sehr unbeständig und wird unter B. von Farbstoffen und wasserlöslichen Substanzen zers. Bisher ist es bei diesen Verss. nicht gelungen, die Verb. $C_{30}H_{19}O_2NS$ zu fassen.



p-Tolyl-*m*-nitrobenzolsulfamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus *p*-Toluidin und *m*-Nitrobenzylsulfosäurechlorid in Ggw. von Na-Acetat. Rhomboedrische Krystalle aus Bzl., F. 130,5° (korr.). — *Methyl-p-tolyl-m* nitrobenzolsulfamid (I.). Aus dem Sulfamid, Dimethylsulfat und NaOH auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 104°. — *Methylamino-p-tolylm*nitrophenylsulfon (II.). Aus dem Methylderivat des Sulfamids mittels 100%ig. H_2SO_4 (sog. Monohydrat) oder mittels gewöhnlicher, konz. H_2SO_4 . Gelbe Krystalle aus A., F. 148,5°; l. in SS., unl. in Alkalien. Gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 ein Acetylderivat. — *Methylamino-p-tolylaminophenyl-m*-sulfon, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$. Aus dem Nitrosulfon in HCl mittels $SnCl_2$. Krystalle aus A., F. 150°. — *Acetylverb.*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Prismen aus A., F. 170°. — *Methylaminoazoxyphenyl-m*-disulfon (III.). Aus dem Nitrosulfon mittels methylalkoh. Na-Methylats auf dem Wasserbade. Orangefarbene Krystalle mit 2 Mol. Nitrobenzol aus Nitrobenzol, diese Molekularverb. löst sich in Chlf. mit gelber Farbe unter Abspaltung von Nitrobenzol; F. 330°; l. in Nitrobenzol und Anilin, sonst meist unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *Benzidindimethylamino-p-tolyl-o*-disulfon (IV.). Aus der Azoxyverb. mittels $SnCl_2$ und HCl in Eg. Krystalle aus Xylol und A., F. 213°; färbt sich in festem Zustand und in Lsgg. infolge Oxydation rosa. — *Dimethylaminodi-p-tolyldiphenyldisulfon* (V.). Durch Diazotieren des eben beschriebenen Körpers in HCl und Erwärmen der Diazolsg. mit A. und einer wss. Lsg. von $CuSO_4$ auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., Eg. oder Bzn., F. 154°. — *Di-p-tolyldiphenyl-o*-disulfamid, $C_{26}H_{24}O_4N_2S_2$. Aus dem Chlorid der Diphenyl-o-disulfosäure u. *p*-Toluidin in Ggw. von Na-Acetat. Weißes, amorphes Pulver, schm. unscharf bei 87°; gibt mit mäßig konz. KOH ein krystallinisches K-Salz. — *Diphenyl-o-disulfosäuredichlorid*. Krystalle aus A.,

F. 142^o. — *Dimethyldi-p-tolyldiphenyl-o-disulfamid*, $C_{18}H_{18}O_4N_2S_2$. Aus dem Dityl-*diphenyldisulfamid* und Dimethylsulfat in acetonhaltiger, alkal. Lsg. Krystalle aus Bzn., F. 145,5^o. — *Monomethylamino-p-tolyldiphenyl-o-sulfon* (VI). Aus der Dimethylverb. mittels 66%ig. H_2SO_4 . Krystalle aus Bzn., F. 215,5^o. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2786—95. 24/10. [14/10.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

David Runciman Boyd und Ernest Robert Marle, *Die Geschwindigkeit der Verbindung von Natriumderivaten der Phenole mit Olefinoxyden* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 1788; C. 1910. II. 1462). Zwecks Unters. des Einflusses der Konstitution eines Phenols und eines Olefinoxyds auf die Geschwindigkeit der Additionsrk. wurde eine Lsg. des Phenols in 98%ig. A. mit Natriumäthylat versetzt, so daß die entstehende Lsg. für das Phenol n. und für Na $\frac{1}{20}$ -n. war, u. mit 0,1 bis 0,5 g Äthylen- oder Propylenoxyd 1 Stde. oder länger auf 70,4^o erhitzt; der entstandene Arylglykoläther wird durch Waschen der äth. Lsg. mit KOH vom Phenol getrennt und nach dem Trocknen und Eindampfen der äth. Lsg. gewogen. Da die freien Phenole bei der Versuchstemp. nur sehr langsam addiert werden, geht die B. der Glykolaryläther von den Phenolaten aus, deren Konzentration bei einem großen Überschuß an Phenol konstant bleibt, so daß die Geschwindigkeit nach der monomolekularen Formel berechnet werden kann; bei stärker sauren Phenolen ist die Wrkg. des freien Phenols zwar größer, kann aber doch vernachlässigt werden. Eine größere Bedeutung hat die Addition von A. an das Olefinoxyd, deren Einfluß unter Benutzung der größten prozentischen Ausbeute an Glykolaryläther korrigiert werden kann. Nach dem Einfluß der Änderung der Konzentration des Phenolats auf die Geschwindigkeit verläuft die Rk. wahrscheinlich nach der Gleichung:



Aus den erhaltenen Resultaten, bei denen unter I. die unkorrigierte Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit *Äthylenoxyd*, unter II. mit *Propylenoxyd* steht:

	I.	II.		I.	II.
<i>ψ</i> -Cumenol	0,338	0,125	p-Chlorphenol	0,108	0,042
Thymol	0,311	0,107	o-Chlorphenol	0,104	0,050
m-Dimethylaminophenol	—	0,105	m-Chlorphenol	0,101	0,043
p-Kresol	0,279	0,101	2,4,6-Tribromphenol	0,099	0,065
Carvacrol	0,257	0,101	2,4,6-Trichlorphenol	0,075	0,045
m-Kresol	0,256	0,083	p-Benzolazophenol	0,050	0,023
p-Xylenol	0,244	0,092	m-Oxybenzonitril	0,044	0,0224
Eugenol	0,226	0,080	Salicylonitril	0,033	0,0193
o-Kresol	0,225	0,078	m-Nitrophenol	0,032	0,0152
Phenol	0,205	0,075	p-Oxybenzonitril	0,026	0,0150
α -Naphthol	0,173	0,083	p-Nitrophenol	0,013	0,0075
Guajacol	0,171	0,064	o-Nitrophenol	0,0073	0,0035
β -Naphthol	0,144	0,053			

sieht man, daß positive Substituenten die Rk. fördern, negative hemmen, was auf einen Zusammenhang zwischen der Größe der Ionisation und der Beständigkeit des Phenolanions bei Additionsrkk. hinweist. Eine Regel über den Einfluß der Stellung der Substituenten kann nicht aufgestellt werden, da in den vier vorkommenden Gruppen von o-, m-, p-Derivaten die Reihenfolge jedesmal eine andere ist. Eine sterische Hinderung bei Trichlor- und Tribromphenol ist nicht festzustellen. Die

Geschwindigkeit mit Propylenoxyd ist stets kleiner, als die mit Äthylenoxyd, doch ist die Reihenfolge der Phenole in beiden Fällen nicht genau die gleiche. Gerade einige o-substituierte Phenole zeigen verhältnismäßig größere Reaktionsfähigkeit gegen Propylenoxyd, wo man eigentlich eine erhöhte sterische Hinderung erwarten sollte. Die Resultate von Verss. mit Äthylenoxyd und freien Phenolen befinden sich in qualitativer Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Phenoxyionen addiert werden. Da Benzolazophenol mit Äthylenoxyd dasselbe Prod. liefert, wie sein Na-Derivat, wird es wohl in wss.-alkoh. Lsg. zum größten Teil oder ganz als Oxyverb. und nicht als Chinonhydrazon vorhanden sein. Das Verhalten der Nitrophenole gibt keinen Anlaß zu der Annahme, daß die o- und p-Verbb. andere Konstitutionen haben, als die m-Verb. (vgl. HEWITT, JOHNSON, POPE, Journ. Chem. Soc. London 103. 1626; C. 1913. II. 1744).

Experimentelles. Aus Propylenoxyd entstehen Gemische von je zwei isomeren Propylenglykoläthern, die meistens nicht einzeln isoliert wurden. *p*-Nitrobenzoylglykolphenyläther, $C_{15}H_{13}O_5N$, aus Glykolphenyläther in Pyridin und *p*-Nitrobenzoylchlorid, Nadeln aus A., F. 63°. — Glykol-*o*-tolyläther, $C_9H_7O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp_{19} 141°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{16}H_{15}O_5N$, farblose Tafeln aus A., F. 78,5—79,5°. — Gemisch von isomeren Propylenglykol-*o*-tolyläthern, gelbes Öl; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{17}H_{17}O_5N$, weiße, mkr. Krystalle aus A., F. 78—84°. — Glykol-*m*-tolyläther, farbloses Öl, Kp_{19} 145—147°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{16}H_{15}O_5N$, farblose Tafeln aus A., F. 80,5—81,5°. — Glykol-*p*-tolyläther, $C_9H_{12}O_2$, farblose Prismen aus PAe., F. 44—45°. — Glykol-*p*-xylyläther, $C_{10}H_{14}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 46°. — Glykol- ψ -cumyläther, $C_{11}H_{16}O_2$, Prismen aus PAe., F. 70—71°. — Glykol-3-methyl-6-isopropylphenyläther, $C_{13}H_{18}O_2$, Prismen aus PAe., F. 53—54°. — Der weniger l. *p*-Nitrobenzoylpropylenglykol-3-methyl-6-isopropylphenyläther, $C_{20}H_{23}O_5N$, bildet gelbliche Krystalle aus A., F. 60,5—62°. — Glykol-2-methyl-5-isopropylphenyläther, $C_{13}H_{18}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 51—52°. — Glykol-*o*-methoxyphenyläther, farbloses Öl, Kp_{22} 166—167°, erstarrt langsam; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{16}H_{15}O_5N$, weiße Krystalle aus A., F. 87—88°. — Glykol-2-methoxy-4-allylphenyläther, $C_{12}H_{16}O_3 = CH_2O \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, farblose Nadeln aus Ä. + PAe. in einer Kältemischung, F. 36—37°, all. in Ä., Bzl., A. — Glykol- α -naphthyläther, $C_{12}H_{12}O_2$, farblose Tafeln aus Ä. + PAe., F. 42°. — Von den beiden Propylenglykol- α -naphthyläthern bildet der eine Nadeln aus PAe., F. 64—65°, der andere ist ölig. — Glykol- β -naphthyläther, $C_{12}H_{12}O_2$, fast farbloses Krystallpulver aus Bzl., F. 76°. — Propylenglykol- β -naphthyläther, $C_{13}H_{14}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 80—82°.

Glykol-*o*-chlorphenyläther, farbloses Öl, Kp_{22} 159—161°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{15}H_{13}O_5NCl$, gelbliche Tafeln aus A., F. 81—82°. — Glykol-*m*-chlorphenyläther, farbloses Öl, Kp_{22} 163—164°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{15}H_{12}O_5NCl$, gelbliche Krystalle aus A., F. 104°. — *p*-Nitrobenzoylpropylenglykol-*m*-chlorphenyläther, $C_{16}H_{14}O_5NCl$, Krystalle aus A., F. 98,5—101°. — Glykol-*p*-chlorphenyläther, fast farblose Krystallmasse, F. ca. 28°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{16}H_{12}O_5NCl$, gelbliche Nadeln aus A., F. 90—91°. — Glykol-2,4,6-trichlorphenyläther, $C_6H_2O_2Cl_3$, Nadeln aus PAe., F. 77°. — Glykol-2,4,6-tribromphenyläther, $C_6H_2O_2Br_3$, Nadeln aus A., F. 116°. — Das Gemisch der Propylenglykol-2,4,6-tribromphenyläther, $C_9H_6O_2Br_3$, zerfällt beim Krystallisieren aus verd. A. in 3 Fraktionen, F. 78—79°, 64—65°, 42,5—43,5°, von denen die dritte wohl ein eutektisches Gemisch der beiden anderen ist. — Glykol-*p*-benzolazophenyläther, $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, orange Nadeln aus Bzl., F. 100°. — Propylenglykolbenzolazophenyläther, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, orange Krystalle aus PAe., F. 99—101,5°. — Glykol-*o*-cyanphenyläther, $CN \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp_{19} 203°; *p*-Nitrobenzoylderivat, $C_{15}H_{12}O_5N_2$, fast farblose Prismen aus A., F. 108°. — Glykol-*m*-cyanphenyläther, $C_9H_6O_2N$, farblose, mkr. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 52—53°. — Glykol-*p*-cyanphenyläther, $C_9H_6O_2N$, Nadeln aus Bzl., F. 86°.

— Gemisch der isomeren *Propylenglykol-p-cyanphenyläther*, $C_{10}H_{11}O_2N$, farblose Nadeln, F. 46–67°. — *Glykol-o-nitrophenyläther*, $C_8H_9O_4N$, gelbliche Prismen aus Essigester + PAe., F. 35–36°. — *Glykol-m-nitrophenyläther*, $C_8H_9O_4N$, fast farblose Prismen aus Essigester + PAe., F. 87–88°. — *Glykol-p-nitrophenyläther*, $C_8H_9O_4N$, fast farblose Nadeln aus Essigester + PAe., F. 89–92° nach dem Erweichen bei 84°. — *Propylenglykol-p-nitrophenyläther*, $C_9H_{11}O_4N$, gelbe Krystalle aus PAe., F. 71°. — Saures Oxalat eines *Propylenglykol-m-dimethylaminophenyläthers*, $C_{11}H_{17}O_2N \cdot C_2H_2O_4$, weiße Krystalle aus A., F. 133–134°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2117–39. Aug. Southampton. HARTLEY Univ. College. Chem. Abt.)

FRANZ.

R. F. Weinland und Wilhelm Denzel, *Über Brenzcatechinverbindungen des Aluminiums und des Magnesiums, sowie über eine Pyrogallol-Eisenverbindung.* (Vgl. S. 768.) Aus einer Lsg. von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und K-Acetat erhält man eine Al-Brenzcatechin-K-Verb., die auch Essigsäure enthält. Es handelt sich um eine Doppelverb., und zwar entweder um 2 Mol. Tribrenzcatechin-Aluminiumsäure, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + 2CH_3 \cdot COOH + 9H_2O$, oder von je einem Mol. Tri- und Dibrenzcatechinaluminiumsäure, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_2]K + C_6H_4(OH)_2 + 2CH_3 \cdot COOH + 9H_2O$. Da das Salz aus essigsaurer Lsg. sich ausscheidet, u. in dieser die Tribrenzcatechinaluminiumsäure zum Teil in Dibrenzcatechinaluminiumsäure übergeht, ist die zweite Formel die wahrscheinlichere. Bemerkenswert ist, daß die Alkalimetallatome, welche das Kation dieser komplexen Metallsäure bilden, sich mit Essigsäure zu vereinigen vermögen.

Auch Magnesium ist befähigt, mit Brenzcatechin in alkal. Lsg. komplexe Anionen zu bilden. Aus einer Lsg. von Magnesiumchlorid, Brenzcatechin u. NH_3 in bestimmtem Verhältnis erhält man ein Ammoniumsalz mit komplexem Mg-Brenzcatechinanion. Das Salz repräsentiert das NH_4 -Salz einer Mg-Brenzcatechinsäure, $[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2, 1,5NH_3$. Ein neutrales Salz der S. wurde nicht beobachtet. Das Salz ist, frisch bereitet, farblos, färbt sich aber, wie manche Salze der Al-Brenzcatechinsäuren, an der Luft rasch grün. Brenzcatechin maskiert Mg gegen KOH, aber die so erhaltenen alkal. Lsgg. färben sich an der Luft bald tief dunkelgrün bis schwarz. Zur Maskierung genügen 2 Mol. Brenzcatechin auf 1 Mol. $MgCl_2$; nimmt man weniger, so scheidet sich vorübergehend Mg-Hydroxyd aus. Fügt man zu den mehr als 2 Mol. Brenzcatechin auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthaltenden Lsgg. viel NaOH oder KOH, so entsteht kein Nd. Setzt man dagegen weniger Lauge hinzu, und zwar auf 1 Mol. $MgCl_2$ etwa 0,5–3 Mol. KOH, NaOH oder NH_3 , so beobachtet man die Abscheidung eines farblosen, schweren, sandigen Nd., der das saure Mg-Salz des Brenzcatechins oder vielleicht die dem obigen komplexen NH_4 -Salz zugrunde liegende S. vorstellt: $(C_6H_4O_2H)_2Mg + 2,5H_2O$ oder $[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2 + 2,5H_2O$. — Aus einer wss. Lsg. von Ferriacetat, Pyrogallol und NH_3 erhielten Vf. einen krystallisierten, braunschwarzen Körper, das NH_4 -Salz einer Pyrogallol-ferrisäure, $[Fe_3(C_6H_3O_3)_5]H_8, (NH_3)_6 + 6H_2O$. Über die Konstitution läßt sich vorläufig nichts sagen. Außer diesem violetten Komplex existiert noch ein tieferer, sowie ein blauer, welche beide aus Ferrisalz, Pyrogallol und Alkali je nach deren Mengenverhältnissen entstehen.

Essigsäurehaltiges Aluminium-Brenzcatechin-Kaliumsalz, $[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H + [Al(C_6H_4O_2)_2]K + C_6H_4(OH)_2 + 2CH_3 \cdot COOH + 9H_2O$, aus Al-Acetat, Brenzcatechin u. K-Acetat in W.; halbkugelige Drusen aus langplattigen Kryställchen. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer. Zur Darst. des Al-Acetats setzte man $CH_3 \cdot COONa + 3H_2O$ mit $AlCl_3 + 6H_2O$ in W. um; es krystallisiert ein basisches Al-Acetat aus. — *Ammoniumsalz der Magnesiumbrenzcatechinsäure*, $[Mg(C_6H_4O_2)_2]H_2,$

$1,5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Brenzcatechin und NH_3 in W., weißes, krystallinisches Pulver, u. Mk. ungleich dachförmig begrenzte Tafeln (beim Rühren der Lsg.). Wird die Lsg. nicht erschüttelt, so erhält man kugelige Drusen. Gibt NH_3 ab u. färbt sich grün; l. in W. ohne Abscheidung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$; beim Kochen tritt Trübung ein. Die wss. Lsg. reagiert stark alkal.; sie wird durch Na-Phosphat und NH_3 beim Erwärmen gefällt. — Verwendet man bei der Darst. auf 1 Mol. MgCl_2 nur 4 oder 3 Mol. NH_3 , so entsteht das saure Mg-Salz des Brenzcatechins, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{H}_2)\text{Mg} + 2,5\text{H}_2\text{O}$; farbloses, sandiges Pulver; u. Mk. kugelige Aggregate von Nadelchen; wenig l. in W. — NH_4 -Salz einer violetten Pyrogallolferrisäure, $[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3)_6\text{H}_6, (\text{NH}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus Ferriacetat, Pyrogallol u. NH_3 in W.; u. Mk. rotviolett durchscheinende Blättchen von rhombischem Umriß. Die wss. Lsg. ist rotviolett; sie wird durch NH_3 rot, durch SS. gelbbraun gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2753—59. 24/10. [5/10.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Raphael Meldola und William Francis Hollely, *Chinonammoniumderivate*. Teil IV. *Produkte der erschöpfenden Alkylierung alkylierter Isopikraminsäure*. (Teil III: S. 622.) Bei weiteren Verss. über die Alkylierung von Alkylisopikraminsäuren mit Methyl- oder Äthylsulfat werden fast stets Phenoläther und Chinonammoniumverb. nebeneinander erhalten. Die Phenoläther sind schwache Basen u. werden durch H_2SO_4 hydrolysiert, während die Chinonammoniumverb. stärker basisch und gegen H_2SO_4 beständig sind. Die Beobachtung, daß die gleichzeitige Einw. von Alkylsulfat u. Alkali die B. der Chinonammoniumverb. begünstigt, führte zur Gewinnung einer kleinen Menge 2,6-Dinitro-4-benzylmethyläthylammonium-1-benzochinon, das ein asymm. N-Atom enthält.

Experimentelles. *Diacetylmethyl-p-aminophenol*, aus Methyl-p-aminophenol und Acetanhydrid bei mehrstdg. Stehen in Ggw. von etwas H_2SO_4 , liefert beim Lösen in k. verd. NaOH u. Fällen mit HCl *Acetylmethyl-p-aminophenol*, Schuppen aus W., F. 245°. — *2,6-Dinitro-4-acetylmethylaminophenol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, aus 2,5 g Acetylmethyl-p-aminophenol, in Eg. aufgeschlämmt, u. 3 ccm rauchender HNO_3 in Eg. bei 0° u. 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp., ockerfarbige Schuppen oder Prismen aus verd. A., F. 142—143°; die alkal. Lsg. ist orange. Bei tieferer Temp. entsteht *2-Nitro-4-acetylmethylaminophenol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$, ockerfarbige Warzen aus A., F. 161—162°; liefert beim weiteren Nitrieren das 2,6-Dinitroderivat. — *2-Nitro-4-methylaminophenol*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, aus dem Acetylderivat beim Erhitzen mit H_2SO_4 und wenig W., dunkelrotbraune Schuppen aus A., F. 113—114°; die alkal. Lsg. ist rot. — *2,6-Dinitro-4-methylaminophenol* (Methylisopikraminsäure), $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, aus dem N-Acetylderivat beim Erhitzen mit H_2SO_4 u. wenig W., dunkelpurpurne Nadeln oder Schuppen aus A., F. 153—154°; die Lsg. in NH_3 ist purpurn, die alkal. Lsg. rot. — *2,6-Dinitro-4-methyläthylphenetidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, aus Methylisopikraminsäure bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüss. Äthylsulfat auf 100° und Zers. des Prod. durch wss. Alkali, bernsteingelbe Nadeln aus A., F. 67—68°, sl. in A., schwach basisch; aus der alkal. Mutterlauge scheidet sich langsam *2,6-Dinitro-4-methyldiäthylammonium-1-benzochinon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 : \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, ab, orange Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$, wird oberhalb 250° schwarz, swl. in A., stark basisch. — *2,6-Dinitro-4-methyläthylaminophenol* (Methyläthylisopikraminsäure), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$, aus 2,6-Dinitro-4-methyläthylphenetidin beim Kochen mit H_2SO_4 u. $\frac{1}{4}$ Vol. W. in 1—2 Min., dunkelbraune Schuppen aus A., F. 104—105°, wl. in k. W.; sauer und basisch; das NH_4 -Salz ist wl. in W.

2,6-Dinitro-4-benzyläthyl-p-phenetidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, aus Benzylisopikraminsäure und Äthylsulfat bei 100° in 1 Stde., bernsteingelbe Schuppen aus A., F. 129—130°, schwach basisch; liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 und wenig W. *Benzyläthylisopikraminsäure*, F. 96—97°; eine weitere Alky-

lierung gelang nicht. — Beim Methylieren von Benzylisopikraminsäure mit Methylsulfat und Alkali entsteht als Hauptprod. *2,6-Dinitro-4-benzyl-dimethyl-ammonium-1-benzochinon*, $O : C_6H_3(NO_2)_2 : N(CH_3)_2 \cdot C_7H_7$, zers. sich bei $225-250^\circ$, das bei starkem Erhitzen mit H_2SO_4 in *Dimethylisopikraminsäure*, $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$, übergeht; als Nebenprod. der Methylierung erhält man *2,6-Dinitro-4-benzylmethyl-p-anisidin*, $C_{15}H_{15}O_5N_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, bernsteingelbe Schuppen aus A., F. $75-76^\circ$, ll. in A., das beim Erhitzen mit H_2SO_4 Methylisopikraminsäure liefert. — *2,6-Dinitro-4-dibenzylaminoanisol* (*2,6-Dinitrodibenzyl-p-anisidin*), $C_{21}H_{19}O_5N_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_7H_7)_2$, aus Dibenzylisopikraminsäure (im Gemisch mit der Monobenzylverb. verwendet), bei Einw. von Methylsulfat u. Alkali, braune Tafeln aus A., F. $97-98^\circ$; wird durch h. H_2SO_4 in Monobenzylisopikraminsäure verwandelt. — Macht man die Mutterlauge des aus Benzylmethylisopikraminsäure entstehenden Phenetidinderivats, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, das bei Einw. von H_2SO_4 Benzylmethylisopikraminsäure, $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, liefert, mit NaOH stark alkal., so scheidet sich etwas *2,6-Dinitro-4-benzylmethyl-äthylammonium-1-benzochinon*, $C_{15}H_{17}O_5N_3$, ab, das ein orange Pulver, aus HCl durch NaOH gefällt, zers. sich bei $191-193^\circ$, fast unl. in A., l. in h. W., ist. — Die Phenoläther liefern bei der Reduktion äußerst leicht oxydierbare Diaminbasen, deren Verharzen die Gewinnung von Diazoverbb. verhindert. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2073-85. Aug. City and Guilds of London Inst. Finsbury Technical College.)

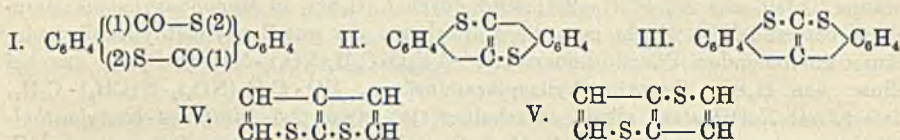
FRANZ.

Oscar Lisle Brady, *Die Isomerie der Oxime*. Teil IV. *Die Konstitution der N-Methyläther der Aldoxime und die Absorptionsspektren der Oxime, ihrer Natriumsalze und Methyläther*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 105. 821; C. 1914. I. 1941.) *p-Nitrobenzanti- und -synaldoxim*, wie auch *Benzanti- und -synaldoxim* zeigen in A. bei größerer Konzentration dieselbe Absorption; in verdünnteren Lsgg. absorbiert die anti-Form stärker als die syn-Form; bei den Na-Salzen, deren Absorption stark zum Rot verschoben ist, ist in verd. Lsgg. die syn-Form die stärker absorbierende. Die *O-Methyläther* haben fast dieselbe Absorption wie die Oxime, während die der *N-Methyläther* weniger stark als bei den Na-Salzen zum Rot verschoben ist. Beim Benzantialdoxim hat der *N-Methyläther* außerdem noch ein tiefes Band, während der *O-Methyläther* nur allgemeine Absorption zeigt. Bei dem bekannten Einfluß konjugierter Doppelbindungen auf die Absorption sprechen diese spektroskopischen Beobachtungen zugunsten der Formel $R \cdot CH : N(CH_3) : O$ für die *N-Methyläther* (vgl. CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, Journ. Chem. Soc. London 99. 451; C. 1911. I. 1413). Ebenso dürften die *O-Methyläther* eine ähnliche Konstitution haben wie die Oxime (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1661; C. 1910. II. 198), deren Absorption zugleich auf cis-trans-Isomerie hinweist. Die Na-Salze der Nitroxime können nicht in der aci-Form existieren, da sonst entweder Dinatriumsalze möglich sein müßten oder bei dem m-Nitroaceto-phenonoxim eine entsprechende Formulierung ausgeschlossen wäre oder endlich die Isomerie der syn- und anti-Form in den Salzen nicht erhalten bleiben könnte. Immerhin ist eine Strukturänderung bei der Salzbildung nicht ausgeschlossen, da die Salze die in zwei stereoisomeren Formen mögliche Formel $R \cdot CH : N : (O) \cdot Na$ haben könnten. Im Original findet man eine kritische Zusammenstellung der Literatur über die Isomerie der Oxime. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2104-16. August. South Kensington. Royal College of Science. The Imperial College of Science and Technol.)

FRANZ.

Richard Anschütz und Engelbert Rhodius, *Über Dithiosalicylid*. Erhitzt man Acetylthiosalicylsäure (Thioaspirin) unter etwa 15-17 mm Druck, so beginnt

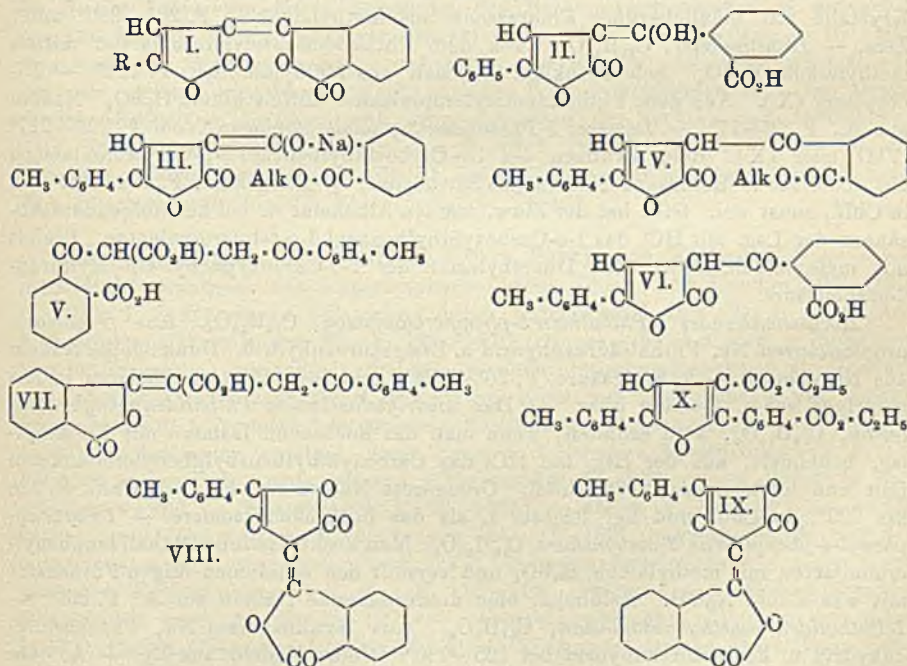
bei 130° die Abspaltung von Essigsäure u. Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Sublimation von unverändertem Thioaspirin. Sobald die Essigsäure und das Anhydrid in ihrer Hauptmenge übergegangen sind, verdickt sich der Kolbeninhalt. Bei etwa 190—200° destilliert ein Öl, das im wesentlichen aus den von MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1133; C. 1909. I. 1573) beschriebenen *Phenyldisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$, dem *Dithiosalicylid* (I.) und einer Verb. $C_{14}H_8S_2$ besteht, in der vielleicht ein *Dibenzothiophthen* (II. oder III.) vorliegt. Bei 230—300° geht unter teilweiser Verkohlungs des Rückstandes das *Thioxanthon* über. Phenyldisulfid, Dithiosalicylid und Dibenzothiophthen (?) trennt man durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eg. und verd. Essigsäure.



Dithiosalicylid (I.). Prismatische Krystalle aus Eg., Blättchen aus verd. Essigsäure; schm. bei sehr langsamem Erhitzen bei etwa 169—170°, bei raschem Erhitzen bei etwa 175°; ll. in Eg. und Chlf., unl. in Sodalsg. und verd. Alkalien. Löst sich in sd. konz. NaOH unter Aufspaltung. Beim Ansäuern dieser Lsg. mit verd. H_2SO_4 scheidet sich Thioasalicylsäure aus, die teilweise zu Dithioasalicylsäure oxydiert wird. Geht beim Erhitzen auf 200—300° größtenteils in Thioxanthon über, dessen B. schon bei 160° allmählich erfolgt und den unscharfen F. des Dithiosalicylids bedingt. — *Dibenzothiophthen*, $C_{14}H_8S_2$. Da für das Thiophthen neben der Formel IV. auch die Formel V. in Betracht zu ziehen ist, so werden der Verb. $C_{14}H_8S_2$, die beiden Formeln II. und III. erteilt. Blättchen aus Eg., F. 216°; gibt mit Isatin u. Schwefelsäure nach einigem Stehen die Indopheninreaktion. Es ist noch zu untersuchen, ob die als Dibenzothiophthen aufgefaßte Verb. mit dem Totallyldisulfid von PAULY (LIEBIGS Ann. 167. 187) identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2733—35. 24/10. [2/10.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Borsche, *Über die Kondensation der γ -Keton säuren mit Phthalsäureanhydrid*. BORSCHÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1108; C. 1904. I. 1750) hat gezeigt, daß beim Erhitzen von γ -Keton säuren, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bzw. ihren Na-Salzen mit Essigsäureanhydrid und aromatischen Aldehyden zu Verbb. vom Typus des Benzalphenylcrotonlactons gelangen kann. Unter denselben Bedingungen verbinden sich die γ -Keton säuren mit Phthalsäureanhydrid zu Doppellactonen von der Formel I. Diese Dilactone, z. B. das aus β -Benzoylpropionsäure u. Phthalsäureanhydrid entstehende Kondensationsprod. (Formel I., $R = C_6H_5$), leiten sich von der Enolform der entsprechenden Benzoylcarbonsäure (II.) ab. Tatsächlich verhalten sich die bei der Aufspaltung des Phthalsäureanhydridkomplexes daraus entstehenden Lactonester gegen $FeCl_3$, gegen ammoniakal. Ag-Lsg. genau wie die früher untersuchten carboxalkylfreien Verbb. Die Aufspaltungsverss. werden an dem aus β -p-Toluypropionsäure und Phthalsäureanhydrid dargestellten 1-Phthaliden-3-p-tolylerotonlacton (Formel I., $R = C_6H_4 \cdot CH_3$) ausgeführt. Bei der Einw. einer äquivalenten Menge verd. Na-Alkoholatlsg. geht dieses Dilacton unter B. der Na-Verb. des 1-o-Carboxyalkylbenzoyl-3-p-tolylerotonlactons (III.) in Lsg. Dieses erste Reaktionsprod. nimmt, anscheinend unter der Einw. geringer Mengen freien Na-Alkoholats, Alkohol auf und geht in die Na-Verb. des Diketondicarbon säure dialkylesters, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot OAlk) : C(O \cdot Na) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OAlk$, über. Der Dicarbon säure ester scheint in freiem Zustande nicht beständig zu sein. Aus den Lsgg. der beiden Na-Verbb. wird durch SS. dasselbe 1-o-Carboxyalkylbenzoyl-3-p-tolylerotonlacton (IV.)

gefällt. Ebenso liefert das aus dem Natriumsalz des Diketondicarbonsäuredialkyl-esters mit wss. NaOH entstehende Na-Salz, $C_{19}H_{14}O_6Na_2$, beim Zerlegen statt der erwarteten Dicarbonsäure, $C_{19}H_{16}O_6$ (V.), eine Lactonsäure, $C_{19}H_{14}O_6$, die als *1-o-Carboxybenzoyl-3-p-tolylcrotonlacton* (VI.) oder weniger wahrscheinlich als das isomere *Phthalid* (VII.) aufzufassen ist. Die Lactonsäure IV., sowie die Lactonsäure VI., bezw. VII. verlieren beim Erwärmen für sich oder in dissoziierenden Mitteln A., bezw. W. Hierbei wird nicht das bei 266° schm. Phthalidentolylcrotonlacton zurück-erhalten, sondern eine bei $226-227^\circ$ schm., stereoisomere Verb. $C_{19}H_{12}O_4$ (VIII. u. IX.). Beide Phthalidenerotonlactone geben beim Erwärmen mit methyl- oder äthylalkoh. H_2SO_4 den *1-o-Carboxyphenyl-4-p-tolylfuran-2-carbonsäurediäthylester* (X.). Die Beziehungen zwischen den einzelnen Aufspaltungsprodd. haben sich nur bei dem Phthaliden-p-tolylcrotonlacton experimentell verfolgen lassen. Das *1-Phthaliden-3-phenylcrotonlacton* (Formel I., $R = CH_3$) liefert bei der Einw. von Na-Alkoholat nur ölige Prodd., das *1-Phthaliden-3-phenylcrotonlacton* (Formel I., $R = C_6H_5$) zwar feste, aber sehr zersetzliche Prodd., das Phthaliden aus δ -Anisallävulinsäure (Formel I., $R = H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot$) wird durch alkoh. Alkalien vollständig verharzt. Die Umwandlung in die Dicarbonsäuren der Furangruppe gelingt auch bei diesen drei Phthalidenlactonen leicht. Bei dem Phthalidenphenylcrotonlacton läßt sich, ähnlich wie bei der p-Tolylverb., ein Stereomeres darstellen.



1-Phthaliden-3-p-tolylcrotonlacton (VIII. oder IX.). Aus β -p-toluypropionsäurem Na, Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol + Essigsäure; F. 266° ; l. in Nitrobenzol u. sd. Eg. sonst unl. — Na-Verb. des α -o-Carboxybenzoyl- β -p-toluypropionsäurediäthylesters, $Na \cdot C_{28}H_{23}O_6$. Aus dem Lacton in A. mittels 1 oder 2 Mol. Natriumäthylatlg. Gelbe Nadeln aus A., F. 250° (Zers.). — *1-o-Carboxyäthylbenzoyl-3-p-tolylcrotonlacton* (IV.). Beim Lösen des eben beschriebenen Na-Salzes in W. und Fällen mit verd. HCl. Gelbe Blättchen aus Aceton, F. $131-132^\circ$; erstarrt bei weiterem Erhitzen zu

einer roten M., die erst gegen 230° wieder flüssig wird, ll. in verd. NaOH u. Soda-lsg., sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln. Geht beim Lösen oder beim Erhitzen über den F. in das Dilacton vom F. 226—227° über. Die Lsg. in NH₃ oder in Aceton reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt mit FeCl₃ in alkoh. Lsg. eine dunkelgrüne Färbung, die schnell verblaßt. — *Benzoylderivat*, CH₃·C₆H₄·C₆H₅·C(=O)·CO·C₆H₅·C₆H₄·CO₂·C₂H₅. Aus dem Ester in Pyridin mittels Benzoylchlorid neben dem bei 226—227° schm. Dilacton. Krystalle aus Aceton + W., F. 154 bis 155°; gibt beim Erwärmen mit A. Benzoesäureäthylester und das bei 226—227° schm. Dilacton. — *1-Carboxymethylbenzoyl-3-p-tolylcrotonlacton*, C₂₀H₁₆O₅. Aus dem bei 266° schm. Dilacton mittels Na-Methylat und Fällen mit HCl. Dunkelgelbe Blättchen aus Methylalkohol oder Aceton, F. 140°. — *Dinatriumsalz der α-o-Carboxybenzoyl-β-p-tolylpropionsäure*, Na₂C₁₉H₁₄O₆ (vgl. Formel V.). Aus dem Na-Salz, Na·C₁₃H₁₀O₆ in W. mittels n. NaOH auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln, verändert sich nicht bis 250°; schm. auf dem Platinblech unter Zers. — *1-o-Carboxybenzoyl-3-p-tolylcrotonlacton* (VI.). Aus dem Dinatriumsalz in W. mittels HCl. Orangerote Nadeln aus Aceton + W., beginnt bei etwa 160° zu sintern, schäumt bei 177—178° auf, wird wieder fest und schm. endgültig oberhalb 220°, sll. in Alkalien u. Alkalicarbonat. — *1-o-Carboxyphenyl-4-p-tolylfurancarbonsäure*, C₁₉H₁₄O₆ (vgl. Formel X.). Aus dem Diäthylester (s. u.) mittels alkoh. KOH. Hellgelbe Krystalle mit bläulichgrüner Fluorescenz aus Methylalkohol, F. 265—266° unter Zers. — *Dimethylester*, C₂₁H₁₆O₆. Aus dem Phthaliden-p-tolylcrotonlacton mittels methylalkoh. H₂SO₄. Schiefwinklige Prismen aus Methylalkohol, F. 103°. — *Diäthylester* (X.). Aus dem Phthalidentolylcrotonlacton mittels alkoh. H₂SO₄. Nadeln aus A., F. 76—77°. — *Isomeres 1-Phthaliden-3-p-tolylcrotonlacton* vom F. 226—227° (VIII. oder IX.). Beim Erhitzen des 1-o-Carboxäthylbenzoyl-3-p-tolylcrotonlactons auf etwa 225°. Rotbraune Nadeln aus Nitrobenzol + Essigsäure, F. 226—227°; zl. in Chlf., sonst unl. Gibt bei der Einw. von Na-Alkoholat u. bei nachfolgendem Ansäuern der Lsg. mit HCl das 1-o-Carboxyäthylbenzoyl-3-p-tolylcrotonlacton. Liefert mit methylalkoh. H₂SO₄ den Dimethylester der 1-o-Carboxyphenyl-4-p-tolylfuran-2-carbonsäure.

Hochschmelzendes 1-Phthaliden-3-phenylcrotonlacton, C₁₈H₁₀O₄. Aus β-benzoylpropionsaurem Na, Phthalsäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid. Dunkelgelbe Nadeln aus Nitrobenzol + k. Essigsäure, F. 263—264°; geht beim Umkrystallisieren in das niedriger schm. Isomere über. — Das *niedrigschmelzende Phthalidenphenylcrotonlacton*, C₁₈H₁₀O₄, wird erhalten, wenn man das hochschm. Isomere mit Na-Äthyl-lsg. behandelt, aus der Lsg. mit HCl das Carboxyäthylbenzoylphenylcrotonlacton fällt und letzteres auf 230° erhitzt. Orangerote Nadeln aus Eg. und Chlf., F. 228 bis 229°; in Chlf. und Eg. leichter l. als das hochschm. Isomere. — *1-Carboxyphenyl-4-phenylfuran-2-carbonsäure*, C₁₈H₁₂O₆. Man kocht das rohe Phthalidenphenylcrotonlacton mit methylalkoh. H₂SO₄ und verseift den erhaltenen öligen Furanester mit wss.-alkoh. NaOH. Gelbliche, blau fluoreszierende Nadeln aus A., F. 263°. — *1-Phthaliden-3-methylcrotonlacton*, C₁₃H₈O₄. Aus lävulinsaurem Na, Phthalsäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid bei 125—130°. Gelbe Nadeln aus Eg. + A. oder Chlf. + A., F. 225—226°; ll. in w. Eg. u. w. Chlf., fast unl. in A., Ä. — *1-o-Carboxyphenyl-4-methylfuran-2-carbonsäure*, C₁₈H₁₀O₆. Man behandelt das Phthaliden mit methylalkoh. H₂SO₄ und verseift den hierbei erhaltenen Methylester der Furan-verb. Blättchen aus verd. A. F. 238—240°. — *1-Phthaliden-3-p-methoxystyrylcrotonlacton*, C₂₁H₁₄O₆. Aus δ-anisallävulinsaurem Na, Phthalsäureanhydrid und Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Dunkelrote Blätter aus Nitrobenzol u. Essigsäure, F. 255°; scheint bei weiterem Erhitzen zum Teil unzers. zu sublimieren; kaum l. in A., Chlf., etwas löslicher in Essigsäure oder Essigester. — *1-o-Carboxyphenyl-4-p-methoxystyrylfuran-2-carbonsäure*, C₂₁H₁₆O₆. Aus dem Dimethylester (s. u.) durch

Verseifen. Gelbe, grünlich fluoreszierende Krystalle aus Eg., F. 268—269°, unl. oder fast unl. in A., Chlf., Essigester. — *Dimethylester*, $C_{13}H_{20}O_6$. Aus dem Phthaliden mittels methylalkoh. H_2SO_4 . Mattgelbe, schwach grünlich fluoreszierende Nadeln aus Methylalkohol, F. 112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2708—22. 24/10. [2/10.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Stobbe, *Polymerisationen und Depolymerisationen in Lösungen*. Styrol und Metastyrol (nach Verss. von Fritz Reuß und Alfred Lippolt). Eine 8,58%ig. Lsg. von Styrol in Bzl. wurde in Glasröhren zur Hälfte im Dunkeln aufbewahrt, zur Hälfte 2 Monate mit Sonnenlicht bestrahlt. Erstere Lsg. blieb unverändert, letztere zeigte ein Ansteigen von $n_D^{20} = 1,49957$ auf 1,50048. Wurde der Vers. mit Metastyrol angestellt, so blieb auch hier die unbelichtete Lsg. unverändert, bei der belichteten sank n_D^{20} von 1,49888 auf 1,49842. Ähnlich verliefen die Verss. mit 5%ig. benzolischen Lsgg. in Uviolröhren. — Das Steigen der Werte der belichteten Styrollsgg. deutet auf Metastyrolbildung, während umgekehrt in den Metastyrollsgg. Styrol gebildet wird. Dies konnte experimentell festgestellt werden. Demnach streben die beiden Lsgg. einem Gleichgewicht Monomeres \rightleftharpoons Polymeres zu. — *Stilben* und *Distilben* (nach Verss. von Fritz Dünnhaupt). Schon bei dreitägiger Belichtung der benzolischen Stilbenlag. gibt sich die B. des Polymeren durch Erhöhung des Brechungsindex zu erkennen; dagegen konnte nach dreitägiger Belichtung der Lsg. von Distilben in Bzl. eine Abnahme des Exponenten nicht wahrgenommen werden. Distilben wird also in Bzl. nur langsam oder zu einem sehr geringen Betrage depolymerisiert. Das Gleichgewicht Stilben \rightleftharpoons Distilben muß sehr zugunsten der rechten Seite verschoben sein. In anderen Lösungsmitteln (A., Ä, Chlf., Pyridin) zeigte Stilben bei der Belichtung keine Veränderung. Die Rk. ist also sehr vom Lösungsmittel abhängig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2701—3. 24/10. [2/10.]) JOST.

Reginald Furness und **William Henry Perkin jun.**, *d- und d,l-Epicampher*. Analog der Synthese des l-Epicamphers (Journ. Chem. Soc. London 103. 2182; C. 1914. I. 2182) wurde l-Campher durch Natriumamid und CO_2 in l-Campher-carbonsäure, Krystalle aus W., F. 125—127°, $[\alpha]_D = -57,4^\circ$ (0,8598 g in 20 ccm Lsg. in Essigester), verwandelt, die bei der elektrolytischen Reduktion ein Gemisch von l-Borneolcarbonsäuren liefert, woraus bei Einw. von Acetylchlorid und darauf folgender Dest. l-Bornylen-3-carbonsäure, Krystalle aus Aceton, F. 110—112°, $[\alpha]_D = -144^\circ$ in Essigester, entsteht, deren Ester in l-Bornylen-3-hydroxamsäure, F. 135 bis 136°, verwandelt wurde, woraus d-Epicampher, F. 182°, $[\alpha]_D = +58,4^\circ$ in Bzl., erhalten wurde. — Semicarbazon, F. 237—238°. — Oxim, F. 103°, $[\alpha]_D = -98,9^\circ$ in Bzl. — d,l-Epicampher, Krystalle aus PAe., F. 180° (unkorr.), wurde aus den Komponenten in Methylalkohol und aus d,l-Bornylen-3-carbonsäure, aus den Komponenten, Krystalle aus verd. Eg., F. 110—112°, erhalten. — d,l-Epicampheroxim, Nadeln aus verd. A., F. 98—100°. — Brom-d,l-epicampher, Warzen aus PAe., F. 135°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2024—27. August. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

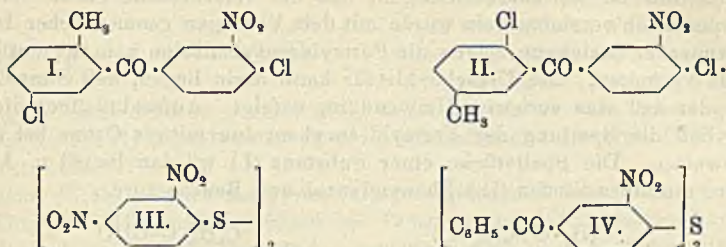
A. Holt, *Neuere Arbeiten auf dem Kautschukgebiete*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die neueren Verff. zur Darst. des Isoprens und zur Überführung des letzteren in künstlichen Kautschuk, sowie über die Eigenschaften desselben und die wirtschaftliche Bedeutung der Fabrikation des künstlichen Kautschuks. (Pharm. Zentralhalle 55. 877—81. 8/10.) DÜSTERBEHN.

William Augustus Caspari, *Osmotische Eigenschaften und physikalische Konstitution von Kautschuklösungen*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1041; C. 1914.

I. 1194.) Direkte Messungen des *osmotischen Druckes von Kautschuklsgg.* in Bzl. oder PAe., die durch eine mittels vulkanisierten Kautschuks halbdurchlässig gemachte Tonzelle von den reinen Lösungsmitteln getrennt sind, ergeben, daß der osmotische Druck viel schneller als die Konzentration wächst und sich ähnlich der *Viscosität* der Lsgg. ändert. Kautschuk gleichen Alters hat in Bzl. und PAe. ungefähr denselben osmotischen Druck. Befinden sich zwei Lsgg. zu beiden Seiten der Membran, so zeigt die zähere auch den größeren osmotischen Druck. Würde man diese Erscheinungen nur durch eine Änderung der mittleren Molekulargröße erklären wollen, so würde man gerade zu dem Gegenteil dessen kommen, was sonst über den Zusammenhang von Konzentration, Assoziation und Viscosität gilt. Eine bessere Erklärung liegt in der kolloiden Natur des Kautschuks und der zweiphasigen Konstitution seiner Lsgg. Führt man die Zähigkeit der Kautschuklsgg. auf die Existenz eines Gels zurück, dessen relative Menge mit der Konzentration auf Kosten des Sols wächst, so würde die Viscosität schneller als die Konzentration zunehmen. Bei einer bestimmten Konzentration besteht ein metastabiles Gleichgewicht, in welchem die Schwellung des Gels dem wahren osmotischen Druck des Sols entgegenwirkt; beim Altern verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Sols. Wäre das Gel osmotisch unwirksam, so müßte bei wachsender Gesamtkonzentration das Sol konzentrierter werden als das Gel und bei abnehmender Viscosität das Sol verdünnter werden. Wenn aber das mit der Membran in Berührung befindliche Gel einen Schwellungsdruck ausübt, so wäre der abgelesene Druck eine Summe. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann zurzeit nicht getroffen werden. In sehr verd. Lsgg., die als fast gelfrei angesehen werden können, konvergiert das *Mol.-Gew. des Kautschuks* gegen 100000, wobei man aber die große Unsicherheit der Messungen nicht vergessen darf. Das *Mol.-Gew. des Guttapercha* nähert sich unter gleichen Bedingungen dem Wert 40000. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2139—50. August. London. Univ. College.) FRANZ.

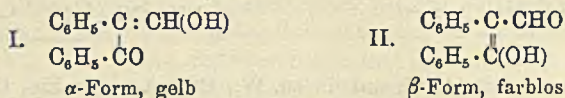
D. Maron und Charles Fox, *Über den Einfluß der CO-Gruppe auf die Beweglichkeit der Chloratome im 4-Chlor-3-nitrobenzophenon, bzw. 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon.* Um festzustellen, ob das Chlor im p-Chlor-m-nitrobenzophenon eine ähnliche Beweglichkeit, wie im o,p-Dinitrochlorbenzol, besitzt, haben die Vff. nach dem Vorgange von ULLMANN u. MALLET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1694; C. 98. II. 348) durch aufeinander folgende Einw. von PCl_5 u. AlCl_3 auf 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure und Bzl., bzw. Chlorbenzol oder m-Xylol die entsprechenden Chlor-, Dichlor- und Dimethylbenzophenone dargestellt und ihr Verhalten gegen NH_3 und Amine geprüft. Es hat sich ergeben, daß das zu NO_2 in o- und zu CO in p-Stellung befindliche Chloratom sehr beweglich ist, einerlei ob die beeinflussende Benzoylgruppe substituiert ist oder nicht. In symmetrisch gebauten Benzophenonen, wie in dem durch Nitrierung des 4,4'-Dichlor-3-nitrobenzophenons entstehenden 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon ist der Einfluß der CO-Gruppe auf beide substituierten Benzolreste gleichmäßig verteilt. In dieser Verb. werden beide Chloratome durch Amine ersetzt. Dagegen wird bei der Einw. von K-Xanthogenat auf 4,4'-Dichlor-3-nitrobenzophenon unerwarteter Weise nur ein Chloratom ersetzt, indem das Dichlorbenzoyldinitrodiphenylsulfid, $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)]_2\text{S}$, entsteht. Im Vergleich hiermit zeigen Dinitrochlorbenzol, p-Chlor-o-nitrobenzoesäure und 4-Chlor-3-nitrobenzophenon in ihrem Verhalten gegen xanthogensaures Kalium einen wesentlichen Unterschied in den Endreaktionen. Während aus Dinitrochlorbenzol ein Tetranitrodiphenylsulfid (III.) entsteht, und die Chlornitrobenzoesäure unverändert bleibt, gibt das Chlornitrobenzophenon das Dibenzoyldinitrodiphenylsulfid (IV.).
 3-Nitro-4-chlorbenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$. Man erwärmt 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure in Bzl. mit PCl_5 auf dem Wasserbade und gibt nach Beendigung

der HCl-Entw. AlCl_3 hinzu. Nadeln aus A., F. 105°; unl. in W., l. in A., Eg., Lg. — *3-Amino-4-chlorbenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Aus dem Nitrochlorbenzophenon mittels Fe u. Essigsäure. Nadeln aus A., F. 94°; wl. in A. — *Acetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl}$. Nadeln aus Lg., F. 79—81°. — *4-Amino-3-nitrobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}_2$ (SCHÖPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3774; C. 92. I. 155). Aus dem Chlornitrobenzophenon und alkoh. NH_3 in Ggw. von Na-Acetat im Rohr bei 124—128°.

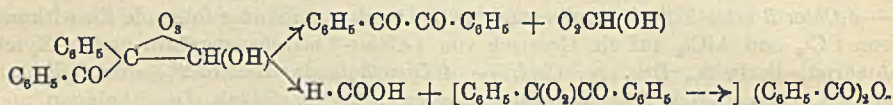


Gelbe Nadeln aus A., F. 140,5°; unl. in sd. W., CS_2 , Ä., l. in Eg., Chlf., wl. in A., Bzl., l. in konz. HCl. — *Benzoylverb.* $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Beim Erhitzen des Nitroaminobenzophenons mit Benzoesäure zum Sieden. Blättchen aus Aceton, F. 154—155°; wl. in Lg., A., ll. in Bzl., unl. in W. — *Acetylverb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$. Schwachgelbe Nadeln aus A., wl. in A., Ä., l. in Bzl. — *4-Phenylamino-3-nitrobenzophenon* (SCHÖPFF, l. c.). Aus 4-Chlor-3-nitrobenzophenon und Anilin auf dem Wasserbade. F. 157°. — *4-Dimethylamino-3-nitrobenzophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitrobenzophenon mit 33%ig. alkoh. Dimethylamin u. Na-Acetat im Rohr auf 110—170°. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 116°; wl. in Lg., l. in A., konz. HCl. — *4-Chlor-3-nitro-2',4'-dimethylbenzophenon*. Durch aufeinander folgende Einwirkung von PCl_5 und AlCl_3 auf ein Gemisch von 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure und m-Xylol. Amorph, ll. in A., Bzl., Ä., Chlf. — *4-Dimethylamino-3-nitro-2',4'-dimethylbenzophenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus der Nitrochlorverb., 33%ig. alkoh. Dimethylamin und Na-Acetat im Rohr bei 100°. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 103—104°. — *3-Nitrodichlormethylbenzophenon*, (I. oder II.). Bei der aufeinander folgenden Einw. von PCl_5 und AlCl_3 auf 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure und p-Chlortoluol. Krystalle aus A., F. 113—118°. Ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Isomeren. — *3-Nitro-4,4'-dichlorbenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}_2$. Aus 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure und Chlorbenzol mittels PCl_5 und AlCl_3 . Fast farblose Nadeln aus CS_2 , F. 88—89°; wl. in Lg., l. in Ä., Chlf., sl. in Bzl. — *3,3'-Dinitro-4,4'-dichlorbenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ (SCHÖPFF, l. c.). Aus 3-Nitro-4,4'-dichlorbenzophenon mittels rauchender HNO_3 (D. 1,52). Schwachgelbe Nadeln aus A., F. 132—133°. — *4,4'-Diamino-3,3'-dinitrobenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus dem Dinitrodichlorbenzophenon, alkoh. NH_3 und Na-Acetat im Rohr bei 122—127°. Rote Nadeln aus Pyridin, F. 287—289°, l. in Pyridin, sonst unl., swl. in konz. HCl. — *Diacetylverb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4$. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 219—221°; swl. in A., l. in Bzl. — *Tetranitrodiphenylsulfid* (III.) (WOHLFAHRT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 55; C. 1903. I. 507). Aus 2,4-Dinitrochlorbenzol, xanthogensaurem K- u. Na-Acetat in sd. alkoh. Lsg. Krystalle aus Nitrobenzol; explodiert bei 180°. — *Dibenzoyldinitrodiphenylsulfid* (IV.). Aus 3-Nitro-4-chlorbenzophenon, xanthogensaurem K- und Na-Acetat in sd. A. Krystalle aus Bzl. und CS_2 , F. 174—175°; unl. in A., SS., verd. Alkalien; wl. in Eg., CS_2 , Bzl. — *Dichlorbenzoyldinitrodiphenylsulfid*, $[\text{p-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)]_2\text{S}$. Aus 3-Nitro-4,4'-dichlorbenzophenon, xanthogensaurem K- u. Na-Acetat in sd. A. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 205—206°; unl. in A., wl. in Eg., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2774—83. 24/10. [22/7.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Johannes Scheiber und Georg Hopfer, *Über das Verhalten der desmotropen Formyldeoxybenzoinen gegen Ozon.* (Über Konstitutionsbestimmung von Enolen. III.) Nach WISLICENUS, RUTHING (LIEBIGS Ann. 379. 229; C. 1911. I. 1132) tritt das Formyldeoxybenzoin in zwei ineinander umwandelbaren desmotropen Formen auf. Beide sind Enole. Da die α -Form (F. ca. 70–80°) gelb, die β -Form (F. 112 bis 113°) aber farblos ist, wurde die α -Form nach (I.), die β -Form nach (II.) formuliert. Immerhin ist zu berücksichtigen, daß die verschiedene Farbe der beiden Desmotropen auch vereinbar sein würde mit dem Vorliegen geometrischer Isomerie. — In chemischer Beziehung zeigen die Formyldeoxybenzoinen kein wesentlich verschiedenes Verhalten. Die Ursache hierfür kann darin liegen, daß Stereoisomerie vorliegt, oder daß eine vorherige Umwandlung erfolgt. Aufschluß über diese Verhältnisse ließ die Spaltung der Formyldeoxybenzoinen mittels Ozons bei niedriger Temp. erwarten. Die Spaltstücke einer Substanz (I.) würden Benzil u. Ameisensäure sein, die eines Stoffes (II.) Phenylglyoxal und Benzoesäure.



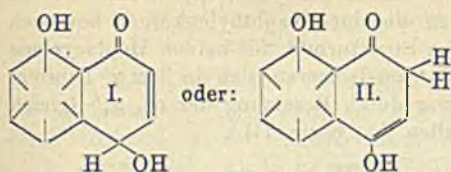
Es hat sich nun gezeigt, daß die Formyldeoxybenzoinen glatt mit Ozon reagieren. Die erhaltenen Spaltprodd. waren in jedem Falle gleich, nämlich Benzil u. Ameisensäure; nebenher fand sich zwar ein wenig Benzoesäure, aber kein Phenylglyoxal. Das Auftreten von Benzoesäure erklärt sich zwanglos durch Spaltung des gebildeten Ozonids infolge Überoxygenation. Je nach der Richtung, in welcher dieser Zerfall erfolgt, sind hierbei Benzil neben Perameisensäure, bezw. Benzoesäureanhydrid neben Ameisensäure zu erwarten:



Perameisensäure zerfällt leicht in CO_2 und W.; tatsächlich ist bei der Rk. reichliche CO_2 -Entw. zu beobachten. Hiernach sind beide Formyldeoxybenzoinen gemäß (I.) gebaut. — Vff. beschreiben die Ausführung der Verss. Bei der Enoltitration der Formyldeoxybenzoinen nach der indirekten Methode von K. H. MEYER ergab sich für die α -Form ein Gehalt von 100,8–101,2% Enol, für die β -Form ein solcher von 94,8–95,4%. Temp. –15°; Lösungsmittel für die α -Form absol. A., für die β -Form Chlf. u. A. — Die Einw. von Ozon auf α -Formyldeoxybenzoin geschah in CCl_4 bei –20°; als Einw.-Prodd. konnten Ameisensäure, Benzil und Benzoesäure nachgewiesen werden. Die gleichen Prodd. liefert β -Formyldeoxybenzoin, das nur von Ozon etwas langsamer angegriffen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2704–8. 24/10. [30/9.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)
 JOST.

Richard Willstätter und S. Wheeler, *Über die Isomerie der Hydrojuglone.* (Zum Teil mitbearbeitet von J. Parnas.) Nach MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2411; 18. 463. 2567) beruht das Verhältnis zwischen α - und β -Hydrojuglon auf Ortsisomerie; eine der p-ständigen OH-Gruppen der α -Verb. soll ihre Stellung innerhalb des disubstituierten Benzolkerns ändern. Diese Erklärung scheint mit der leichten Umwandlung der Isomeren ineinander in Widerspruch zu stehen. Schon beim Schmelzen verwandelt sich die α - in die β -Verb., und aus dieser wird beim Lösen in Alkali unter Luftabschluß die α -Verb. zurückgebildet. Hiernach dürfte Ketoenolisomerie vorliegen. α -Hydrojuglon ist ein wahres Trioxynaphthalin-(1,4,8),

β -Hydrojuglon ist eine Ketoform desselben in der eine der beiden p-ständigen OH-Gruppen Umlagerung in Carbonyl erfahren hat (I. oder II.). Gestützt wird



diese Anschauung dadurch, daß sich aus dem β -Prod. Semicarbazone und ein Oxim bereiten ließen. Beide Isomere liefern das gleiche Triacetyl- u. Tribenzoylderivat. Vorläufig ist nicht gut zu erklären, daß die Acylverb. bei der Einw. von starker H_2SO_4 β -Hydrojuglon liefern, während α -

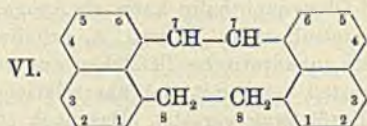
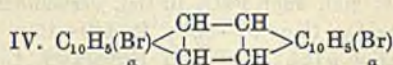
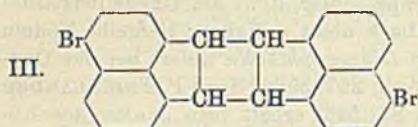
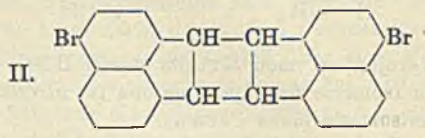
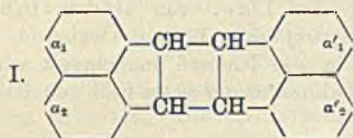
Hydrojuglon nach MYLIUS durch H_2SO_4 nicht in das Isomere umgelagert wird. Die Isomerie der Hydrojuglone ist in der Naphthalinreihe der erste Fall von Ketoenolisomerie eines Phenols.

Juglon, $C_{10}H_6O_3$, wird am vorteilhaftesten gewonnen aus 1,5-Dioxy-naphthalin durch Einw. von Chromsäuregemisch bei Temp. unter 10° . Als Oxydationsmittel läßt sich auch PbO_2 in Bzl. verwenden (praktisch nicht geeignet); tiefgelbe Nadeln aus Lg. (Kp. $70-80^\circ$); F. $149-150^\circ$. — 1,8-Dioxy-naphthalin liefert bei der Oxydation nicht Juglon (H. ERDMANN, LIEBIGS Ann. 247. 358). Nach P. FRIEDLÄNDER und S. SILBERSTERN (Monatshefte f. Chemie 23. 513) erhält man Juglon aus 1,8-Aminonaphthol durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure, Reduktion u. Oxydation; auch 1,8-Dioxy-naphthalin kann als Ausgangsmaterial dienen. Der aus diesem und Diazobenzolsulfosäure in verd. A. erhaltene Monoazofarbstoff, $C_{18}H_{12}O_6N_2S$, bildet granatrote, quadratische Tafelchen aus verd. A., beträchtlich l. in W., swl. in A. Der Farbstoff wird mit viel überschüssiger H_2SO_4 angerührt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt. Das noch stark saure Filtrat gibt, unter Kühlung mit überschüssigem $FeCl_3$ versetzt, eine Krystallisation von Juglon; doch war das Prod. selten sofort rein. α -Hydrojuglon, $C_{10}H_8Cl_2$, aus unreifen Walnüssen isoliert, durch Reduktion von Juglon oder durch Umlagerung aus der α -Verb. gewonnen, zeigt F. 148° (MYLIUS: $168-170^\circ$). Entgegen der Literaturangabe wird Juglon von SO_2 nicht reduziert; am zweckmäßigsten geschieht die Reduktion mit Zink u. H_2SO_4 ; Krystalle aus W. Erhitzt man die α -Verb. im evakuierten Gefäß in einem Bad von $140-170^\circ$, so liefert die Schmelze β -Hydrojuglon in 70% Ausbeute; man zieht mit CCl_4 aus, das die α -Verb. ungelöst läßt; sechsseitige Tafeln aus A. oder PAe.; F. $96-97^\circ$. Wird durch Auflösen in verd. NaOH und Ansäuern in die α -Verb. übergeführt. — Semicarbazone des β -Hydrojuglons, $C_{10}H_8O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus Semicarbazid und β -Verb. in w. A.; büschelförmig gruppierte Nadeln und gerade abgeschnittene Prismen von schwach gelblicher Farbe aus viel sd. Bzl.; schm. bei $197-198^\circ$ unter Zers.; ll. in h. Eg.; wl. in A. und Bzl.; unl. in Ä. und Lg. — Phenylsemicarbazid, $C_{10}H_8O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus β -Hydrojuglon und Phenylsemicarbazid in absol. A.; lange, dünne Nadeln aus viel sd. Aceton (1 g in 350 ccm) oder aus Xylol; verkohlt, ohne zu schm., bei 243° ; unl. in Ä.; wl. in w. A., Bzl. Zerfällt beim Kochen mit H_2SO_4 in seine Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2796—2801. 24/10. [1/10.] Zürich. Lab. d. Univ. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

JUST.

K. Dziewoński und C. Paschalski, Zur Kenntnis der Heptacyclene. Über Biacenaphthyl (Dinaphthylenbutan), einen neuen Kohlenwasserstoff. Auf die beiden, durch photochemische Umwandlung aus Acenaphthylen erhaltenen Heptacyclene (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1986; C. 1913. II. 437) wirkt Brom substituierend, und zwar gelingt es bei Anwendung von 2 Mol. Brom, jeden der beiden KW-stoffe in zwei verschiedene Dibromsubstitutionsprodd. umzuwandeln. So wurden 4 isomere Dibromide der Formel $C_{24}H_{14}Br_2$ erhalten; die niedriger schm. Derivate der ein-

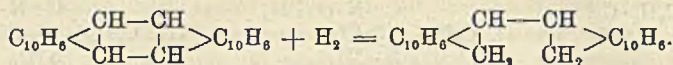
zelen Heptacyclene zeichnen sich aus durch die Fähigkeit, mit Pikrinsäure rot, bzw. orange krystallisierende Verbb. zu bilden. Alle 4 Dibromide lassen sich durch Chromsäure quantitativ zu α -Bromnaphthalsäureanhydrid oxydieren, wodurch die α, α' -Stellung der Bromsubstitution in den einzelnen Naphthylenkernen bewiesen wurde. — Betrachtet man das gemeinsame Strukturbild der beiden Heptacyclene (I.), so ist ersichtlich, daß von jedem *cis-trans*-Isomeren sich je 2 α, α' -Dibromsubstitutionsprodd. ableiten lassen, und zwar durch Besetzung der α_1, α_1' - (gleich α_2, α_2' -), bzw. α_1, α_1' - (gleich α_2, α_1' -) Stellen (II., bzw. III.).



α, α' -Dibromderivate des α -Heptacyclens, $C_{24}H_{14}Br_2$ (IV.). Durch Erwärmen von α -Heptacyclen (F. 306°) mit Brom in Chlf. Die beiden entstehenden Dibromide lassen sich auf Grund ihrer Löslichkeit trennen. Dibromid vom F. 304°; feine, seidenglänzende Nadeln aus sd. Nitrobenzol; F. 303—304°; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Dibromid vom F. 274—275°, mkr. Nadelchen aus Bzl.; ll. in den meisten organischen Mitteln, besonders in Bzl., Chlf. Unterscheidet sich von seinem Isomeren durch die Bildung einer *Pikrinsäureverb.*, $C_{24}H_{14}Br_2$, $2C_6H_5(NO_2)_3OH$; aus 1 Mol. Bromid und 2 Mol. S. in Bzl.; orangefelbe, kleine Nadeln; F. 218°. — α, α' -Dibromderivate des β -Heptacyclens, $C_{24}H_{14}Br$, durch Erhitzen von β -Heptacyclen u. Br in Chlf. Dibromid vom F. 267°, dicke Säulen oder Prismen aus sd. Bzl.; swl. in A., Ä., Eg.; zll. in sd. Bzl., Toluol. — Dibromid vom F. 212°, aus dem Filtrate des vorigen durch Reinigung über die *Pikrinsäureverb.*; Tafelchen aus sd. Eg.; verhältnismäßig sl. in organischen Mitteln. — *Pikrat*, $C_{24}H_{14}Br_2$, $C_6H_5(NH_2)_3OH$. Das β -Heptacyclendibromid verbindet sich im Gegensatz zum α -Dibromid nur mit 1 Mol. *Pikrinsäure*; rote Prismen; F. 180°. — α -*Bromnaphthalsäureanhydrid*, $C_{12}H_8O_3Br$ (V.), beim Oxydieren aller vier Dibromide mit Na-Dichromat in sd. Eg.; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 210°. — α -*Bromnaphthalsäureimid*, $C_{10}H_8Br(CO)_2NH$, aus dem Anhydrid durch Einw. von NH_3 in der Hitze; hellgelbe Nadeln; F. 294°.

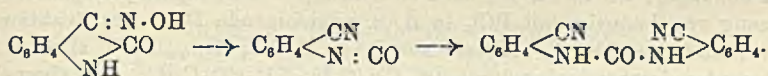
Bei der Einw. von konz. HNO_3 erleidet das α -Heptacyclen fast keine Änderung, das niedriger schm. β -Prod. wird dagegen glatt in zwei isomere Dinitroverb. umgewandelt. — *Dinitro- β -heptacyclene*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_2$, aus β -Heptacyclen und konz. HNO_3 (1,42) in sd. Eg. Aus Toluol krystallisieren gleichzeitig beide Isomeren, die sich durch Auswahl trennen lassen; feine, lange Nadeln, F. 306°, u. kleine Würfel, F. 282°. — Die Reduktion der Heptacyclene gelingt beim Erhitzen unter Druck mit HJ und rotem P. Die Reduktion des α -Heptacyclens zum Biacenaphthyl erfolgt

träger (bei 220–230°) als die des β -Heptacyclens (bei 185–190°). Es werden 2 Atome H angelagert:

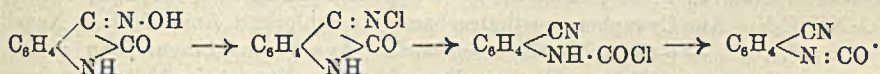


Dem KW-stoff kommt die Formel eines 7,7-Biacenaphthyls, d. h. eines *n*-Dinaphthylenbutans, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (V.), zu. Die Reinigung geschieht über das Pikrat, das durch NH_3 zers. wird; glänzende Blätter oder sechseckige Tafeln aus sd. A.; F. 120°; zll. in sd. A., Bzl.; wl. in k. konz. H_2SO_4 . Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Naphthalsäureanhydrid. — *Pikrat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, aus den Komponenten in h. Lsg.; goldgelbe Nadeln; F. 222–223°; wl.; beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2680–86. 24/10. [21/9.] Krakau. II. Univ. Lab. f. org. Chem.) JOST.

W. Borsche und W. Sander, *Untersuchungen über Isatin und seine Derivate*. II.: *Isatoxim* \rightarrow *o*-Cyanphenylisocyanat und verwandte Reaktionen. (I. Mitteilung s.: BORSCHÉ, JACOBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 354; C. 1914. I. 890.) BORSCHÉ und JACOBS versuchten, das Isatoxim durch BECKMANNSCHE Umlagerung mit PCl_5 zu einem anderen heterocyclischen Ringsystem, einem Chinoxalin oder Chinazolin, zu isomerisieren. Dabei tritt aber statt der erwarteten Atomverschiebung eine Ringsprengung ein. Bringt man nämlich das Reaktionsprod. aus Isatoxim u. PCl_5 mit W. zusammen, so erhält man den 2,2'-Dicyandiphenylharnstoff, der aus dem zunächst sich bildenden *o*-Cyanphenylisocyanat entstehen dürfte:

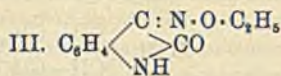
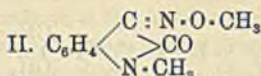
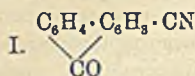


Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß das aus Isatoxim und PCl_5 erhaltene Reaktionsprod. bei der Dest. unter vermindertem Druck neben POCl_3 und HCl tatsächlich das *o*-Cyanphenylisocyanat liefert. Letztere Verb. entsteht unter diesen Umständen jedenfalls durch Abspaltung von HCl aus *o*-Cyanphenylcarbaminsäurechlorid, das sich seinerseits aus Isatoxim und PCl_5 durch BECKMANNSCHE Umlagerung zweiter Art des Isatinchlorimids gebildet haben muß:



Während sich bei dem Isatin selbst das primäre Reaktionsprod. nicht isolieren läßt, gelingt dies bei seinem N-Methylderivat. N-Methylisatin gibt bei der Dest. mit PCl_5 reichlich *N*-Methyl-*o*-cyanphenylcarbaminsäurechlorid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{COCl}$. Thionaphthenchinonmonoxim, Phenanthrenchinonmonoxim, α -Nitroso- β -naphthol u. β -Nitroso- α -naphthol werden durch PCl_5 in der gleichen Weise wie Isatoxim umgelagert. Die Umlagerungsprodd. finden sich aber nur bei den beiden letzteren unzers. im Destillat, nämlich *o*-Cyanzimtsäurechlorid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COCl}$, beim α -Nitroso- β -naphthol, u. ω -Cyanstyrol-*o*-carbonsäurechlorid, $\text{COCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$, beim β -Nitroso- α -naphthol. Thionaphthenchinonmonoxim gibt statt des erwarteten Chlorkohlenthioisäure-*o*-cyanphenylesters, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{COCl}$, eine Verb., die aus diesem durch Kohlenoxydabspaltung entstanden zu sein und zu den von ZINCKE beschriebenen Arylschwefelchloriden zu gehören scheint, das *o*-Cyanphenylschwefelchlorid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$. Das aus Phenanthrenchinonmonoxim entstehende *o*-Cyanphenyl-*o*-carbonsäurechlorid, $\text{COCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$, spaltet, jedenfalls unter der katalytischen Einw. der gleichzeitig anwesenden Phosphorverb., schon im Ent-

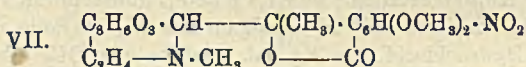
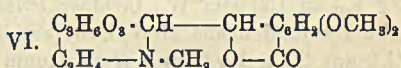
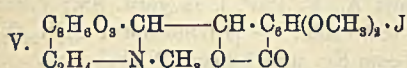
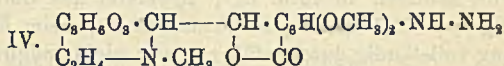
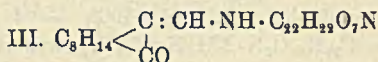
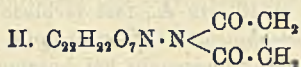
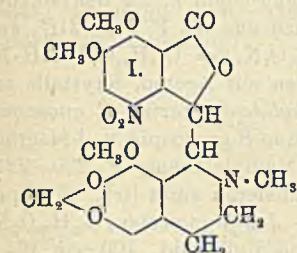
stehen HCl ab und geht in das von GRAEBE und SCHESTAKOW (LIEBIGS Ann. 284. 314; C. 95. I. 1140) beschriebene 4-Cyanfluorenon (I.) über.



Isatoxim. Beim Kochen von 15 g Isatin mit 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, 16 g krystallisiertem Na-Acetat und 250 g W. Krystalle aus 50%ig. A., F. 216 bis 217° (Zers.). Eine aus Diacetylisatoxim regenerierte Probe schmolz bei 221 bis 222°, während in der Literatur bisher der F. immer zu ca. 200° angegeben wird (vgl. KOHN, OSTERSETZER, Monatshefte f. Chemie 34. 1741; C. 1914. I. 675). — *Diacetylisatoxim*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$. Beim Kochen von Isatoxim mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 175°; wird beim Kochen mit A. zersetzt, liefert beim Erwärmen mit 5%ig. H_2SO_4 oder NaOH das Isatoxim zurück. — *N-Methylisatoxim*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Isatoxim mittels Dimethylsulfat und NaOH oder aus N-Methylisatoxim, CH_3J und Na-Methylat. Dunkelgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 147—148°. — *Isatoximmethylläther* (v. BAEYER, COMSTOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1706). Aus Isatoxim, Diäthylsulfat und NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 131°. — *2,2'-Dicyan-s-diphenylharnstoff*. Durch Erwärmen von Isatoxim mit PCl_5 und PCl_5 und nachfolgende Zers. des Reaktionsgemisches mit W. oder aus o-Aminobenzonitril in Pyridin mittels Phosgen in Toluol. Weiße Nadeln aus Eg., färbt sich von etwa 150° an gelb, beginnt oberhalb 220° zu sintern, zersetzt sich völlig um 250°; die Lage dieser Punkte ist stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig; wl. in sd. A., leichter I. in Eg. — *o-Cyanphenylisocyanat*. Durch Umsetzung von Isatoxim mit PCl_5 in Ä. u. nachfolgende Dest. des Reaktionsprod. unter vermindertem Druck. Nadeln aus PAe., F. 61°; Kp.₁₃ 124°; zl. in w. PAe. — *o-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester*, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus Cyanphenylisocyanat in Bzl. mittels absol. A. Nadeln aus A., F. 107°. — *o-Cyananilid*, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Anilin u. o-Cyanphenylisocyanat in Bzl. Nadeln aus A., F. 163°; ll. in b. A. — *N-Methylisatoxim*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Aus N-Methylisatin unter denselben Bedingungen wie Isatoxim aus Isatin. Gelbe Nadeln aus W., F. 196—198°. — *o-Cyanphenylmethylcarbaminsäurechlorid*. Bei der Dest. des aus N-Methylisatoxim und PCl_5 in Ä. erhaltenen Reaktionsprod. unter vermindertem Druck. Weiße M., F. 60°; Kp.₁₅ 180°. — *o-Cyanmethylcarbanilid*, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Cyanphenylmethylcarbaminsäurechlorid u. Anilin in Bzl. Nadeln aus A., F. 186°. — *o-Cyanphenylschwefelchlorid*. Aus Thionaphthenchinon u. PCl_5 in der angegebenen Weise. Dunkelgelbe, zähe Fl., Kp.₁₈ 145—150°. — *o-Cyanzimsäurechlorid*. Aus α -Nitroso- β -naphthol und PCl_5 unter den üblichen Bedingungen. Gelbliche Nadeln aus PAe., F. 91°; gibt mit W. die o-Cyanzimsäure. — *o-Cyanstyrol-o-carbonsäurechlorid*. Aus β -Nitroso- α -naphthol und PCl_5 . Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 83°. — *4-Cyanfluorenon* (I.). Bei der Einw. von PCl_5 auf Phenanthrenchinonmonoxim u. nachfolgender Dest. des Reaktionsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2815—26. 24/10. [10/10.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Edward Hope und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der Gruppe der Isochinolinalkaloide*. Teil IV. *Die Synthese des β -Gnoscopins*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 103. 361; C. 1913. I. 2040.) Das durch Kondensation von Nitromekonin und Kotarnin entstehende Anhydrokotarninnitromekonin (I.) sollte Nitrognosopin (vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 775; C. 1911. I. 1861) sein; entfernt man aber die Nitrogruppe, so erhält man eine offenbar stereoisomere Verb., die als β -Verb. von dem bisher bekannten α -Gnosopin unterschieden werden soll. Durch langes Erhitzen mit wss. A. kann die β -Verb. zum Teil in die α -Verb. um-

gelagert werden. Der Unterschied der beiden Gnoscopine bleibt in den Jodderivaten, die bei der Reduktion die entsprechenden Gnoscopine liefern, erhalten. Von den drei jetzt bekannten Gnoscopinsynthesen ist die Reduktion des aus Kotarnin und Jodmekonin entstehenden Jod- α -gnoscopins die beste. Eine Zerlegung des β -Gnoscopins in aktive Komponenten ist noch nicht gelungen. Als weitere Erklärungen für die Beziehungen zwischen α - u. β -Gnoscopin kämen die durch eine Hemmung der freien Drehung um die die Mekonin- und Hydrokotarningruppe verknüpfende Bindung (vgl. CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 101. 2298; C. 1913. I. 927) bedingte Existenz zweier Formen oder cis-trans-Isomerie zwischen N-Methyl- und Mekoningruppe in Frage.



Experimentelles. *Nitro- β -gnoscopin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2$ (I.), aus 5 g Nitromekonin in 150 ccm sd. A. u. 5 g Kotarnin beim Kochen in 10 Min., kanariengelbe Prismen aus Trichloräthylen, F. 191°, swl. in vielen organischen Fl.; basisch; wird beim Kochen mit Eg. in Kotarnin und Nitromekonin gespalten. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, gelbliche Prismen aus verd. HCl, F. 142–143° (Zers.), l. in viel W. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, gelbbrauner, amorpher und langsam kristallisierender Nd., wird bei 160° dunkel und zers. sich bei 170° lebhaft. Pikrat, orangegelbe Krystalle aus Methyläthylketon, F. 153° (Zers.). — *Jodmethylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2\text{J}$, aus Nitro- β -gnoscopin beim Kochen mit CH_3J , gelbliche Prismen, F. 204–206° (Zers.), swl. in W., A. — *Nitro-narcein*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_2$, aus Nitro- β -gnoscopinjodmethylat beim Erwärmen mit W. und AgCl u. Zers. des k. Filtrats mit verd. KOH, mkr. orange Blättchen aus W., F. 160–170°, zers. sich bei höherer Temp., zwl. in h. W., l. in SS. u. Alkalien. — *Amino- β -gnoscopin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$, aus 10 g Nitro- β -gnoscopin in 50 ccm Eg., etwas granuliertem Sn und 25 g SnCl_2 in 30 ccm konz. HCl unterhalb 15° in 6 Stdn., farblose Prismen aus Essigester, F. 205°, ll. in Chlf., Pyridin, wl. in Bzl., A., swl. in Ä., PAe.; die Salze mit SS. sind ll. in W. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_2\text{J}$, aus Amino- β -gnoscopin und sd. CH_3J ; enthält die freie NH_2 -Gruppe, denn es kann diazotiert werden. — *Acetylamino- β -gnoscopin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2$, aus der Base in Eg. u. Acetanhydrid in 1 Stde., Nadeln aus A., F. 198°. — *Phenylcarbamido- β -gnoscopin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 2 g Phenylcarbimid u. 1 g Amino- β -gnoscopin beim Erwärmen in Bzl. in 10 Min., farblose Nadeln aus A., F. 208° (Zers.), l. in sehr verd. HCl, aus der Lsg. in stärkerem HCl kristallisiert ein Hydrochlorid. — *Succinimino- β -gnoscopin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_2$ (II.), aus je 1 Mol. Amino- β -gnoscopin und Bernsteinsäureanhydrid bei 4-stdg. Kochen in Chlf., gelbliche Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol, F. 248–250°, unl. in Bzl., PAe., Ä., wl. in A., ll. in

verd. HCl; wird durch alkoh. KOH hydrolysiert. — *d*-Campherylidenmethylamino- β -gnoscopin, $C_{33}H_{28}O_8N_2$ (III.), aus 4,28 g Amino- β -gnoscopin in 14 ccm 60%ig. Eg. u. 1,8 g *d*-Oxymethylencampher in 4 ccm A. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen; beim Krystallisieren aus Methylalkohol erhält man als wenigst I. Fraktion Krystalle, F. 137 bis 138°, $[\alpha]_D = +150^\circ$ (ca. 0,1 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf., Bzl., sd. A., wl. in Ä., unl. in PAe., die vielleicht eine reine aktive Form ist, doch konnte das Amin daraus nicht zurückerhalten werden.

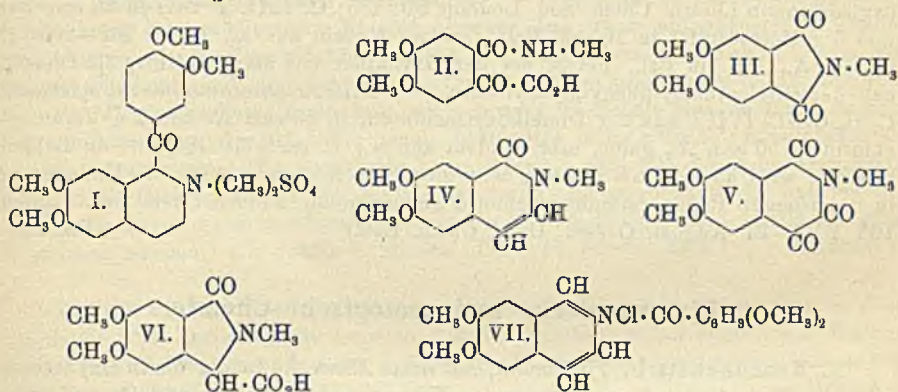
Hydrazino- β -gnoscopin, $C_{22}H_{25}O_7N_3$ (IV.), aus 6 g in 50 ccm konz. HCl diazotiertem Amino- β -gnoscopin und 20 g $SnCl_2$ in 40 ccm HCl in 1 Stde., farblose Prismen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 202—204° (Zers.); die Salze sind ll. in W. — *Benzaldehydazino- β -gnoscopin*, aus 2 g Hydrazino- β -gnoscopin u. 2 g Benzaldehyd bei kurzem Kochen in 10 ccm A., fast farblose Prismen aus A., F. 216—218°, swl. in A. — *Isopropylidenhydrazino- β -gnoscopin*, $C_{25}H_{39}O_7N_3 = C_{22}H_{25}O_7N \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, aus Hydrazino- β -gnoscopin bei kurzem Kochen mit Aceton, Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol, F. 188—190°. — *l*-Menthylidenhydrazino- β -gnoscopin, $C_{23}H_{41}O_7N_3 = C_{19}H_{32}O_7N \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{18}$, aus Hydrazino- β -gnoscopin u. *l*-Menthon beim Erhitzen in verd. Eg., Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol, F. 220—221°, $[\alpha]_D = -51,1^\circ$ (1,26 g in 20 ccm Chlf.); beim Krystallisieren sinkt $[\alpha]_D$, die Spaltung vollständig durchzuführen, war nicht möglich. — *Jod- β -gnoscopin*, $C_{22}H_{25}O_7NJ$ (V.), aus 3 g in 30 ccm konz. HCl diazotiertem Amino- β -glucosid, 100 ccm W. u. 20 g KJ in 150 ccm W., farblose Prismen aus A., F. 185°, l. in verd. SS.; Pikrat, gelbe Pyramiden aus Methyläthylketon, F. 189—190°. — *β -Gnoscopin*, $C_{22}H_{25}O_7N$ (VI.), aus 2,5 g Hydrazino- β -gnoscopin in 8 ccm Eg. und 50 ccm W. bei Einw. von 60 ccm gesättigter Kupferacetatlg.; aus 1,5 g *Jod- β -gnoscopin* in 75 ccm sd. Methylalkohol bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Al-Amalgam aus 5 g Al-Folie, farblose Prismen aus A., F. 180°. Hydrochlorid, aus Eg. mit gasförmigem HCl erhalten, F. 86—88°, nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 , F. 224—226°. Nitrat, mkr. Prismen, wl. Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 199—201° (Zers.), sl. in Aceton.

β -Gnoscopinmethosulfat liefert beim Kochen mit wss. KOH und Ansäuern mit Eg. *Narcein*, Nadeln aus W., F. 178°. — *β -Gnoscopin* wird beim Erwärmen mit verd. HNO_3 zu Kotarnin und Opiansäure oxydiert. — Nach 14-tägigem Erhitzen von 2 g *β -Gnoscopin* mit 40 ccm A. und 10 ccm W. auf 100° scheidet sich aus der vom unveränderten *β -Gnoscopin* abgetrennten Lsg. auf Zusatz von W. fast reines *α -Gnoscopin* ab. — *Nornarcein*, aus 5,3 g *β -Gnoscopin* bei 70-stünd. Erhitzen mit 9 g Eg. und 50 g W. auf 105—110°, Krystalle aus W., F. 146°, Krystalle aus A., F. 228°; $C_{22}H_{25}O_8N \cdot HBr$, wasserhaltige Nadeln ($2H_2O$?) aus verd. HBr, F. unter 100°, schäumt bei etwa 115°; F. 128—131° nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 , F. 143—152° nach dem Trocknen bei 100—105°. — *Bromnornarcein*, $C_{23}H_{24}O_8NBr = C_{11}H_{14}O_8N \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus 6,8 g *Nornarcein* in 150 ccm n. HCl und 29 ccm wss. NaOBr (2,4 g Br und 1,8 g NaOH) beim Stehen über Nacht und 2—3-stünd. Erhitzen des entstandenen Hydrobromids auf 110°, mkr. Prismen aus W., F. 198—200° (heftiges Aufschäumen), ll. in verd. NaOH. Hydrobromid, Prismen, F. 134—136°. Hydrochlorid, Krystalle aus W., F. 126—128°.

Nitro- α -methylmekonin, $C_{11}H_{11}O_6N$, aus 4,5 g *α -Methylmekonin* (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3981; C. 1906. I. 236) und 25 ccm k. konz. HNO_3 in $\frac{1}{2}$ Stunde, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 110°, ll. in A. — *Anhydrokotarninnitro- α -methylmekonin*, $C_{23}H_{24}O_9N_2$ (VII.), aus 6 g *Nitro- α -methylmekonin* und 6 g *Kotarnin* in 50 ccm sd. Methylalkohol in 20 Min., gelbe Nadeln aus A., F. 160° (Zers.), swl. in Methylalkohol, in anderen organischen Fl. l.; zerfällt beim Kochen mit Eg. in die Komponenten. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2085—2104. August. Manchester. Univ. Sydney. Univ.)

FRANZ.

Frederick Alfred Mason und William Henry Perkin jun., *Die Oxydation des Papaveraldinmethosulfats*. Die Methosulfate der Alkaloide dürften bei ihrer leichten Darstellbarkeit, ihrer Löslichkeit und Alkalibeständigkeit ein wichtiges Ausgangsmaterial für Oxydationen mit Permanganat sein. So wird Papaveraldinmethosulfat (I.) leicht zu Veratrumsäure, 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenylglyoxylsäure (II.), m-Hemipinsäuremethylimid (III.) und 6,7-Dimethoxy-2-methylisocarbostryl (IV.) oxydiert. Die Glyoxylsäure (II.) wird durch Kochen mit HCl in 1,3,4-Triketo-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (V.), durch verd. HNO_3 in III. u. durch Reduktion in 3,4-Dimethoxyphthalimidin-1-carbonsäure (VI.) verwandelt. Daß II. aus der Dimethoxyisochinolingruppe des Papaveraldins stammt, wird durch die B. der Glyoxylsäure bei der Oxydation des Dimethoxyisochinolinmethosulfats bestätigt.



Experimentelles. *Papaveraldinmethosulfat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_9\text{NS}$ (I.), aus 50 g Papaveraldin und 50 g Methylsulfat beim Erhitzen auf dem Dampfbade, citronengelbes Krystallpulver mit ca. 1 CH_3O , ll. in W., sd. A., wl. in Chlf., Bzl.; KOH ruft in der wss. Lsg. einen orange Nd. hervor, der sich im Überschuß löst; beim Kochen der alkal. Lsg. entsteht Veratrumsäure u. 6,7-Dimethoxy-N-methylisochinolinmethoxyd, dessen saures Sulfat, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HSO}_4$, citronengelbe Warzen aus 90%ig. A., F. 257—259°, bildet; $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2\text{PtCl}_6$; Pikrat, citronengelbe Nadeln aus W., F. 221—223°. — Aus 50 g Papaveraldinmethosulfat in 500 cem W., 25 g KOH in konz. wss. Lsg. u. 40 g KMnO_4 in konz. wss. Lsg. unterhalb 30° erhält man nach Entfärbung des KMnO_4 , Erhitzen auf dem Dampfbade, Filtrieren und Ansäuern mit HCl Veratrumsäure; aus dem Filtrat krystallisiert im Eisschrank 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenylglyoxylsäure (II.) u. nach dem Neutralisieren mit KOH und Einengen m-Hemipinsäuremethylimid (III.); dem Rückstand der Lsg. entzieht A. einen Sirup, aus dem sich beim Anrühren mit konz. HCl das Hydrochlorid des 6,7-Dimethoxy-2-methylisocarbostryls abscheidet. — 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenylglyoxylsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$ (II.), farblose Tafeln aus $2\text{H}_2\text{O}$ aus W., F. 107° (Gasentw.), ll. in h. W., A., Aceton, wl. in Bzl., fast unl. in Pae.; spaltet mit Alkali nur langsam $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ unter starker Zers. ab. — 3,4-Dimethoxyphthalimidin-1-carbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ (VI.), aus Dimethoxymethylcarbamyphenylglyoxylsäure, granuliertem Sn und konz. HCl oder aus der S. in verd. Na_2CO_3 u. 3%ig. Na-Amalgam, Nadeln aus W., F. 147—150° (CO_2 -Entw.). — 3,4-Dimethoxyphthalimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus 3,4-Dimethoxyphthalimidin-1-carbonsäure bei 170—180°, Nadeln aus W., F. 145 bis 146°, ll. in h. Bzl., l. in verd. SS.; wird in verd. H_2SO_4 durch KMnO_4 zu m-Hemipinsäuremethylimid oxydiert. — 1,3,4-Triketo-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ (V.), aus 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenyl-

glyoxylsäure beim Kochen mit konz. HCl, Krystalle aus A., F. ca. 270—271° (Zers.), wl. in W., A.; aus der Lsg. in sd. wss. Na₂CO₃ fällt HCl wieder die Glyoxylsäure.

m-Hemipinsäuremethylimid, C₁₁H₁₁O₄N (III.), entsteht auch aus 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenylglyoxylsäure beim Erwärmen mit 30% ig. HNO₃ oder bei Einw. von Brom oder KMnO₄; aus m-hemipinsäurem Methylamin beim Destillieren, Nadeln aus Bzl., F. 266—267°, ll. in Chlf., wl. in A., Bzl., PAe., fast unl. in W. — *6,7-Dimethoxy-2-methylisocarbostyryl* (IV.), entsteht zu 60% Ausbeute aus 50 g Papaveraldinmethosulfat in 1 l W. u. 35 g KMnO₄ in 1 l W. in Ggw. von 20 g KOH u. Eis, F. 109°; C₁₂H₁₃O₅N·HCl, farblose Krystalle, F. ca. 183—185°; liefert mit verd. HNO₃ 5(8)-Nitro-1-*keto*-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin, citronengelbe Nadeln aus Aceton, F. 240—241° (vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 97. 270; C. 1910. I. 1258). — *Dimethoxyisochinolinmethosulfat*, C₁₁H₁₁O₂N·(CH₃)₂SO₄, aus 5 g Dimethoxyisochinolin (Journ. Chem. Soc. London 99. 135; C. 1911. I. 987) in 30 cem Bzl. und 5 g Methylsulfat in 10 cem Bzl., farblose Nadeln aus A., F. ca. 202—203°, ll. in W., A., swl. in Bzl., liefert bei der Oxydation mit alkal. KMnO₄ 3,4-Dimethoxy-6-methylcarbamyphenylglyoxylsäure. — *Dimethoxyisochinolinveratroylchlorid*, C₂₀H₂₀O₆NCl (VII.), aus 2 g Dimethoxyisochinolin in 50 cem Ä. und 2 g Veratroylchlorid in 50 cem Ä., gelbe, mkr. Nadeln aus A., F. ca. 177—187°, wl. in Bzl., ll. in Chlf., wird an der Luft farblos; zers. sich beim Kochen mit W.; die Umlagerung in das isomere Papaveraldinhydrochlorid gelang nicht. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2013—24. August. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Nenadkewitsch, *Tjujamunit, ein neues Mineral*. In der obern Oxydationszone der Tjuja-Mujun-Lagerstätte treten Uranovanadate von Cu und Ca auf, unter denen Ferghanit und Turanit vorherrschen. Die bisherige Annahme, daß die äußerlich sehr ähnlichen Mineralien vom Typus *Ferghanit* unter sich identisch seien, hat sich als irrig erwiesen. Die vom Vf. untersuchten Ferghanite enthielten ausnahmslos CaO, im Mittel 5,99%. Als Zus. ergab sich 21,00 V₂O₅, 5,99 CaO (+ SrO), 63,09 UO₃, 7,04 H₂O, woraus sich die Formel V₂O₅·2(UO₃)·CaO·4H₂O ableitet. Weitere Unterss. über dieses Tjujamunit benannte Mineral stehen in Aussicht. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg. 1912. 945—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 211—12. 26/9. Ref. Doss.)

ETZOLD.

Laura Hezner, *Eine Pseudomorphose nach Orthoklas aus dem Tirschenreuther Granitmassiv*. Bei Pirk ist der Feldspat des porphyrtartig ausgebildeten Granits in eine grünblaugraue, erdig aussehende, aber feste M. umgewandelt, welche Härte 3—4 aufweist, mitunter noch die Gestalt Karlsbader Zwillinge gut erkennen läßt und die unten stehende Zus. besitzt. Die Pseudomorphose ähnelt danach am meisten dem Seladonit, ist aber u. Mk. keine einheitliche Substanz, sondern besteht aus Chlorit und feinsten farblosen Schüppchen, die wegen ihrer hohen Doppelbrechung eher als Sericit, denn als Kaolinit zu deuten sind. Dafür spricht auch der relativ hohe Kaligehalt, während die geringe D. eher auf Kaolinit deuten würde.

SiO₂ TiO₂ P₂O₅ Al₂O₃ Fe₂O₃ FeO MnO CaO MgO K₂O Na₂O H₂O(110—) H₂O(110+)
54,80 Sp. 0,20 21,88 3,57 1,18 0,02 0,54 6,41 5,95 0,65 — 5,38

D. 2,55. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 607—8. 1/10. Zürich.) ETZOLD.

B. Formhals, *Die Ursache der Phosphoreszenz des Flußspats*. Die Phosphoreszenz des Flußspats wird wahrscheinlich durch darin sehr fein verteilte Mengen Schwefel-

arsens bedingt. (Chem.-Ztg. 38. 1111. 3/10. Chem. Lab. Kgl. Bergakademie. Berlin.) JUNG.

Paul Niggli, *Über Verbindungen von extrem leichtflüchtigen mit extrem schwerflüchtigen Komponenten in besonderer Berücksichtigung mineralogischer Probleme.* Es werden einige Vorstellungen entwickelt, die uns gestatten, einen Überblick über Vorgänge zu erlangen, die sich in binären Systemen extrem schwer- u. leichtflüchtiger Komponenten abspielen, wenn Verb. oder feste Lsgg. entstehen. Besprochen werden folgende Typen: 1. Die Zers. einer Verb. mit extrem leicht und extrem schwerflüchtiger Komponente findet bei tieferen Temp. statt als die kritischen Erscheinungen der ersteren Komponente. 2. Die Löslichkeitskurve der Verb. schneidet die Faltenpunktskurve, die Verb. besitzt einen F. 3. Hydrate wandeln sich — häufig unterhalb ihres eigentlichen F. — in wasserfreie Salze um, mit fester Verb. kann dann weder eine Fl. von gleicher Zus., noch ein ebensolcher Dampf koexistieren. — 4. Eine stöchiometrische Verb. zwischen der leicht (A) und der schwer (B) flüchtigen Komponente existiert nicht, letztere kommt aber in 2 Modifikationen vor. Die bei niedriger Temp. beständige vermag erhebliche Mengen von A in feste Lsg. aufzunehmen, die bei hoher Temp. beständige ist nahezu A-frei und wird als A-frei angenommen. Die gesättigten Lsgg. p und q sind mit der A-haltigen Modifikation im Gleichgewicht. Auf mineralogische und petrogenetische Systeme der genannten Arten wird im einzelnen hingewiesen. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 69—99. 26/9.) ETZOLD.

Daniel Grove, *Das Vorkommen und die Verteilung von Diamanten in Neu-Südwaes.* Vf. bespricht die Lage u. Art der Fundstätten an Hand einer Kartenskizze und die Eigenschaften der gefundenen Diamanten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 731—33. 31/7. 1914. [19/11.* 1913].) RÜHLE.

M. Rózsa, *Über die posthumer Umwandlungen der Kalium- und Magnesiumsalze in den Salzablagerungen der Werragegend.* Vf. diskutiert den Aufbau der Salzablagerungen im Werragebiet und die posthumer Umwandlungen und kommt zu dem Schluß, daß letztere (mögen sie durch Temperaturerhöhung, Laugenzufuß oder durch Einw. beider entstanden sein) mit den von VAN'T HOFF angegebenen Umwandlungen übereinstimmen. Den aus Hartsalz entstehenden Hartsalzkainit [$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O + NaCl$] nennt Vf. *Thanit* (nach KARL V. THAN) zum Unterschied von dem aus Hauptsalz entstehenden, sonst gleichen Hauptsalzkainit (oder *Kainit*). (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 321—32. 25/8. [4/7.] Budapest. Städt. chem. Lab.) GROSCHUFF.

Penhti Eskola, *Ein Vorkommen von Gabnit in Pegmatit nahe Träskböle im Kirchspiel Perniö, Finnland.* Die einen Erzkörper (Zinkblende, Magnetkies, Pyrit, Kupferkies) umgebende Quarzmasse, welche ganz im Pegmatit eingeschlossen ist, ist mit Sulfiden u. Gabnit imprägniert, die auch Gemengteile des Pegmatits bilden. Letzterer mag demnach ein älteres Erzvorkommen durchbrochen haben. Der Gabnit bildet meist unregelmäßige, zentimetergroße Körner, seltener Oktaeder mit Rhombendodekaederflächen. Die Spaltbarkeit nach dem Oktaeder ist deutlich, die Härte reichlich 7. D. 4,478. Der Brechungsquotient beträgt für gelbes Licht 1,807, für grünes 1,8196, wodurch der Zinkspinell leicht von den anderen Spinellen unterscheidbar ist.

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	ZnO	NiO	MnO	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	H_2O	Summe
55,74	0,90	11,73	27,98	0,02	0,22	—	1,64	1,64	Spur	0,16	100,03.

(Geol. Fören. i Stockholm Förh. 36. 25—30; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 184. 26/9. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

J. Ginzburg, *Über den Kaolin und seine Entstehung*. Trotz vielfacher Arbeiten ist der Umwandlungsprozeß von Feldspat in Kaolin noch nicht genügend aufgeklärt. Möglich, daß das eine Molekül H_2O an Al_2O_3 , das andere an SiO_2 , gebunden ist. Unter den für den Kaolin vorgeschlagenen Strukturformeln entspricht die WERNADSKISCHE (Ztschr. f. Krystallogr. 34. 63; C. 1901. I. 849) am meisten den Eigenschaften des Kaolins. (Annales de l'Inst. Polyt. St. Pétersbourg 17. 245 bis 342. 711—817; 18. 255—353; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 204—5. 26/9. Ref. DOSS.) ETZOLD.

R. C. Wallace, *Physikalisch-chemischer Beitrag zum Studium der Dolomitisierung*. Vf. gelangt dazu, daß die Dolomitisierung im Lichte der Beziehungen betrachtet werden muß, die zwischen den Mineralien Kalkspat, Dolomit u. Magnesit bestehen, welche der Einfachheit wegen zunächst als vollkommen unmischbar angesehen werden. Bei der Dolomitisierung ist der Kalkspat in jedem Falle die primäre, stabile, feste Phase und scheidet sich ab, bis die Konzentration der Mg-Ionen in der Lsg. genügend groß ist, so daß die Fällung von Dolomit beginnen kann. Kalkspat kann dann in Lsg. gehen. Mit anderen Worten: Dolomitisation wird bewirkt durch die Abscheidung von Dolomit aus einer Lsg. und durch die Auflösung von ursprünglich vorhandenem Kalkspat als feste Phase. Dolomitische Kalke sind Gemenge von Kalkspat und Dolomit. Kalkspat, Dolomit und Magnesit bilden eine isomorphe Reihe, sind aber nicht so nahe verwandt, daß sie eine eutropische Gruppe bilden. Sehr wahrscheinlich ist Kalkspat in gewissem Grade mischbar mit Dolomit und Dolomit mit Magnesit, doch dürfte diese Mischbarkeit nicht so weit gehen, daß die vorstehenden Resultate dadurch eine wesentliche Modifikation erleiden. (Congrès géol. internat. Canada 1913. 10 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 193—94. 26/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

K. H. Scheumann, *Petrographische Untersuchungen an Gesteinen des Polzengebietes in Nordböhmen. Insbesondere über die Spaltungsserie der Polzenit-Trachydolerit-Phonolithreihe*. Als Polzenit werden Übergangstypen zu alkaliperidotitischen Gesteinen, porphyrische bis doleritisch-körnige, graulichschwarze Gesteine ohne Augit und Feldspat bezeichnet, die als Hauptgemengteile Olivin, Melilith, Biotit oder Phlogopit, Magnetit, Hauyn, Nephelin mit etwas Chromit und Perowskit führen. Von den Alnöiten unterscheiden sie sich, abgesehen von der geologischen Position, durch ihren Mangel an Pyroxen u. den konstanten Hauyengehalt. Der Olivinengehalt kann 50% überschreiten u. ist z. T. sicher intratellurischer Entstehung. Analysen im Original. (Abh. K. sächs. Ges. d. Wiss. 32. 607—776. N. Jahrb. f. Mineral. 1914. 218—21. 26/9. Ref. ERDMANNSDÖRFFER.) ETZOLD.

C. Gagel, *Studien über den Aufbau und die Gesteine von Madeira. Madeirit* nennt Vf. dunkle, schwarzgrüne, ziemlich grobkörnige, porphyrische, ultrabasische Spaltungsprodd. von Essexit, die im wesentlichen aus größeren Körnern von schwärzlichem Augit und grünlichem Olivin in einer zurücktretenden, viel feinkörnigeren Grundmasse aus recht kleinen Plagioklasen, Magnetitkörnchen und Zersetzungsprodd. wohl kleiner Augite bestehen. Analyse im Original. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 64. 344—91; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 227—40. 26/9. Ref. MILCH.) ETZOLD.

A. Schierl, *Ergebnisse von Analysen des Riebeckits im Forellenstein bei Gloggnitz in Niederösterreich*. Der dunkle Gemengteil des Forellensteins wurde optisch als

Riebeckit bestimmt. Das durch eine magnetische Aufbereitung unter W. mit Hilfe eines kräftigen Elektromagneten abgetrennte Mineral ergab sich auf Grund zahlreicher Analysen als Ferroferrisilicat mit geringen Gehalten an Tonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia und Alkalioxyden (vorwiegend Natriumoxyd) und entspricht somit tatsächlich der Zus. eines relativ natriumarmen Riebeckits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 604—7. 1/10. Graz.) ERZOLD.

Raphael Ed. Liesegang, *Der ehemalige Zustand der Kieselsäure in den Melaphyrmandelräumen*. Für die Erklärung der Achatbildung ist der Zustand von Bedeutung, in dem die Kieselsäure in die Hohlräume gelangte und in dem die Formung der Achate stattfand, als 3. Phase von Bedeutung ist das Krystallinwerden der Kieselsäure abzutrennen. Zunächst ist nicht vollkommen ausgeschlossen, daß sich die Blasenräume aus dem noch nicht erstarrten Magma mit Silicatlg. gefüllt haben können, bei weitem wahrscheinlicher aber ist eine epigenetische Füllung, wobei es sich um exogene oder endogene Kieselsäure handeln kann. Bezüglich des Zustandes, in dem die Kieselsäure die Blasenräume erreicht, ist an kolloid und an echt gelöste Kieselsäure, aber auch an etwa eindringendes Alkalisilicat zu denken. Letzteres spielt jedenfalls bei der Entstehung der Uruguayachate u. der Pseudostalaktiten eine Rolle, denn die horizontale Bänderung bildet sich auch bei den bekannten Silicatgewächsen aus, indem dem Wasserglas durch das Eisensalz immer mehr Alkali entzogen wird, hierdurch sowie durch die CO_2 der Atmosphäre eine Anreicherung des Alkalisilicats mit kolloider Kieselsäure erfolgt u. diese dann in der horizontal gebänderten Form gelatinirt. Durch SPEZIAS Beobachtungen im Simplontunnel (Atti R. Accad. di Torino 34. 705; C. 1901. I. 1243) ist zwar die Möglichkeit der Entstehung von Krystallen aus gallertiger Kieselsäure erwiesen, meist aber scheint deren B. auf komplizierterem Wege über Opal oder Chalcedon als Zwischengliedern zu erfolgen. Die größten Krystalle entstehen im weitesten Abstände von den Orten, von welchen aus die Hauptformung der Achate erfolgt. (Silicat-Zeitschrift 2. 1—7. 13/10. Frankfurt a/M. Sep. v. Vf.) ERZOLD.

Analytische Chemie.

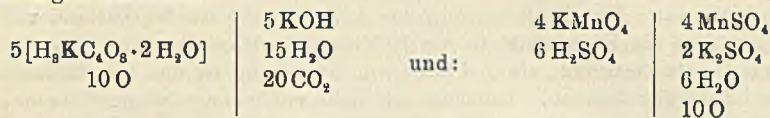
H. Langbein, *Kohlenoxydsulfid in Kohlensäure und Quellgasen*. (Vgl. DEDE, S. 1121.) SCHWALBE („Beiträge zur Malariafrage“) erwähnt das V. von COS in Quellen und in den Malariagasen. (Chem.-Ztg. 38. 1123. 8/10.) SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Kupfers in Leitungswasser*. Neuere Verss. zeigten, daß die früher (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 41. C. 1913. I. 842) angegebene *Farbenrk. auf Cu* durch gleichzeitig vorhandenes *Ferroeseisen* ungünstig beeinflußt wird. Bei der infolgedessen abgeänderten Methode wird in der Wasserprobe etwas Seignettesalz gelöst, dann die Fll. mit Ammoniak alkalisch gemacht, damit sich das Ferroeseisen auf Kosten des gelösten O zu Ferrihydroxyd oxydiert, welches dann mit dem Tartrat eine in verd. Lsg. ungefärbte komplexe Verb. bildet. Auf Grundlage dieser Rk. kann man Cu auch *maßanalytisch* durch Farbenvergleich bestimmen und bedient sich als Meßflüssigkeit einer frisch bereiteten Lsg., die in 100 ccm 0,1294 g K_3FeCy_6 enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 544. 25/9. [9/6.] Budapest.) JUNG.

Alexander Batek, *Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit der Wässer, insbesondere der Abwässer, nach der Methode von Kubel-Tiemann*. Die nachstehend beschriebene Methode zeichnet sich besonders dadurch aus, daß stets mit einer

möglichst gleichen Menge Fl. gearbeitet wird, und daß das Abfallwasser nicht mit W., sondern mit einer besonders bereiteten, gegen Permanganat neutralen Leg. verd. wird. Als Vergleichsfl. wird K-Tetraoxalat benutzt (10 ccm entsprechen 1,0 mg O).

Ausführung der Methode. Lsgg.: Permanganatlsg., durch Lösen von 0,4 g in 1 l W. (10 ccm entsprechen ungefähr 1 mg O); Kaliumtetroxalatlsg. (0,7942 g in 1 l W.), 25%ige H_2SO_4 . Die Konzentration der Lsgg. wird aus den Gleichungen berechnet:



In dem mit HCl u. W. gereinigten Kolben werden 25 ccm dest. W. abgemessen, mit etwas H_2SO_4 versetzt, mit einigen Stückchen Bimsstein zum Sd. erhitzt und Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zugesetzt. — Titerbest. 100 ccm W. und 5 ccm der H_2SO_4 werden (mit Bimsstein) in den gereinigten Kolben abgemessen, u. Permanganat wird bis zur schwachen Rosafärbung zugefügt. Dann wird erhitzt u., wenn erforderlich, mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Dann werden 8 ccm $KMnO_4$ zugesetzt, 10 Min. gekocht, und nach Zugabe von 10 ccm Tetroxalat titriert man mit Permanganat. — Unters. von Abwässern. Bei stark verschmutzten Abwässern wird eine Verdünnung 1:100 nötig sein, bei gereinigten Wässern 5:100 oder 10:100. Es werden in den Kolben 100 ccm dest. W. abgemessen, von dem je nach der Verdünnung 1 oder 5 oder 10 wegzunehmen sind, 5 ccm H_2SO_4 zugegeben und nach Zusatz von Bimsstein u. $KMnO_4$ zum Sd. erhitzt und, wenn nötig, mit $KMnO_4$ bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Dann fügt man so viel Abwasser zu, wie man vorher dest. W. weggenommen hat, versetzt mit 10 ccm $KMnO_4$, kocht 10 Min., fügt 10 ccm Oxalat zu und titriert zur schwachen Rosark. Die Anzahl der verbrauchten ccm $KMnO_4$ wird nach Subtraktion des 10-fachen Titers mit dem Titer u. der Verdünnung multipliziert, was dann genau die Anzahl mg O auf 1 l Abwasser ergibt. (Chem.-Ztg. 38. 1129. 13/10.)

SCHÖNFELD.

Walter Holle, *Vergleichende Untersuchungen von Thomasmehlen nach den Methoden von Lorenz, Naumann und Popp*. Die nach LORENZ gefundenen Prozentzahlen stimmten mit dem wirklichen Gehalt an Phosphorsäure sehr gut überein. Die Methoden POPP und NAUMANN ergaben gegen LORENZ abweichende Zahlen, und zwar waren die nach diesen Methoden gefundenen Werte durchweg etwas höher. Die POPPsche Methode ist der NAUMANNschen vielleicht als gleichwertig, keinesfalls aber als überlegen zu bezeichnen. Von der Schwierigkeit der Ausführung abgesehen, gibt die LORENZsche Methode die idealsten Werte. (Chem.-Ztg. 38. 1083. 19/9. Agrikulturchem. Kontrollstation der Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Sachsen. Halle a. S.)

JUNG.

Walter Holle, *Untersuchung von Thomasmehlen auf Mangan und Vanadin*. Bei Unters. von Thomasmehlen auf Gesamtphosphorsäure tritt häufig eine rote Färbung des Schwefelsäureaufschlusses auf. Da die Vermutung nahe lag, daß die Färbung von Mangan oder Vanadin herrühren kann, wurden Verss. über den Einfluß dieser Elemente auf die Best. angestellt, die aber zu dem Resultat führten, daß die Gesamtphosphorsäurebest. durch Mangan- und Vanadinsalze nur unwesentlich beeinflusst wird. (Chem.-Ztg. 38. 1111. 3/10. Agrikulturchem. Kontrollstation der Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Sachsen. Halle a. S.)

JUNG.

H. Nissenon, *Die Bestimmung des Arsens, Eisens und Quecksilbers in Schwefelsäure*. Die folgende Methode gestattet die genaue Best. von As, Fe u. Hg in einer und derselben Schwefelsäureprobe in etwa 5 Stunden. 100 ccm Glover-, bezw. Kammer säure werden erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen, und mit der dreifachen Menge W. verd. In einen Erlenmeyerkolben gibt man 60 g eisenfreies Zink und verschließt mit doppelt durchlochtem Stopfen. Durch die eine Bohrung geht ein Trichterrohr, durch die andere die zur Vorlage führende Verbindungsröhre. In die Vorlage gibt man 1 ccm Brom und 100 ccm mit H_2SO_4 angesäuertes W. Durch das Trichterrohr gießt man die wie oben behandelte H_2SO_4 . Nachdem fast alles Zink in Lsg. gegangen ist, filtriert man den Metallschwamm ab und bestimmt im Filtrat das Eisen mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganatlg. Der Metallschwamm wird getrocknet, mit frischgeglühtem Ätzkalk vermischt und in einem Porzellantiegel erhitzt, auf dem ein tariertes Deckel aus Feingold aufliegt (ESCHKA'S Probe). Nach etwa 10 Minuten nimmt man den Deckel ab, trocknet im Trockenschrank und bestimmt Hg durch Wägung. Arsen ist als Arsenwasserstoff in die Vorlage übergegangen und durch die Bromlg. absorbiert worden. Man verteilt Br durch Erwärmen, reduziert durch Auskochen mit etwas schwefligsaurem Natrium und titriert die arsenige S. nach dem Ansäuern mit HCl mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumbromatlg. und Indigo als Indicator. (Chem.-Ztg. 38. 1097. 29/9. Zentrallab. der Akt.-Ges. zu Stolberg u. in Westfalen.)
JUNG.

G. Anderson, *Kritische Prüfung der wichtigsten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Berlinerblau in Cyanschlamme aus dem Buebschen Cyanwäscher und in der Gasreinigungsmasse*. Kritische Verss. über verschiedene Methoden zur Best. von Berlinerblau in Cyanschlamme und in Gasreinigungsmassen führten zu folgenden Ergebnissen. Das DREHSCHMIDT'sche Verf. ist am ungenauesten; die Zinksulfatmethode nach BUEB gibt unter sich übereinstimmende Ergebnisse, die aber hinter den übrigen zurückbleiben. Die FELD-WITZECK'sche Methode scheint die beste zu sein. Der Vf. gibt eine Vorschrift für die Praxis an, die nach diesem Verf. ausgearbeitet ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 532—35. 18/9. [2/7.] Kgl. Techn. Hochsch. Hannover.)
JUNG.

A. Cappyns, *Stärkebestimmung im Malz*. 5 g fein gemahlenes Malz werden in einer Schale mit 20 ccm W. durchgemischt. Dann fügt man 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu, mischt gut und läßt $1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen. Darauf neutralisiert man mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 . Nach Zugabe von Kieselgur und Stehenlassen wird mit W. und A. dekantiert und filtriert. Das Filter wird vorsichtig getrocknet (bei 50°). Die M. wird mit W. fein zerrieben, worauf man wie bei der Stärkebest. nach LINTNER weiterverarbeitet. Man behandelt mit HCl (1,19), gießt in eine 200 ccm-Flasche über, gibt 10 ccm Phosphorwolframsäure hinzu, füllt mit HCl, schüttelt durch, filtriert und polarisiert. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 455—56. 26/9.)
SCHÖNFELD.

Ernst Bornemann, *Über Bestimmung, insbesondere das Trocknen von Bitumen bzw. zähflüssigen Massen*. Die Befreiung eines Bitumens oder ähnlicher extrahierbarer zähfl. Substanzen vom Extraktionsmittel läßt sich am besten dadurch erzielen, daß man der in einem Tiegel befindlichen M. eine fließende Bewegung erteilt. Um eine derartige Bewegung bei höherer Temp. zu bewerkstelligen, empfiehlt der Vf. die Verwendung eines Trockenschrankes, in welchem eine entsprechend schräg liegende, von außen in Drehung zu versetzende Welle angeordnet ist, an deren innerem Ende ein Tiegel befestigt werden kann. Zur Best. der D. genügt es für technische Zwecke, wenn man 3—4 g des Bitumens in ein Glasrohr einsaugt und dieses nach dem Erkalten in einen mit verd. A. bis zur unteren Marke

gefüllten Meßkolben von 100 + 10 Inhalt einsenkt. Bei Ermittlung des F. der D. u. des Flammpunktes von Stampfasphaltbitumen genügt es, 150 g Asphaltmehl in einer Hülse mit durchgehendem Rohr und im App. ohne Heberrohr (vgl. S. 557) zu extrahieren. Nach Stehen über Nacht und Dest. des Chlf. aus der vom Nd. abgegossenen Lsg. wird die M. in dem beschriebenen Trockenschrank getrocknet. Dann wird der F. nach KRÄMER-SARNOW und der Flammpunkt in einem kleinen Nickeltiegel bestimmt. Der Trockenschrank kann durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, bezogen werden. (Chem.-Ztg. 38. 1132. 13/10. Chem. Lab. Kgl. Bergakademie, Berlin.) SCHÖNFELD.

Technische Chemie.

Rudolf Ditmar, *Schwefelchlorürte und geschwefelte Öle (Faktise)*. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 537—43. 25/9. [15/5.] — C. 1914. II. 738.) PFLÜCKE.

Friedrich König, *Das Zurichten und Färben der Pelze*. Vortrag, gehalten im Bezirksverein Sachsen-Thüringen des Vereins Deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 529—32. 18/9. [17/7.]) JUNG.

Manfred Ragg, *Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farbenindustrie im 1. Halbjahre 1914*. Fortschrittsbericht. (Farbenzeitung 20. 10—12. 3/10. 44—45. 10/10. 72—73. 17/10. 101—2. 24/10.) SCHÖNFELD.

A. Herzog, *Mikroskopische Studien über Baumwolle*. Im Hinblick auf die verschiedenartige Ausbildung und Mächtigkeit der Zellwandung lassen sich folgende Baumwollgruppen bilden: vollausgebildete reife Haare, halbreife Haare mit unvollständig ausgebildeten Verdickungsschichten, unreife Haare mit auffallend dünnen Wandungen und tote und andere anormal gestaltete Haare verschiedener Reifegrade. Weitere mikroskopische Unterss. über die Bartfasern der Baumwolle sind im Original durch Abbildungen veranschaulicht. Zur Beurteilung der Mercerisierbarkeit von Baumwollgespinnsten mittels des Mikroskops läßt sich die stark quellende Wrkg. der Kalilauge heranziehen. (Chem.-Ztg. 38. 1089—91. 24/9. und 1097—1100. 29/9. Sorau N.-L.) JUNG.

W. Zänker, *Das Mercerisieren und die Laugenrückgewinnung*. Es werden die zur Erzielung eines hohen Seidenglanzes beim Mercerisieren von Baumwolle mit NaOH zu beachtenden Punkte besprochen. Zur Rückgewinnung der Mercerisierlauge eignet sich das Verf. von MATTER. (Österreichische Wollen- u. Leinen-Industrie 1914. 2 S. 6/10. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Arnold Irinyi, *Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei Verdampfung von Heizöl mit besonderer Rücksicht auf die Verwendung von Ölfeuerungen in Gießereien*. Vortrag über die Vorteile und den Betriebspreis der Ölfeuerung. Der durch die in den Destillationsanlagen stattfindende Zers. und durch unvollkommene Zerstäubung bewirkte hohe Betriebspreis wird vermindert bei Anwendung eines neuen Destillationsverfahrens ohne Zersetzungserscheinungen mit größerer Ölausbeute durch einen Ölbrenner und Rohnaphthalinbrenner, der das Öl durch Verdampfen ohne irgend eine maschinelle Kraft feinstens verteilt und vollkommen verbrennt. Das Pech kann durch Pechstaubfeuerung Verwendung finden. (Petroleum 10. 9—14. 7/10. Hamburg.) JUNG.

W. Hempel, *Über den Ersatz des Benzins durch Spiritus zum Betrieb der Automobile*. Bei einer Reihe von Verss. mit einem Lymavergaser war es möglich, mittels Vorwärmung zum Antrieb eines Automobilmotors Gemische von Spiritus und Benzol mit Naphthalin zu benutzen. Einige andere Möglichkeiten, Spiritus zum Antrieb zu benutzen, werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 521—22. 11/9. [31/8.])
JUNG.

Karl Dieterich, *Vorschriften für Ersatzstoffe von Benzin und Benzol*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wird eine Reihe von Mischungen mitgeteilt, die sich als Ersatz von reinem Benzin für Motorzwecke eignen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 543 bis 544. 25/9. [14/9.] HELFENBERG.)
PFLÜCKE.

O. Mohr, *Die Verwendung von Spiritus im Automobilmotor*. Bei Berücksichtigung des gegenüber den KW-stoffen niedrigen Heizwertes und der Verdampfungswärme des Spiritus ist Spiritus sehr gut als *Automobilbrennstoff* zu benutzen. Stehen KW-stoffe zur Verfügung, so ist die Verwendung von carburiertem Spiritus empfehlenswert, um die im Brennstoffbehälter mitnehmbare Energiemenge zu erhöhen, jedoch sind nur einfache Mischungen von Spiritus und Benzol, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Benzin brauchbar. Der von HEMPEL (vgl. obestehendes Ref.) empfohlene Gebrauch von Naphthalin scheidet an der relativen Schwerlöslichkeit des Naphthalins in Spiritus. Das von DIETERICH erwähnte Aceton würde sich durch seinen Heizwert, der bei 6720 Wärmeinheiten liegt, als unwirtschaftlich erweisen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 558—59. 9/10. Feuerungstechnische Abt. des Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.)
JUNG.

Patente.

Kl. 12^o. Nr. 280225 vom 13/4. 1913. [6/11. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der p-Acylaminophenolalkyläther*. Durch Einführung von einer oder mehreren Oxygruppen in das O-Alkylradikal der p-Acylaminophenole der Formel: $\text{Acyl} \begin{matrix} \diagup \\ \text{R} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OR}_1$ (R = H, Alkyl, Acyl, Aryl und Aralkyl; R₁ = Oxalkyl) entstehen Körper mit vollständig anderer Wrkg. Die antipyretische Wrkg. tritt gegenüber der analgetischen zurück; außerdem wirken die neuen Derivate des p-Aminophenols weniger hämoglobinbildend als Phenacetin. Sie werden gewonnen durch Verätherung der p-Acylaminophenole mit mehrwertigen Alkoholen oder deren Anhydriden oder durch Umsetzung der p-Acylaminophenole mit den entsprechenden halogensubstituierten Alkoholen, wie Glykolchlorhydrin, Monochlorhydrin usw., oder durch Acylierung von den entsprechenden Oxyderivaten der O-alkylierten p-Aminophenole in der Aminogruppe. — Der *Acetyl-p-aminophenolglycerinäther* (farblose Krystalle, F. 138°) wird aus Acetyl-p-aminophenol entweder durch Einw. von Ätzkali (A. und W.) und α -Monochlorhydrin oder durch Erhitzen mit Glycerin u. Natriumacetat auf 200—210° dargestellt. — Aus Acetyl-p-aminophenol und Glykolchlorhydrin oder Äthylenoxyd gewinnt man den *Acetyl-p-aminophenolglykoläther* (farblose Krystalle, F. 120°), dessen Lsg. in einem Gemisch von Pyridin u. Aceton mit Chlorameisensäureäthylester das entsprechende Urethan, farblose Krystalle, F. 104°, liefert. — *2,4-Dinitrophenyl-p-aminophenolglykoläther*, (NO₂)₂ · C₆H₃ · NH · C₆H₄ · O · C₂H₄(OH), F. 128°, gibt beim Erhitzen mit Eg. auf 70°

die entsprechende Acetylverb., $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$, rotbraune Krystalle, F. 113°.

Kl. 12q. Nr. 279865 vom 29/1. 1914. [29/10. 1914].

Max Claasz, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Herstellung von sauren Ferrosalzen aromatischer Oxy-carbonsäuren und deren Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Alkalisalze von Oxybenzoesäuren, deren Derivate, Kernbomologen, oder Substitutionsprodd. unter gleichzeitigem Zusatz geringer Mengen eines Reduktionsmittels, wie Natriumhydrosulfit, Ferrosalze in wss. Lsg. bei Temp. bis zu 100° einwirken läßt. *Saures Ferrosalicylat*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus Natriumsalicylat und Ferrosulfat in W. unter Zusatz von Natriumhydrosulfit, farblose Krystalle. *Saures Ferro-p-oxybenzoat*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$, gelbliche Krystalle. *Saures Ferro-o-kresotinat*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$, weißer Nd. *Saures Ferro-3-amino-2-oxy-1-benzolcarbonat*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus o-Aminosalicylsäurechlorhydrat in Na_2CO_3 u. Ferrosulfat in W. unter Zusatz von Natriumhydrosulfit, gelbe Krystalle. *Saures Ferro-o-methoxybenzoat*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CO}_2]_2\text{Fe}$, gelbe Krystalle. Die Ferrooxybenzoate sollen ihrer starken antibakteriellen Eigenschaften wegen medizinische Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 279957 vom 25/9. 1913. [31/10. 1914].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von Quecksilberverbindungen des Tyrosins und seiner Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man Tyrosin oder dessen Derivate bei gewöhnlicher Temp. in alkal. Lsg. mit Mercuriverbb. umsetzt. *Quecksilberverb. des p-Oxyphenyläthylamins*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ONHg}$, aus p-Oxyphenyläthylamin in Natronlauge und Mercurichlorid, weißer Nd., unl. in W. und organischen Fl., wl. in verd. SS., l. in konz. HCl u. Natronlauge. *Quecksilberdijodtyrosin*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NJ}_2\text{Hg}$, aus Dijodtyrosin in Natronlauge u. Mercurichlorid, braungelber Nd., unl. in organischen Fl. *Quecksilberverb. des Tyrosinäthylesters*, aus Tyrosinäthylesterchlorhydrat in W. auf Zusatz von Mercurichlorid u. Natronlauge, weißes Pulver, unl. in W., ll. in A., verd. SS. u. Alkalien. *Quecksilberverb. des Tyrosins*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NHg}$, aus Tyrosin in NaOH und Mercurichloridlag., weißes Pulver, unl. in W. und organischen Fl.

Kl. 12q. Nr. 280000 vom 30/5. 1913. [31/10. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten von Monoarylphosphorsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkungsprodd. von Phosphorhalogeniden auf m- u. p-Oxybenzoesäure oder deren Derivate mit hydroxyhaltigen organischen Verb. verestert. *p-Guajacylcarbonylphenylphosphorsäure*, aus Guajacol in Bzl. und p-Chlorcarbonylphenylphosphorsäurechlorid beim langsamen Zugeben von Dimethylanilin bei 30 bis 40°, Abdestillieren des Bzl., Ausäthern des Dimethylanilins und Fällen der wss. Lsg. mit H_2SO_4 , Nadeln aus wss. A., F. 182°, l. in A., W. Das *Mononatriumsalz* ist in W. wl. — *p-Cholesterylcarboxylphenylphosphorsäure*, aus Cholesterin in Bzl. und Pyridin und p-Chlorcarbonylphenylphosphorsäurechlorid, Krystalle, F. 204°, ll. in A. und Alkalien, unl. in W. — *Isokresol(m-methylguajacol)-ester der p-Chlorcarbonylphenylphosphorsäure*, F. 179°. — *Santalolester*, dickfl. Öl. — *p-Nitrophenyl-m-carboxylphenylphosphorsäure*, aus p-Nitrophenol und m-Chlorcarbonylphenylphosphorsäurechlorid, Nadeln aus W., F. 197° (bei langsamem Erhitzen), l. in W., A., bildet mit Ätzalkalien und Carbonaten neutrale Salze, liefert bei der Reduktion die *p-Aminophenyl-m-carboxylphenylphosphorsäure*. — *p-Menthylcarboxylphenylphosphorsäure*, aus p-Chlorcarbonylphosphorsäurechlorid und Menthol beim Erhitzen auf 100°, Zersetzen des gebildeten *p-Menthylcarboxylphenylphosphorsäuredichlorids* mit

W., Neutralisieren mit Natronlauge, Ausäthern zur Entfernung des Menthols und Ansäuern der wss. Lsg., Nadeln, F. 183°, l. in A., Alkalien, Carbonaten, unl. in W. — Der Benzylester des Phosphorsäurederivates der Oxytoluylsäure ($\text{OH}:\text{CH}_2:\text{COOH} = 1:2:3$) schm. bei 208°. — Die Salicylsäuremethylesterverb. der *p*-Carboxylphenylphosphorsäure schm. bei 175°, ll. in W., das neutrale Na-Salz ist geschmacklos. Die Verbh. sollen zur Herst. therapeutisch wichtiger Prodd. dienen.

Kl. 18b. Nr. 279989 vom 12/5. 1910. [31/10. 1914].

Elektrostahl G. m. b. H., Remscheid-Hasten, Verfahren, flüssigem Stahl in einem basischen Elektroofen saure Eigenschaften zu geben, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl in ihm mit siliciumhaltigen, nicht Oxyde der Schwermetalle enthaltenden Stoffen (nämlich Gemengen von Kieselsäure oder kieselaurer Tonerde mit Kohlenstoff und Eisen) derart in Berührung gebracht wird, daß diese Stoffe in der Hitze in allmählich eintretender Einw. auf das Stahlbad mit demselben Siliciumverbh. erzeugen, die sich alsdann im Stahl auflösen.

Kl. 18b. Nr. 280044 vom 30/11. 1913. [3/11. 1914].

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Bochum, Herstellung von hochwertigem Stahl und hochprozentiger Phosphatschlacke nach dem Roheisenerzprozeß im Herdofen für Roheisen mit hohem Siliciumgehalt, wobei das Eisen im Ofen verbleibt, und zwei Vorschlacken nacheinander gebildet und abgezogen werden. Es wird als erste Schlacke im basischen Ofen eine saure Schlacke gebildet, die den größten Teil des Siliciums aufnimmt u. nur Spuren von Phosphorsäure enthält, so daß im Bade an phosphatbildenden Bestandteilen verbleibt, was zur B. einer hochprozentigen, citratl. Phosphatschlacke als zweite Schlacke erforderlich ist.

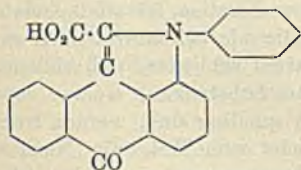
Kl. 21b. Nr. 280047 vom 8/12. 1912. [4/11. 1914].

George Seely Engle, Cranston, Rhode Island, V. St. A., Verfahren zur Herstellung alkalischer Gallerten für galvanische Elemente durch Erhitzen einer mit Stärke versetzten Alkalilösung. Es wird vegetabilische Stärke mit einer kaustischen Alkalilsg. von etwa 28° Bé. spez. Gewicht im Verhältnis von 1 Thl. Stärke zu 90 Thl. Lsg. verrührt u. dann bis auf ungefähr 82° erhitzt, worauf bei Erreichen dieser Temp. die weitere Wärmezufuhr sofort unterbrochen, u. die Mischung nach abermaligem Verrühren so weit abgekühlt wird, daß sie sich noch in die Zelle des Elementes gießen läßt.

Kl. 22b. Nr. 280190 vom 19/3. 1913. [6/11. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 270789; C. 1914. I. 1235.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß man zu α -Anthra-N-arylpyrrolen gelangt, die noch die Carboxylgruppe enthalten, wenn man den Ester der α -Anthrachinonyl-N-phenylglycine in der Wärme, mit oder ohne Anwendung von Druck, der Einw. alkal. Kondensationsmittel, wie alkoh. Ätzalkali, Ätzalkali in Ggw. indifferenten Lösungsmittel oder Erdalkalien unterwirft.



α -Anthrachinonyl-N-phenylpyrrolcarbonsäure (s. nebensteh. Formel), aus α -Anthrachinonyl-N-phenylglycinäthylester, rote Nadeln aus A, beim Erhitzen mit Ätzkali in Xylol auf 150°, gelbe

Blättchen aus Pyridin, l. in verd. Sodalsg. mit gelber Farbe und prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz, die Lsg. in H_2SO_4 ist violettrot, wl. in organ. Fl., sie färbt Wolle und Seide gelb.

Kl. 30h. Nr. 280107 vom 21/6. 1913. [3/11. 1914].

Georg Zuelzer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von den Blutdruck herabsetzenden Mitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht pathogene, endotoxinbildende Bakterien mit Normalamboceptoren vom Kaninchen belädt u. in Gelatine bringt.

Kl. 30h. Nr. 280108 vom 14/6. 1913. [4/11. 1914].

Richard Nöhning, Neucoswig b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung eines therapeutisch wirksamen Präparats aus der Galle*, darin bestehend, daß man Galle, zweckmäßig in mit W. verd. Zustande, mit S. behandelt, von dem ausgefallenen Farbstoff abfiltriert und aus dem Filtrat mit Alkalien die wirksamen Stoffe in fester Form abscheidet. Das Prod. bildet ein weißes Pulver, unvollständig l. in W., reagiert gegen Lackmus stark alkal. und zeigt seifenartiges Verhalten. In Salzsäure löst es sich unter Aufbrausen, in absol. A. ist es nicht oder nur unvollständig l.; beim Erhitzen verkohlt es.

Kl. 30i. Nr. 279990 vom 25/10. 1911. [2/11. 1914].

Deutsche Desinfektions-Zentrale, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Desinfektion mittels Gemische von Wasser- und Formaldehyddämpfen oder sonstigen verdampfenden wasserlöslichen Desinfektionsmitteln unter Vakuum*. Es wird die wss. Desinfektionslsg. von einem Behälter aus in regelbarer Menge durch eine Rohrleitung hindurch in eine unter dem evakuierten Verdampfungsapp. befindliche Kupferrohrschlange geleitet und in dieser so hoch erhitzt, daß die Fl. beim Austritt in den Verdampfungsapp. sofort vollständig zur Verdampfung gelangt.

Kl. 39a. Nr. 280216 vom 28/8. 1912. [7/11. 1914].

Julius Stockhausen, Crefeld, *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Casein und ähnlichen plastischen Massen*. Die geformten Gegenstände werden in feuchtes Papier eingewickelt und erhitzt. Durch die Schrumpfung des Papiers beim Erhitzen wird eine Pressung herbeigeführt.

Kl. 39b. Nr. 280197 vom 16/4. 1913. [6/11. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Behandlung von synthetischen, durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen*. Es wurde gefunden, daß die kautschukartigen Substanzen, die durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhalten werden, oder deren durch Weiterbehandlung erhaltenen Umwandlungsprodukte — wie sie z. B. durch Erhitzen unter vermindertem Druck mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von indifferenten Gasen, beispielsweise von Stickstoffverb., oder durch Erhitzen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck unter Ausschluß von Luft unter Anwendung indifferenter Gase oder Dämpfe oder durch Behandlung mit organischen SS. oder Derivaten derselben entstehen — Änderungen ihrer Eigenschaften erleiden, wenn man sie mit ätzenden Alkalien, Alkalialkoholaten oder ähnlichen Verb. in der Wärme behandelt. Die hierbei eintretenden chemischen und physikalischen Veränderungen lassen darauf schließen, daß vielleicht Prodd. von höherer Molekulargröße entstehen. Solche Substanzen, welche zuvor weich oder klebrig, in Bzl. mehr oder minder ll. oder quellbar sind, werden trockner und in Bzl. schwerer l. oder nur noch quellbar oder zum Teil unl. Nach erfolgter Umwandlung kann aus den Prodd. das Alkali ausgewaschen werden, ohne daß hierdurch eine Änderung ihrer Eigenschaften eintritt.