

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 24.

16. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Meinhard Hasselblatt, *Die Impfwirkung isomorpher Stoffe.* (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 1; C. 1913. I. 1946.) Vf. entwickelt mit Hilfe des thermodynamischen Potentials eine Vorstellung von dem *Vorgange des Impfens unterkühlter Schmelzen durch isomorphe Stoffe.* Impfwirkg. ist zwischen allen Stoffen vorhanden, deren Schmelzkurve kontinuierlich ist. Die Impfwirkg. ist als Kriterium eines bestimmten hohen Grades des Isomorphismus, nicht aber des Isomorphismus überhaupt zu betrachten. Gleichheit der Raumgitteranordnung u. infolgedessen kristallographischer Isomorphismus, sowie das Auftreten von Mischkrystallen sind zwar notwendige, aber noch nicht hinreichende *Bedingungen für eine Impfwirkung.* Diese tritt nur dann, aber auch stets dann ein, wenn sich aus der Schmelze Mischkrystalle aller zwischenliegenden Konzentrationen bilden können. Falls die Schmelzkurve ein Minimum hat, tritt Impfwirkg. erst bei Temp. unterhalb des Minimums auf. Durch Impfvors. läßt sich die Temp. dieses Minimums leicht ermitteln. Im Fall einer unterbrochenen Mischkrystallreihe ist auch unterhalb der eutektischen Temp. keine Impfwirkg. vorhanden. Prinzipiell könnte hier der Fall eintreten, daß bei sehr tiefen Temp. eine Impfwirkg. möglich wird; dieser Fall ist aber bisher nicht beobachtet worden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 53—70. 1/10. [13/6.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)
GROSCHUFF.

M. Blaschke, *Die Fortschritte der Elektrochemie im Jahre 1913.* Übersicht über die in diesem Jahre erschienenen Bücher, Abhandlungen und theoretischen Unters. (Dissoziation, Leitfähigkeit, Ionisation, Elektronen, Dielektrizitätskonstante, Einzelpotentiale, Potentialdifferenzen, Elektrocapillarität, Ketten und Elemente, Polarisation und Elektrolyse. (Elektrochem. Ztschr. 20. 301—4. 339—44. März. 21 10—13. April. 39—41. Mai. 67—73. Juni. 99—102. Juli. 129—35. August. 179 bis 186. September/Oktober.)
PFLÜCKE.

J. J. Nolan, *Elektrisierung des Wassers durch Verspritzen und Zerstäuben.* Die Verss. des Vfs. bezweckten, eine Beziehung zu finden zwischen der elektrischen Ladung, die Fll. beim Zerstäuben annehmen, u. dem Grad der Zerteilung, welche die Fll. durch das Zerstäuben erfahren. Untersucht wurde in dieser Hinsicht destilliertes Wasser, das auf verschiedene Weise in Luft zum Zerstäuben gebraucht wurde. Als Ladung (stets positiv) wurde z. B. pro ccm für Wasserteilchen vom Vol. 102×10^{-7} ccm ein Betrag von 0,60 E.S.E. gefunden. Je kleiner die zerstäubten Wasserteilchen werden, umso mehr nimmt im allgemeinen der Betrag der Ladung pro ccm zu; zwischen E (der Ladung pro ccm) und r (dem Radius der Tropfen) besteht die Beziehung $E = K/r$, worin K eine Konstante ist. Nimmt man an, daß die Ladung, welche das Wasser annimmt, proportional der neu entstandenen Wasseroberfläche ist, so ist, wenn σ die Ladung auf dem Wasser pro

Flächeneinheit neuer Oberfläche bedeutet, $E = \frac{3\sigma}{r}$, worin σ ziemlich konstant (im Mittel $2,76 \times 10^{-8}$) ist. Für eine umfassende Theorie der Erscheinung sind noch weitere Verss. über die Elektrisierung der Luft erforderlich. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 531—43. 1/8. [25/6.*] Dublin. Univ. Coll.) BUGGE.

Frederik George Donnan und Arthur John Allmand, *Ionengleichgewichte an halbdurchlässigen Membranen*. (Vgl. DONNAN, GREEN, S. 1181.) Vff. untersuchten die Verteilung von Kaliumchlorid zwischen zwei durch eine Kupferferrocyanidmembran getrennten Lsgg., von denen die eine Kaliumferrocyanid enthielt. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß ein Osmometergefäß, dessen Wandung die Kupferferrocyanidmembran darstellte, mit der KCl-Lsg. in ein zweites, Kaliumferrocyanid enthaltendes Außengefäß gebracht u. die Änderung der Konzentration im inneren Gefäß verfolgt wurde; zeigte sich diese schließlich konstant, so wurde die Außenflüssigkeit analysiert. Bei anderen Verss. enthielt das innere Gefäß reines W. und das äußere ein Gemisch von KCl und K-Ferrocyanid; nach Eintritt des Konzentrationsgleichgewichtes wurde die KCl-Konzentration im inneren Gefäß ermittelt. Mit gleich großen Gefäßen und gleichen Gesamtmengen Wasser, Kaliumchlorid u. Kaliumferrocyanid wurde in allen Fällen von beiden Seiten her dasselbe Endgleichgewicht erreicht. Stets war die Konzentration des Chlorids auf der Seite der Membran, die kein K-Ferrocyanid enthielt, größer als die auf der anderen Seite (in einem Fall z. B. dreimal so groß). Die zahlenmäßigen Ergebnisse der Unters. müssen im Original eingesehen werden, desgleichen die Resultate, die sich in bezug auf das Verhältnis dieser ungleichen Verteilung des KCl zu den Konzentrationen von KCl und K-Ferrocyanid ergeben. Im allgemeinen genügt zur Erklärung der beobachteten Verhältnisse die von DONNAN (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 572; C. 1911. II. 743) vorgeschlagene Theorie; allerdings zeigt eine Diskussion der Verteilungsdaten im Zusammenhang mit dem Ergebnis von Messungen der EMKK. daß vielfach kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als sie die Theorie voraussehen läßt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1941—63. August. Liverpool u. London.) BUGGE.

Frank Horton, *Über den Ursprung der Elektronenemission aus glühenden, festen Körpern*. (Vgl. S. 110.) Die Messung der *Elektronenemission* aus Nernstglühstiften ergab u. a. folgende Resultate: Man erhält dem Betrag nach dieselbe Elektronenemission, einerlei, ob man das Erhitzen durch Wechselstrom oder durch Gleichstrom bewirkt — gleiche Temp. vorausgesetzt. Die Elektronenemission aus einem in üblicher Weise erhitzten Nernstglühkörper ist bei gegebener Temperatur identisch mit derjenigen, die das gepulverte Material des Glühkörpers beim Erhitzen auf Platin abgibt. Die Wrkg. einer Oxydkathode ist demnach kein elektrolytischer Vorgang, welcher die Stromleitung durch das Oxyd begleitet, sondern vielleicht eher das Ergebnis einer rein thermischen Erscheinung. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 548—49. 1/8. [25/6.*]) BUGGE.

M. v. Smoluchowski, *Bemerkung zu der Arbeit H. Baules: Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen*. Es wird ein Irrtum richtig gestellt, den BAULE (vgl. S. 4) bei der Verwertung der älteren Arbeiten des Vfs. begangen hat. (Ann. d. Physik [4] 45. 623—24. 1/10. [6/6.]) SACKUR.

H. Richardson, *Die Erregung von γ -Strahlen durch β -Strahlen*. (Vgl. RUTHERFORD, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 26. 324; C. 1913. II. 1028.) Vff. untersuchte das allgemeine Verhalten der Strahlen, die beim Auftreffen von β - und

γ -Strahlen von *Radium B* und *C* auf verschiedene Elemente (Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Ag, Sn, Ba, Er, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U) und Verbb. dieser Elemente erregt werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Erregung der charakteristischen Strahlen in der Hauptsache auf die β -Strahlen und nicht auf die γ -Strahlen zurückzuführen ist. Ferner wurde gefunden, daß Radium C außer der durchdringenden Strahlengattung, für die $\mu = 0,115$ ist, noch in geringem Betrage eine weiche γ -Strahlung aussendet, die der Strahlung ähnelt, die nach RUTHERFORD und RICHARDSON von Radium B emittiert wird und einen Absorptionskoeffizienten $\mu = 40$ (Al) besitzt. Der Betrag der von den α -Strahlen des Radium C erregten γ -Strahlung ist unbedeutend im Verhältnis zu der durch die β -Strahlen erregten Strahlung. Wird Radium C auf verschiedenen Materialien niedergeschlagen, so wird eine weiche Strahlung emittiert, die aus der charakteristischen, von den β -Strahlen des Ra C erregten Strahlung des betreffenden Materials und aus der vom Ra C emittierten weichen Strahlung besteht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 521—31. 1/8. [25/6.*] Manchester. Univ.) BUGGE.

Harold Baily Dixon, Lawrence Bradshaw und Colin Campbell, *Die Entzündung von Gasen durch adiabatische Kompression*. 1. Teil. *Photographische Analyse der Flamme*. (Vgl. folgende Referate.) Die Entzündung von explosiblen Gasgemischen durch rasche Kompression (NERNST) gibt die Möglichkeit, auf diese Weise den Entflammungspunkt der Gasgemische zu ermitteln. Vff. beschreiben Verss. mit Gemischen von Schwefelkohlenstoff u. Sauerstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff u. s. w., die in Glasröhren durch Eintreiben eines gasdicht abschließenden Stempels zur Entzündung gebracht wurden, wobei die Flamme durch Photographieren auf einem sich rasch bewegenden Film analysiert werden konnte. Der wahre Entzündungspunkt erwies sich nicht notwendigerweise synchron mit dem Auftreten der Flamme; er läßt sich aber bei geeigneter Versuchsanordnung und unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln genau bestimmen. So wurde z. B. in einer Versuchsreihe als Entzündungspunkt von *Knallgas* die Temperatur 532° gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2027—35. August. Manchester. Univ.) BUGGE.

Harold Baily Dixon und James Murray Crofts, *Die Entzündung von Gasen durch adiabatische Kompression*. 2. Teil. *Die Entflammungspunkte von Gemischen, die Knallgas enthalten*. (Vgl. vorsteh. u. folgendes Ref.) Vff. beschreiben einen auf Grund der Erfahrungen zahlreichen Vorverss. konstruierten App. zur Ermittlung des *Entzündungspunktes* von Gasgemischen durch adiabatische Kompression und erörtern die bei der Handhabung des App. zu beachtenden Fehlerquellen. — Ferner teilen sie die mittels des App. gefundenen Entzündungstemp. für folgende Gasgemische mit: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (526°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2$ (602°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$ (511°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{O}_2$ (490°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7\text{O}_2$ (478°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ (537°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ (549°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ (571°), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 8\text{H}_2$ (615°). (Journ. Chem. Soc. London 105. 2036—53. August. Manchester. Univ.) BUGGE.

Harold B. Dixon, C. Campbell und W. E. Slater, *Photographische Analyse von Explosionen im magnetischen Feld*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vff. versuchten, durch photographische Analyse von Explosionswellen in *Gasgemischen* (Wasserstoff-Sauerstoff, Acetylen-Sauerstoff, Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff, Kohlenoxyd-Sauerstoff, Cyan-Sauerstoff) einen Nachweis für die Möglichkeit einer Beeinflussung der Form der Wellen durch das *Magnetfeld* zu erbringen. Ein derartiger Einfluß des Magnetfeldes auf die Ausbreitung einer Explosionswelle konnte, auch bei Anwendung sehr starker Felder (10000 Gauß), in keinem Falle festgestellt werden. Dies spricht gegen die u. a. von J. J. THOMSON aufgestellte Theorie, nach der die Geschwindig-

keit der Explosionswelle durch die ionisierende Wrkg. von Elektronen bedingt ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 506—11. 1/8. [18/6.*]) BUGGE.

Anorganische Chemie.

W. R. Hodgkinson, *Reduktion von Chloraten zu Chloriden mittels Hydrazinsalzen in Gegenwart eines Katalysators*. Lsgg. von Alkalichloraten und anderen Chloraten (auch Bromaten und Jodaten) und Hydrazinsalzen (Nitrat, Chlorid, Sulfat, Oxalat) können, in jedem Verhältnis miteinander gemischt, selbst 10 Stdn. ohne Anzeigen irgendeiner Rk. gekocht werden. Wird zu der k. Lsg. aber etwas Cu-Draht oder gewisse Cu-Salze, auch CuO zugefügt, so beginnt sofort eine Rk. unter Entw. von N, die durch Erwärmen sehr heftig werden kann. Bei Anwendung äquimolekularer Lsgg. findet völlige Reduktion des Chlorats nach der Gleichung statt: $2\text{KClO}_3 + 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3 = 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + 3\text{HNO}_3 + 2\text{KCl}$. Auch Fe wirkt als Katalysator. Bei Cu und Fe beruht diese Wrkg. auf dem leichten Übergang der Oxydform in die Oxydulform. Bichromate Arsenate, Persulfate und Osmate werden zwar durch Hydrazin reduziert, aber nicht so weit, daß eine Einw. auf Chlorate möglich wäre. Wolframate und Tantalate können die Rk. nicht auflösen, wohl aber Molybdate und Vanadate; die Einw. beruht hier auf der Reduktion von Mo und V zu Oxyden der Typen MO und MO₂, die in Berührung mit Chloraten zu MO₃ oxydiert werden. NH₄ClO₄ und N₂H₄HNO₃ können miteinander ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Eine 20-raumprozentige Lsg. von H₂O₂ wird von Hydrazinnitrat augenscheinlich nicht angegriffen; Cu und Fe lösen sofort eine Rk. aus, Alkalimolybdate und -vanadate nicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 815. 31/8.) RÜHLE.

Thomas R. Merton, *Versuche zur Erzeugung der seltenen Gase durch elektrische Entladung*. (Vgl. folg. Ref.) Vf. versuchte durch neue Experimente die von COLLIE und PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 419; C. 1913. I. 2092) beobachtete Erzeugung von seltenen Gasen durch elektrische Entladung zu bestätigen. Nach Ausschaltung aller Fehlerquellen, insbesondere nach Verhindern jeglichen Luftzutritts in den App., konnte in keinem Falle einwandfrei das Auftreten von Argon nachgewiesen werden. Der negative Befund macht ein genaueres Eingehen auf Versuchsordnung und Methode im Referat unnötig. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 549—53. 1/8. [25/6.*]) BUGGE.

J. Norman Collie, *Bemerkung zu der Abhandlung von T. R. Merton über „Versuche, die seltenen Gase durch elektrische Entladung zu erzeugen“*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. konnte mit der MERTONschen Versuchsordnung nachweisen, daß metallisches Uran, wenn es der Einw. von Kathodenstrahlen ausgesetzt wird, verhältnismäßig große Mengen von Neon und Helium abgibt, deren Auftreten beim einfachen Erhitzen nicht beobachtet wird. Vf. glaubt nicht, daß das Eindringen von Luft die Ursache für die Ggw. dieser Gase in Vakuumröhren nach dem Durchgang elektrischer Entladungen ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 554—56. 1/8. [26/6.*]) BUGGE.

Sir William Crookes, *Über das Spektrum des elementaren Siliciums*. Zur photographischen Ermittlung der Linien des Funkenspektrums des Siliciums wurden Proben von verschiedener Reinheit benutzt, von denen die reinste 99,98% Si neben Titan, Eisen und Aluminium enthielt. Als Vergleichslinien wurden die Linien des Spektrums von reinem Eisen mitphotographiert. Die Wellenlängen der beobach-

teten Linien weichen z. T. von den von früheren Beobachtern (ROWLAND, LOCKYER, EXNER und HASCHEK, DE GRAMONT, LUNT, FROST und BROWN, EDER und VALENTA) gefundenen beträchtlich ab. Im sichtbaren Teil des Spektrums fanden sich folgende Linien: λ 3853,812, 3856,193, 3862,743 (gut definierte Gruppe scharfer Linien); 3905,726, 4089,016, 4097,021, 4128,189, 4131,192, 4552,841, 4568,123, 4574,823, 5042,715, 5057,832, 5961,6, 5982,0 (schwache verschwommene Linien); 6346,962, 6371,032 (starke Linien im Rot). Der ultraviolette Teil des Spektrums enthielt folgende Linien: 2124,163, 2208,048, 2210,987, 2211,839, 2216,882, 2218,227, 2435,212, 2438,911, 2443,484, 2452,219, 2507,055, 2514,406, 2516,131, 2519,276, 2524,110, 2528,585, 2541,970, 2631,370, 2881,690, 2937,750, 3036,479, 3093,694, 3247,684, 3438,444, 3796,364, 3806,802. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 512—20. 1/3. [25/6.*].) BUGGE.

F. H. Newman, *Absorption von Gasen in der Entladungsröhre*. Natrium-Kalium-Legierung absorbiert, wenn sie zur Kathode in einer Entladungsröhre gemacht wird, beim Durchgang des Stromes Stickstoff und Wasserstoff. Dasselbe tritt ein, wenn die Na-K-Legierung die Rolle der Anode spielt, wenn auch die Absorption im Verhältnis zur durchgehenden Elektrizitätsmenge im ersten Falle größer ist als im zweiten. In ähnlicher Weise absorbiert Quecksilber als Kathode oder Anode Sauerstoff. In allen Fällen nimmt der Betrag der Absorption im Verhältnis zur Elektrizitätsmenge mit abnehmendem Druck zu. Man kann annehmen, daß unter dem Einfluß der elektrischen Entladung die Gase „aktive Modifikationen“ bilden. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die bekannte aktive Modifikation des Stickstoffs in Berührung mit der Na-K-Legierung absorbiert wird. Die größere Absorption bei der Verwendung der Metalle als Kathode wird vom Vf. auf eine „Verb.“ der positiven Strahlen mit dem Metall zurückgeführt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 499—506. 1/3. [25/6.*].) BUGGE.

Otto Ruff, *Beitrag zur Kenntnis übereutektischer Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Die Arbeit von HANEMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 1; C. 1914. I. 1484) gibt dem Vf. Veranlassung zu Bemerkungen über die Priorität, die Schmelztemp. der Carbide Fe_3C und Fe_2C , das Festwerden von an Graphit gesättigten Schmelzen, die Zahlen von WITTORF, die Zahlen von HANEMANN, über Zementit, Temperaturschwankungen, über die obere Grenze der Kohlenstoffaufnahme, den Einfluß des Druckes auf die Graphitlöslichkeit, die Lage der Schmelzlinie oberhalb ca. 2000°, die Carbide von WITTORF, über den von Vf. u. seinen Mitarbeitern eingehaltenen Analysengang, das Gefüge der an Graphit gesättigten abgeschreckten Legierungen, die D.D. der Fe-C-Legierungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 39—47. 1/10. [23/5.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

S. J. Kalandyk, *Über die Leitfähigkeit von Salzdämpfen*. Die Dämpfe von Zink- und Cadmiumsalzen leiten bekanntlich schon bei 300—400° den elektrischen Strom. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Temp. von W.-Dampf und der Zeit auf dieses Phänomen untersucht, und zwar an den Dämpfen von Cadmiumjod, Zinkbromid und -jodid. Es konnte festgestellt werden, daß auch die sorgfältig getrockneten Dämpfe den Strom leiten, daß aber die Ggw. von W.-Dampf die Leitfähigkeit erhöht. Im ganz trocknen Dampf ist die Leitfähigkeit von der Zeit unabhängig, im feuchten Dampf steigt sie zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Die Temperaturabhängigkeit ist durch ein Exponentialgesetz gegeben von der Form $i = ae^{-\frac{b}{T}}$. Berechnet man hieraus nach der VAN'T HOFFschen Gleichung die Ionisierungswärme und dann die Ionisierungsspannung,

so erhält man wesentlich geringere Werte als für die anderen Gase, nämlich nur 2—3 Volt. Die Dämpfe von *Phosphorpentabromid* und *Schwefeldichlorid*, die bei erhöhter Temp. leicht dissoziieren, leiten den Strom nicht; Dissoziation und Ionisation sind also nicht notwendig miteinander verknüpft. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 634—47. 7/9. [25/6.*] Cavendish Lab. Cambridge und Phys. Lab. der Univ. Kiew.) SACKUR.

W. Reinders und L. Hamburger, *Die höheren Oxyde des Bleis und ihre Dissoziation*. Vf. bestimmten den Dissoziationsdruck von *Mennige* bei 440 u. 610°. Dieser Druck kann aus den Gleichungen:

$$\log p = -\frac{35\,926}{4,571 T} + 11,8976 \quad \text{oder:}$$

$$\log p = -\frac{32\,406}{4,571 T} + 1,751 \log T + 0,000\,216 T + 2,8$$

berechnet werden. Die *Bildungswärme* von *Mennige* aus PbO u. O₂ ergibt sich zu 35926, resp. 35954 cal. bei 550°, nach der zweiten Gleichung zu 33504 cal. bei 17°. Ferner beschreiben Vf. einen *Temperaturregulator für elektrische Öfen*, bei welchem ein Nebenstrom einen Toluolregulator, der bei Überhitzung einen Quecksilberschalter betätigt, heizt u. gestattet, Temp. längere Zeit bis auf ca. 0,2% des Temperaturunterschiedes mit der Umgebung konstant zu halten. — Bei den Oxyden, die durch Sauerstoffentziehung aus PbO₂ entstehen, ist der Dissoziationsdruck sehr stark von der Zus. des Oxyds abhängig; es bilden sich nicht Pb₂O₄, sondern feste Lsgg., deren Zus. bei 361° von PbO₂ bis PbO_{1,86} (bei 381° bis PbO_{1,88}) variieren, und die gegenüber *Mennige* metastabil sind. Die auf nassem Wege bereiteten Bleioxyde mit aktivem Sauerstoff ändern bei der Erhitzung ihre Farbe u. zeigen dieselben Dissoziationsdrucke wie die Dissoziationsprodd. des PbO₂. (Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 71—96. 1/10. [14/7.] Delft. Anorg. und physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

J. C. J. Cunningham, *Das System Bleioxyd-Kupferoxyd*. (Vorläufige Mitteilung.) *Bleioxyd* greift die meisten Tiegelmateriale (Porzellan, Ni, Fe, Ag, Alundum) an; nur *Platin* wird fast gar nicht angegriffen. Der F. von PbO, 875°, wird durch CuO erniedrigt. Wahrscheinlich bilden sich keine Verb. (jedenfalls nicht von der Zus. PbO·CuO oder 2PbO·CuO), dagegen ein Eutektikum (F. ca. 698°). (Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 48—52. 1/10. [23/6.] Liverpool. The MUSPRATT Lab. of Univ.)

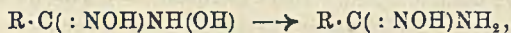
GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Ernest Graham Bainbridge, *Versuche über die Umwandlung einiger Dibromide vom Typus des Äthylendibromids in die entsprechenden Glykole*. Bei der Einw. von Metallacetaten auf Äthylendibromide erhält man je nach der Stellung der Br-Atome verschiedene Resultate. Denn während aus *Äthylenbromid* u. Kaliumacetat selbst bei 200° kein ungesättigtes Prod. entsteht, gewinnt man aus *Propylenbromid* und Kaliumacetat beim Kochen in Eg. nur 35% *Propylenglykoldiacetat* neben viel *trans-α-Brom-Δ^α-propylen*, C₃H₅Br, schweres Öl, Kp. 58—60°, aus *Isobutylenbromid* aber nur *α-Brom-β-methyl-Δ^α-propylen*, C₄H₇Br, Kp. 91—92°. *ψ-Butylenbromid* wird durch Kaliumacetat in Eg. zu 66% in *trans-β-Brom-ψ-butylen* und nur zu einem kleinen Teile in *ψ-Butylenglykoldiacetat* verwandelt; die Ausbeute des letzteren kann durch Anwendung von Silberacetat auf etwa 30% erhöht werden. Für die Umwandlung des *Glykoldiacetats* in *Glykol* ist das Kochen mit einer verd. Lsg. von Natriumäthylat das beste Verf.; die Rk. verläuft katalytisch und führt zu

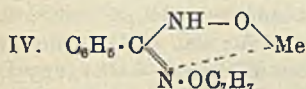
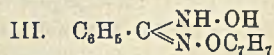
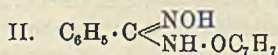
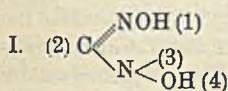
Glykol und Essigester; kleine Mengen W. vermindern die Ausbeute. Die Hydrolyse mit kleinen Mengen NaOH oder Natriumacetat in sd. W., die in äquivalenten Mengen gleich stark wirken, ist wegen der Flüchtigkeit des Glykols mit Dampf nicht sehr günstig. *Trimethylenglykoldiacetat* liefert bei Einw. von verd. NaOC_2H_5 80% *Trimethylenglykol*, während *Propylenglykoldiacetat* und ψ -*Butylenglykoldiacetat* hierdurch nicht verändert werden. Aus α,γ -*Butylenglykoldiacetat* kann man bei Anwendung von 1 Mol. Äthylat 75% α,γ -*Butylenglykol* erhalten, bei kleinen Mengen Äthylat entsteht nur wenig Glykol, das kaum von unverändertem Diacetat zu trennen ist. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2291—2302. Sept. Manchester. Univ. MORLEY Research Labb.) FRANZ.

H. Ley und M. Ulrich, *Über Salzbildung bei Oxyamidoximen. (Über innere Komplexsalze. XI.)* (X: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4040; C. 1914. I. 348.) Zur Bezeichnung der verschiedenen substituierten Oxamidoxime schlagen Vff. ein ähnliches Orientierungsschema vor, wie es früher für die Oxyamide in Vorschlag gebracht wurde (vgl. Formel I.). Die Konstitution wird schon sehr wahrscheinlich gemacht durch die Darstellungsmethode, Einw. von Hydroxylamin auf Hydroximsäurechloride: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Cl}\cdot\text{CR}(\text{:NOH}) = \text{HCl} + \text{HN}(\text{OH})\text{CR}(\text{:NOH})$; ferner sprechen die von WIELAND ausgeführten Synthesen der Nitrolsäuren dafür. Eine weitere Stütze der Formel konnte noch dadurch erbracht werden, daß es gelang, die Oxyamidoxime mit Hilfe von SO_2 zu Amidoximen zu reduzieren:



eine Rk., die über die Sulfaminsäure führt. Aus Benzoxyamidoxim entsteht so Benzamidoxim. Durch diese Reduktion wird das Vorhandensein einer Oximino-, sowie einer primären Hydroxylamingruppe im Mol. der Oxyamidoxime bewiesen. — Von den Schwermetallsalzen sind die durch rotbraune bis dunkelbraune Farbe ausgezeichneten Cuprisalze am meisten charakteristisch. Da die Oxyamide analoge Cuprisalze bilden, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Metall in die primäre Hydroxylamingruppe eingetreten u. mit der Isonitrosogruppe durch Nebenvalenzen verbunden ist. Die abnorme Farbe der Cuprisalze wird lediglich durch die Wrkg. der Nebenvalenzen bedingt.

WIELAND (LIEBIGS Ann. 353. 86) gab dem Cuprisalz des Acetoxyamidoxims die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:NO})\text{N}\cdot\text{H}\cdot\text{OCu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; das Salz besitzt indessen die n. Zus $[\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{N}\cdot\text{H}\cdot\text{O}]_2\text{Cu}$. — Auch die in der 3-Stellung substituierten Oxyamidoxime bilden abnorm farbige, innere Komplexsalze. Es wurde das 2-Phenyl-3-benzyloxyamidoxim untersucht, dessen Cu-Salz rotbraune Nadeln liefert und sich in

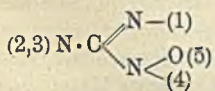


indifferenten Medien mit dieser Farbe löst. Gleichfalls ein abnorm farbiges Cuprisalz bildet das in der 4-Stellung am O substituierte Oxyamidoxim, das 2-Phenyl-4-benzyloxyamidoxim; dieses ist jedoch weniger beständig. Wahrscheinlich ist das Metall nicht in die Oximidogruppe eingetreten, sondern bei der Salzbildung dürfte das Oxyamidoxim (II.) im Sinne der tautomeren Nebenform (III.) reagiert haben, so daß dem inneren Komplexsalz dann die Konstitution IV. zukäme.

Acetoxyamidoxim, aus Acethydroximsäurechlorid u. Hydroxylamin; wurde nicht isoliert, sondern durch Cu-Acetat in das Cuprisalz, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, verwandelt.

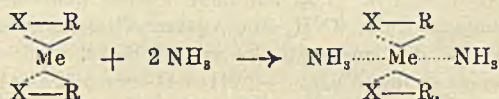
Es wurde nur dies n. zusammengesetzte Salz erhalten. — *Benzhydroximsäurechlorid* wird rein, krystallisierend erhalten aus reinem Benzaldoxim; die Chlorierung kann in Chlf. oder Ä. erfolgen. — Cuprisalz des *Benzoxamidoxims*, $C_{14}H_{14}O_4N_4Cu$, leitet man in die Lsg. des Benzoxamidoxims in absol. A. unter Eiskühlung bis zur Sättigung SO_2 ein, so entsteht *Benzamidoxim*. — *m-Nitrobenzoxamidoxim*, $C_7H_7O_4N_3$, aus m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Hydroxylamin in A. und Ä.; schwach gelbliche Krystalle aus Essigester u. Lg.; F. 118—119°; l. in Ä., Eg., A., Essigester; unl. in Lg., Chlf., W. — Chlorhydrat, durch Einleiten von HCl in die Lsg.; Nd.; F. 158° unter starker Gasentw.; durch Na_2CO_3 wird das Oxyamidoxim zurückerhalten. — Cu-Salz, sepiabraune, krystallinische M. — Ni-Salz, grüne Krystalle; geht nach kurzer Zeit in eine tiefblaue Gallerte über. Die Reduktion mit SO_2 führt zu *m-Nitrobenzenylamidoxim*, $C_7H_7O_3N_3$; intensiv gelb; F. 172°. — Die Tatsache, daß die Verb. $R \cdot C(NH_2) : NOH$ farbig, das Hydroxylaminderivat $R \cdot C(NHOH) : NOH$ aber farblos ist, beweist, daß die an N gebundene OH-Gruppe in ähnlicher Weise hypsochrome Eigenschaften entwickelt, wie andere negative Gruppen. — *2-Phenyl-3-benzylloxamidoxim*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus salzsaurem β -Benzylhydroxylamin in A. + Na-Äthylat und Benzhydroximsäurechlorid in Ä.; Reinigung über das Cu-Salz; silberglänzende Nadeln aus wenig A. durch W.; F. 112—113°; ll. in A. u. Ä.; unl. in W.; gibt tiefblaue $FeCl_3$ -Rk. — Cuprisalz, $C_{28}H_{28}O_4N_4 \cdot Cu$, rotbraune Krystalle; verpufft in Röhren bei 133—135°; l. in Chlf., Bzl., Eg., Pyridin. — Mit Ni-Acetat in A. entsteht eine gelatinöse, hellgraugrüne Abscheidung; ähnlich verhält sich Co-Acetat. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$, weiße Krystalle; F. 170° unter Gasentw. — *2-Phenyl-4-benzylloxamidoxim*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus α -Benzylhydroxylamin und Benzhydroximsäurechlorid; Nadeln aus Essigester und Lg.; F. 109—110°; l. in A., Ä., Essigester, Bzl.; wl. in Lg. $FeCl_3$ -Rk. in A. tiefblau. — Cuprisalz, $C_{28}H_{28}O_4N_4 \cdot Cu$, dunkelbraun, amorph; wird bald mißfarbig; wl. in organischen Medien. — Mit Ni-Acetat gibt das Oxyamidoxim eine grasgrüne, mit Co-Acetat eine braune Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2938—44. 7/11. [14/10.] Leipzig u. Münster. Chem. Inst. d. Univv.) JOST.

H. Ley und H. Winkler, Über Salzbildung bei Oxyguanidinen. (Über innere Komplexsalze. XII.) Substituierte Oxyguanidine vermögen typische innere Komplexsalze zu liefern. Vf. haben diesen Nachweis geführt für Tetraphenylxyguanidin, $(C_6H_5)_2N \cdot C(:N \cdot C_6H_5)N(C_6H_5)(OH)$, Triphenylbenzylxyguanidin, $(C_6H_5)_2N \cdot C(:N \cdot C_6H_5)N(C_7H_7)(OH)$, sowie einige andere Verb. dieser Reihe. Die Schwermetallsalze dieser Acetylhydroxylamine sind durch abnorme Farbe u. alle anderen Eigenschaften ausgezeichnet, die inneren Komplexsalzen zukommen. Man erhielt die Oxyguanidine aus β -substituierten Hydroxylaminen und Triphenylchloramidin: $(C_6H_5)_2N \cdot C(:N \cdot C_6H_5)Cl + NH \cdot R(OH) = (C_6H_5)_2N \cdot C(:N \cdot C_6H_5)NR(OH)$. — Die Bezeichnung ist aus nebenstehender Formel zu ersehen. — *1,2,3,4-Tetraphenylxyguanidin*, $C_{25}H_{21}ON_3$, man erwärmt Triphenylchloramidin u. Phenylhydroxylamin in Toluol u. zers. das Chlorhydrat durch NH_3 ; farblose Rhomboeder aus Bzl.; F. 166°; ll. in Bzl. und Toluol, wl. in A. und Ä.; unl. in Lg. Mit $FeCl_3$ entsteht in Ä. eine bordeauxrote, in A. eine dunkelblaue Färbung. — Chlorhydrat, farblose, quadratische Tafeln aus A. durch Ä.; F. 194°. — Cu-Salz, $(C_{26}H_{20}ON_3)_2Cu$, krystallinisch, schokoladenbraun; zers. sich bei ca. 240°; l. in Chlf., Bzl., Ä. — Ni-Salz, olivgrüne, sechseckige Tafeln. — Co-Salz, schwarze Kryställchen, die braunen Strich u. rotbraune Lsgg. geben. — Durch Reduktion des Tetraphenylxyguanidins mit SO_2 in A. entsteht *Tetraphenylguanidin*. — *1,2,3-Triphenyl-4-p-tolylxyguanidin*, $C_{26}H_{23}ON_3$, aus Triphenylchloramidin und p-Tolylhydroxylamin; fast weiße, schwach grünliche Nadeln; F. 164°. — Cuprisalz, glänzende Blättchen



aus h. Toluol. — 1,2,3-Triphenyl-4-benzoyloxyguanidin, $C_{28}H_{28}ON_3$, aus Triphenylchloramidin und β -Benzylhydroxylamin in Toluol; Reinigung über das Cu-Salz; farblose, monokline Krystalle aus Bzl.; F. 139°; l. in organischen Medien. $FeCl_3$ gibt in A. eine violette, bald schwarzgrün werdende Färbung. — Cuprisalz, rot, Lsg. in Bzl. und Chlf. gelbrot. — Ni-Salz, grünlichgelbe Krystallnadeln, wl. in k. A. — Co-Salz, schokoladenbraunes Krystallmehl. — Phenylcyanamid liefert mit β -Benzylhydroxylamin in A. Phenylbenzoyloxyguanidin(?) nicht rein. Das Ni-Salz, $(C_{14}H_{14}ON_3)_2Ni$ (?), bildet dunkle, warzig aggregierte Krystalle von braunem Strich; wl. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2945—47. 7/11. [14/10.] Leipzig u. Münster. Chem. Inst. d. Univv.) Jost.

H. Ley, Über Restaffinität bei inneren Komplexsalzen. Über innere Komplexsalze. XIII. Zwischen eigentlichen Salzen und typischen inneren Komplexsalzen müssen Übergänge existieren. Um angenäherte zahlenmäßige Belege zu gewinnen, wie weit eine Restaffinität bei inneren Komplexsalzen noch besteht, wurden verschiedene Vertreter dieser Verbindungsklasse auf ihr Vermögen, NH_3 zu addieren, untersucht. Auch wurden Verss. zur Messung der NH_3 -Tensionen über den festen Ammoniakaten der inneren Komplexsalze angestellt. — Die Addition von NH_3 an ein festes, inneres Komplexsalz, z. B. $Me(RX)_2$, verläuft wahrscheinlich häufig so, daß in erster Phase eine koordinativ gesättigte Verb. gebildet wird:

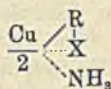


In zweiter Phase werden dann die Bindungen $Me \cdots X$ gelöst und durch $Me \cdots NH_3$ ersetzt, wodurch ein gewöhnliches Komplexsalz $[Me \cdot 4NH_3](RX)_2$ oder $[Mg \cdot 6NH_3](RX)_2$ entsteht. Bisweilen läßt sich die stufenweise Addition durch die Farbänderung verfolgen, z. B. beim Cuprisalz des Acetylacetons ($RX = CH_3 \cdot O$).

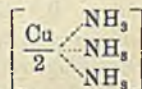
C : $CH \cdot CO \cdot CH_3$):



blau.



hellgrün.



dunkelblau.

Ähnliches wurde beim Cupribenzoylacetone, Kupferacetessigester und Glycinkupfer beobachtet.

Hinsichtlich der Fähigkeit zur Addition von NH_3 verhalten sich die inneren Komplexsalze sehr verschieden. Bei vielen dieser Salze sind mehr oder weniger große Beträge von Restaffinität disponibel; bei anderen wiederum gelingt es nicht, NH_3 zu addieren (Cuprisalze der Oxyamide u. verwandter Verb.). Diese Unterschiede werden nur verständlich, wenn man neben der Zahl auch noch die Stärke der Bindungen in Betracht zieht. — Beim Oxyamidinkupfer ist das Metall durch 2 Haupt- und 2 Nebervalenzen in Anspruch genommen, bei dem ebenfalls gesättigten Glycinkupferammoniakat durch eine größere Zahl von Nebervalenzen; daraus muß geschlossen werden, daß es sich im ersten Falle um wesentlich stärkere Haupt- und Nebervalenzen handelt. Für die Organometallverb. ist folgendes anzunehmen: Die Stärke der Bindung durch Haupt- und Nebervalenzen ist in Summa für ein Metallatom konstant, was natürlich bedeutet, daß zwischen Haupt- und Nebervalenzen kein eigentlicher Unterschied besteht. Entspricht die Summe dem konstanten Maximalwert, so zeigt das Salz keine weitere Valenzäußerung und

verhält sich wie eine gesättigte Verb. Ist die Nebenvalenzbindung schwächer, so hat das Salz Tendenz zur Addition. Ein extremer Fall ist der, daß die Bindung durch Hauptvalenzen einen so großen Wert erreicht, daß annähernd der gesamte Valenzbetrag dadurch verbraucht wird. Dieser Fall dürfte im Hg-Diphenyl und ähnlichen Verb. realisiert sein, die sich als völlig gesättigte Verb. verhalten.

Somit dürften sich die gesättigten inneren Komplexsalze zwischen folgenden beiden Extremen einordnen lassen: Den hauptvalenzgesättigten Verb. (gewissen Organometallen) und den nebenvalenzgesättigten Verb. {z. B. den Komplexen $[\text{Me} \cdot 6\text{NH}_3]\text{Xn}$ }. — In der Regel werden noch gewisse Valenzbeträge disponibel sein. Zu den Komplexsalzen, die auch bei niederer Temp. keine Affinität gegen NH_3 verraten, gehören (nach Verss. von H. Winkler, der auch nachstehende Verss. ausführende) die Cu- u. Ni-Salze der Vertreter der Biguanidklasse, das gelbe Iminodibenzamidnickel, das blaßviolette Cu-Salz des Guanylharnstoffs, das rote Allylbiguanidkupfer u. das rosenrote Biguanidkupfer. Ferner erwiesen sich als äußerst gesättigt die Kobaltisalze der Isonitrosoketone und der Aminosäuren. — Die Additionsverss. wurden ausgeführt in dem früher (Ztschr. f. Elektrochem. 1905. 585) beschrieben, neuerdings verbesserten App.

Piperidoessigsäures Kupfer, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Cu}$, blaue Krystalle mit $4\text{H}_2\text{O}$ aus A.; wird über P_2O_5 wasserfrei und veilchenblau; addiert bei gewöhnlicher Temp. 5 Mol. NH_3 . — *Cupriacetylaceton*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$; lange Prismen (violettblaugrün pleochroitisch) aus Chlf. und A. Das hellblaue Pulver geht bei Zimmertemp. in das hellgrüne Ammoniakat $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ über, dessen Dissoziationsspannung wesentlich größer ist als die der analogen Co- und Ni-Salze. Bei -20° entsteht ein dunkelblaues Ammoniakat mit 5NH_3 . — Nickel- und Kobaltoacetylaceton nehmen im trockenen Zustande 2 Mol. NH_3 auf. — Das grüne Kobaltiacetylaceton addierte kein NH_3 . — *Cupribenzoylaceton*, $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_2$, nimmt bei Zimmertemp. 2 Mol. NH_3 auf, wobei die blaugrüne Farbe in Grüngelb umschlägt. Zeigt bei gewöhnlicher Temp. einen hohen NH_3 -Druck und geht schon bei -5° , rascher bei -20° in eine blaue Verb. über, wahrscheinlich ein Hexamminsalz. — *Cupriacetessigester*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, verhält sich wie die Diketonate; bei gewöhnlicher Temp. entsteht das Salz $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ohne daß die grüne Farbe wesentlich geändert wird; bei -30° erfolgte B. eines tiefblauen Komplexsalzes. — *Cinchoninsäures Cu*, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$; das veilchenblaue Salz wird unter Aufnahme von 6NH_3 blau. — *Kupferacetatammoniak*, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3$, durch Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lsg. von $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}$, H_2O bei $60-65^\circ$; blauviolette Krystalle aus 96%ig. A. — Die Stärke der Nebenvalenzbindung, mit der NH_3 oder ein Amin von einem n. Metallsalz bei gegebener Temp. gebunden wird, kann zahlenmäßig durch Messung des Partialdrucks über dem Komplexsalz festgestellt werden. Die Messung der Tension des Kupferglycinoammoniakats geschah mit Hilfe des verbesserten App. von JARRY. Vf. beschreibt im Original an Hand einer Figur den App. und das Arbeiten mit demselben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2948—56. 7/11. [14/10.] Leipzig und Münster. Chem. Inst. d. Univv.) Jost.

T. W. A. Shaw, *Die katalytische Reduktion der Ölsäure und des Baumwollsaamenöls mittels Wasserstoff in Gegenwart fein zerteilten Nickels*. Die Reduktion wurde ausgeführt durch Behandeln a) von Ölsäuredämpfen bei vermindertem Drucke, und b) von fl. Ölsäure unter verschiedenen hohen Drucken u. Temp. mit Wasserstoff. Die verwendeten App. werden an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Auf dem Wege zu a) wurden bei 200 mm Druck 20% der S. reduziert; die übrigen angestellten Verss. ergaben bei anderen Versuchsbedingungen geringere Werte bis hinab zu 5% bei 100 mm Druck. Auf

dem Wege zu b) wurden bei einer Versuchsdauer von je 6 Stunden bei einer Versuchsreihe gefunden:

Druck	Temperatur	Betrag der reduzierten S.
50 Atm.	250°	35%
25 „	250°	20%
5 „	250°	4%

Es zeigt sich also, daß bei sonst gleichen Bedingungen einer Zunahme des Druckes auch eine Zunahme des Betrages der reduzierten S. entspricht. — Bei Verss. mit Baumwollsamööl wurden bei einer Temp. von 200° und Drucken von 25 u. 50 Atm. über 50% der Glyceride reduziert; das erhaltene Erzeugnis ergab einen F. von etwa 50°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 771—74. 15/8. [10/4.*.]

RÜHLE.

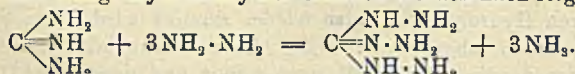
Prafulla Chandra Rây und Francis Vito Fernandes, *Einwirkung von Monochloressigsäure auf Thioharnstoff und monoalkylierte Thioharnstoffe*. Thioharnstoff oder seine Monoalkylderivate geben mit Monochloressigsäure in W. Formamidinthioessigsäuren, in Aceton deren Hydrochloride; diese Tatsachen stehen im Widerspruch zu den Anschauungen von DIXON und TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London 101. 2502; C. 1913. I. 1270) über die Konstitution des Thioharnstoffs, der hier in seiner tautomeren Form reagiert, und über sein Verhalten gegen Halogen-derivate, da hier in dem nichtionisierenden Aceton Hydrochloride entstehen. — *Formamidinthiolessigsäure*, $C_3H_6O_2N_2S = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Thioharnstoff und Monochloressigsäure in W. bei mehrstdg. Stehen, weißer amorpher Stoff, wl. in h. W.; $C_3H_6O_2N_2S \cdot HCl$, weiße Krystalle, ll. in h. W., zl. in h. A. — *Methylformamidinthiolessigsäurehydrochlorid*, $C_4H_8O_2N_2S \cdot HCl = CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, HCl, aus Methylthioharnstoff u. Monochloressigsäure in Aceton, weiße Nadeln, ll. in W. — *Allylformamidinthiolessigsäurehydrochlorid*, $C_6H_{10}O_2N_2S \cdot HCl = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, HCl, weiße Nadeln, l. in W. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2159—61. Sept. Calcutta. Presidency College.) FRANZ.

Guido Pellizzari und Augusto Gaiter, *Über die Darstellung des Aminoguanidins und des Diaminoguanidins*. I Aminoguanidin. Das Aminoguanidin entsteht durch Reduktion des Nitroguanidins (THIELE, LIEBIGS ANN. 270. 1) oder durch Einwirkung von Cyanamid auf Hydrazin (PELLIZZARI, CUNEO, Gazz. chim. ital. 24. I. 453). Bisher war der erstere Weg der bessere. Da aber inzwischen die Ausgangsmaterialien für die zweite Darstellungsweise zu technisch leicht zugänglichen Körpern geworden sind, haben sich Vf. eingehender mit der zweiten Rk. beschäftigt, und es ist ihnen gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen der gesuchte Körper in Form des Bicarbonates in fast theoretischer Ausbeute in einfachen und rasch ausführbaren Operationen gewonnen werden kann. Das bisherige Verf., längeren Kochens einer alkoh. Lsg. von Cyanamid mit Hydrazinsalzen, gibt Nebenrkk., wobei das entstandene Prod. durch Hydrolyse teilweise wieder zerstört wird. Das Verf. wurde deshalb folgendermaßen abgeändert: 100 g Calciumcyanamid (frisch dargestelltes Handelsprod.) wurden in 250 cem W. suspendiert und dazu unter Umrühren 19 cem H_2SO_4 (von 65,5° Bé) + 200 cem W. sowie 60 g pulverisiertes Hydrazinsulfat gegeben. Man läßt die breiige M. unter Umrühren 1 Stde. stehen, bringt aufs Filter und wäscht mit 250 cem W. nach. Das Filtrat erwärmt man auf dem sd. Wasserbade und engt dabei gleichzeitig auf ca. 200 cem ein. Ist die Fl. unterdessen sauer geworden, so neutralisiert man noch mit etwas Calciumcyanamid. Das Filtrat wird unter Ersatz des verdampfenden W. auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Cyanamid verschwunden ist (prüfen mit ammoniakalischem Silbernitrat), Dauer des

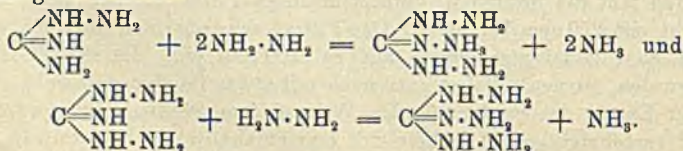
Erwärmens etwa 7 Stdn. Nach dem Erkalten fügt man 48 g Kaliumbicarbonat gel. in 200 cem W. hinzu und sammelt nach längerem Stehen das abgeschiedene fast reine Prod. auf dem Filter. Die Ausbeute beträgt, wenn man von frischem, unzersetztem Calciumcyanamid ausgeht, 54 g. Zus. des Prod. entspricht der Formel $\text{CH}_6\text{N}_4 \cdot \text{CO}_3\text{H}_2 - \text{CH}_6\text{N}_4 \cdot \text{HBr}$ durch Suspendieren des Bicarbonates in W. und Neutralisieren der Suspension mit HBr; prismatische Nadeln aus W., F. 149° unter Zers.; ll. in W. doch sehr viel weniger als das Chlorhydrat; wl. in k., ll. in w. W.

II. Diaminoguanidin. Die Halogencyanide müssen mit Hydrazin, analog der Rk. mit Ammoniak, Cyanhydratid geben. Man erhält jedoch statt dieser noch unbekanntes Verb. das Salz des Diaminoguanidins, indem sich das intermediär wohl entstandene Cyanhydratid mit dem gleichzeitig gebildeten Hydrazinsalz zu Diaminoguanidinsalz vereinigt. Mit Chloreyan, welches, da es gasförmig ist, weniger bequem ist, entsteht das Chlorhydrat (vgl. dazu Gazz. chim. ital. 35. I. 291 und die fast gleichzeitig erschienene Mitt. von STOLLÉ und HOFMANN Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4524, über Prioritätsansprüche außerdem PELLIZZARI, CANTONI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 283). Läßt man Hydrazinhydrat in wss. Lsg. einwirken, so ist die Ausbeute gering, und die Reinigung von gleichzeitig gebildeten beträchtlichen Mengen Aminoguanazol und etwas Aminocarbazid mühsam. Läßt man dagegen das W. fort und bringt die Stoffe unter Ä. zur Rk., so erhält man sofort und mit guter Ausbeute ein ziemlich reines Prod. 40 g Hydrazinhydrat werden mit 100 cem gewöhnlichem Ä. überschichtet und unter Kühlung tropfenweise eine Lsg. von 42,5 g Bromcyan in 100 cem Ä. zugegeben, wobei eine heftige Rk. einsetzt. Die sich abscheidende M. arbeitet man mit einem Glasstab durch, bis der Geruch nach Bromcyan verschwunden ist. Die M. darf dann nicht mehr alkal. reagieren. Man gießt den Ä. ab und nimmt den Rückstand in A. auf. Bromhydrat, $\text{CH}_6\text{N}_5 \cdot \text{HBr}$ krystallisiert aus A. in opaken kleinen Krystallen oder in langen transparenten Nadeln, die sich langsam schon in der Fl., rascher nach dem Abfiltrieren in die erste Form zurückverwandeln. F. 262 bis 263° unter langsamer Zers. (in der früheren Mitt. ist irrthümlich F. 267° angegeben worden) — Nitrat $\text{CH}_6\text{N}_5 \cdot \text{HNO}_3$ aus dem Bromhydrat mittels Bleinitrat. Ziemlich große farblose prismatische Nadeln, F. 143°; sl. in W., weniger in A. Die konz. Lsg. gibt mit Kupfernitrat und Natriumacetat einen intensiv dunkelblauen, krystallinischen Nd., welcher durch W. bedeutend heller wird. — Nitrat des Dibenzaldiaminoguanidins, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HNO}_3$ aus Diaminoguanidinnitrat (1 Mol) und Benzaldehyd (2 Mol.) in wss. Lsg. (Die Kondensation wird begünstigt durch Zufügen einiger Tropfen HNO_3 zur Reaktionsfl.) Farblose Nadeln aus W., F. 211—212° färbt sich am Licht intensiv rot; ll. in A., wl. in W. (Gazz. chim. ital. 44. II. 72—77. 18/7. Genf. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Guido Pellizzari und Augusto Gaiter, *Über das Triaminoguanidin*. Salze des Triaminoguanidins können leicht durch Erwärmen von Salzen des Guanidins mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat erhalten werden nach folgendem Schema:



Ebenso leicht erfolgt die Rk. auch durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Amino- und Diaminoguanidinsalze:



Die Einw. geschieht durch 2—5-stdg. Erwärmen der konz. wss. oder alkoh. Lsgg. der Salze mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat. Bei Anwendung von wss. Lsgg. löst man das Salz in der doppelten oder dreifachen Menge W., erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Verdunsten des größten Teiles des W. und krystallisiert den Rückstand aus W. um. Oder man löst das Salz in 4—6 Teilen A. und erwärmt nach Zufügen der berechneten Menge Hydrazinhydrat am Rückflußkühler. Vf. haben dargestellt das Nitrat, das Bromhydrat, das Chlorhydrat und das Sulfo-cyanat des Triaminoguanidins, welche ohne weiteres als gut krystallisierende und völlig farblose Salze erhalten werden, obwohl die Reaktionsfl., wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an geringen Mengen Diaminotetrazin oder ähnlicher Substanzen, mehr oder weniger rot gefärbt ist. Das Pikrat wurde aus einem der eben genannten Salze durch doppelte Umsetzung erhalten. Am praktischsten für diese Synthese sind natürlich die Salze des Guanidins und Aminoguanidins, weil sie im Handel erhältlich sind. Aus dem Carbonat des Guanidins oder Bicarbonat des Aminoguanidins (über eine vorteilhafte und rasche Darstellungsweise dieses letzteren vergleiche die vorhergehende Mitteilung) gelangt man durch Neutralisieren mit einer Säure in Ggw. von W., Zufügen der berechneten Menge Hydrazinhydrat und Erwärmen zu dem entsprechenden Salze des Triaminoguanidins. Die Salze des Triaminoguanidins reagieren leicht mit Aldehyden unter B. der entsprechenden Kondensationsprodd. mit je 3 Mol. Aldehyd. Das Chlorhydrat des Triaminoguanidins ist bereits von STOLLÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3548) durch mehrtägiges Erwärmen von Tetrachlorkohlenstoff mit Hydrazinhydrat in einem NH_3 -Strom dargestellt worden, doch ist die Ausbeute gering, und die Reinigung so schwierig, daß die Verb. vom Autor lieber in Form der Benzalverb. isoliert wurde, welche sich jedoch nicht in das ursprüngliche Salz des Triaminoguanidins zurückverwandeln läßt, da sie beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Hydrazin und Carbohydrazid gespalten wird.

Experimenteller Teil. *Triaminoguanidinnitrat*, $\text{CH}_5\text{N}_6 \cdot \text{HNO}_3$, dargestellt aus Aminoguanidinnitrat in alkoh. Lsg. oder aus Guanidinnitrat, bezw. Aminguanidinbicarbonat in wss. Lsg. (Erwärmen 3—4 Stdn., Ausbeute 12 statt 13,6 g). Farblose Nadeln aus W., F. 216° unter Zers. und Gasentw., schm. bei langsamem Erhitzen bereits einige Grade früher; sl. in W., weniger in k. W., swl. in A., selbst in h. — *Tribenzaltrieminoguanidinnitrat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} = \text{C} : \text{NH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch Zufügen von Benzaldehyd unter Rühren zu der mit HNO_3 angesäuerten, wss. Lsg. des Triaminoguanidinnitrats. Weißliche, mkr. Nadeln aus W. mit $3\text{H}_2\text{O}$, die aus A. umkrystallisierte Substanz bildet weißgelbliche Nadeln und scheint ebenfalls 3 Mol. W. zu enthalten, die jedoch beim Trocknen an der Luft bereits teilweise entweichen. Wird bei 100° wasserfrei.

Bromhydrat des Triaminoguanidins, $\text{CH}_5\text{N}_6 \cdot \text{HBr}$, entsteht auch durch Einw. von Bromcyan (1 Mol.) auf 3 Mol. Hydrazinhydrat u. findet sich daher manchmal als Nebenprod. bei der Darst. des Bromhydrats des Diaminoguanidins, wenn man zu wenig Bromcyan angewendet hatte. Ferner entsteht es auch bei der Zers. des Bromhydrats des Diaminoguanidins durch Erhitzen auf 150—160° neben NH_3 und anderen Zersetzungsprodd. Am einfachsten wird es aus Guanidincarbonat oder besser Aminoguanidinbicarbonat auf dem eingangs erläuterten Wege gewonnen. Nadeln aus W., F. 232° (bei raschem Erhitzen) unter Zers. und starker Gasentw. bei langsamem Erhitzen zers. sie sich schon einige Grade vorher; ll. in w., wl. in k. W., wl. in A. auch in der Wärme. — *Bromhydrat des Tribenzaltrieminoguanidins*, $\text{CH}_2\text{N}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gelbliche Krystalle aus A., ll. in A.; hat keinen scharfen F., sondern beginnt sich beim Erhitzen gegen 145—150° zu zers.

Chlorhydrat des Triaminoguanidins, $\text{CH}_5\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$, Darst. analog wie das Nitrat; weiße, opake Prismen aus W., transparente, dünne Nadeln aus A., F. 231° unter

Zers., schm. bei langsamem Erhitzen etwas früher (STOLLÉ, F. 229°; swl. in A. — *Chlorhydrat des Tribenzaltriainoguanidins*, $\text{CH}_2\text{N}_6(\text{C}_7\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (von STOLLÉ bereits hergestellt, aber als wasserfrei beschrieben — der von ihm gefundene Mindergehalt an Cl wurde von ihm irrtümlich einen HCl-Verlust beim Verwittern an der Luft zugeschrieben), Krystalle aus A., sl. in A. — *Tribenzaltriainoguanidin*, $\text{CH}_2\text{N}_6(\text{C}_7\text{H}_5)_3$, aus dem vorher genannten Salz durch Natriumcarbonat in wss. Suspension; gelbe Nadeln aus A., F. 193° (STOLLÉ, F. 196°); wl. in A.

Sulfocyanat des Triainoguanidins, $\text{CH}_2\text{N}_6 \cdot \text{HCNS}$, Nadeln aus wenig A., F. 136° ohne Zers., ll. in A. und W. — *Pikrat*, $\text{CH}_2\text{N}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, gelbe Nadeln aus W., F. 171°, zers. sich erst oberhalb des F.; zl. in W., krystallisiert aus A. in Lamellen. — Die Darst. und Reinigung des Sulfats und Oxalats bietet große Schwierigkeiten, da diese Salze außerordentlich l. in W. sind. (Gazz. chim. ital. 44. II. 78—85. 18/7. Genf. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

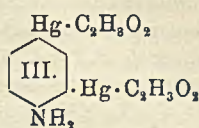
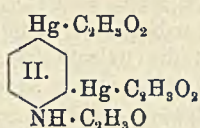
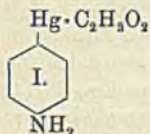
A. Kötze und H. Schneider, *Amidooxyäthylbenzole. Phenyl-1-amino-1-äthanol-2*. Durch die Erkenntnis des *Hordenins* als p-Oxyphenyldimethyläthylamin und des *Adrenalins* als eines Stoffes der Zus. $(\text{HO})_2(3,4)\text{C}_6\text{H}_3(1)\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ ist das Studium von Aminoalkoholen, die als Abkömmlinge des Äthylbenzols anzusprechen sind, angeregt. Zu Beginn der Unterss. war das *Phenyl-1-amino-1-äthanol-2*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1866; C. 1914. II. 217), das Isomere des Phenyl-1-amino-2-äthanol-1, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NH}_2)$ (THIELE, Diss. Göttingen 1914) nicht bekannt. Die Herst. erfolgt am besten durch Reduktion des Phenyl-1-oximino-1-äthanol-1 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1623) mit Natriumamalgam in wss. Alaunlg. oder mit Natriumamalgam unter CO_2 -Einleiten in die wss. Lsg. Nebenbei entsteht *Phenyl-1-amino-1-äthanol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. Das Reduktionsgemisch wird 3—5 Stdn. mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in HCl aufgefangen. Das Gemisch der mit Tierkohle gereinigten Chlorhydrate erstarrt langsam im Vakuumexsiccator. Die Trennung der beiden Basen erfolgt auf folgende Weisen: Das Chlorhydratgemisch wird in absol. A. gel. und mit absol. Ä. ausgefällt, wobei das des Amins sich in Krystallwolken abscheidet, das des Aminoalkohols ölig zu Boden sinkt. Durch rasches Dekantieren sind beide Prodd. rein erhalten. Werden die Reduktionsprodd. nur $\frac{3}{4}$ —1 Stde. anstatt 3—5 Stdn. mit Wasserdampf destilliert, so geht nur das Amin über.

Das *Chlorhydrat des Phenyl-1-amino-1-äthans*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NCl}$, stellt schneeweiße Krystalle vom F. 158° dar. — Gibt beim Acetylieren die *N-Acetylverb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ vom Kp. 287°. — *Harnstoff*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$. Aus A., F. 137°. — Die *freie Base* $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ hat den Kp. 184—185°. Die Monomethylverb. ist ebenfalls hergestellt.

Phenyl-1-amino-1-äthanol-2 gibt ein Chlorhydrat $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ONCl}$ in Form einer weißen Salzmasse von scharfem Geschmack vom F. 146—147°. Der *freie Aminoalkohol* siedet in CO_2 -freier Luft bei 261°. Helligelbes Öl, welches zu zwischen 50 und 60° schm. Krystallen erstarrt. Der F. des *Harnstoffs*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2$, liegt bei 167,5°. — Das *N-Benzoylprod.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, hat aus A. den F. 150°. — Durch Acetylieren resultiert *Phenyl-1-benzoylamino-1-äthanolacetat-2*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Aus A., F. 118°. — *Phenyl-1-dichloracetylamino-äthanol-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2$. Zur B. wird die mit Na in A. aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base mit Dichloressigester versetzt. Aus 30%ig. h. A. weiße Schuppen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 136—40. 4/7. [21/6.] Göttingen.) STEINHORST.

L. Vecchiotti, *Neue Verbindung zwischen Quecksilberacetat und Anilin*. Bei der Einw. von 1 Mol. Quecksilberacetat auf 1 Mol. Anilin entsteht die Verb. I., während durch Einw. von 2 Mol. Quecksilberacetat auf 1 Mol. Acetanilid eine Verb. von der wahrscheinlichen Formel II. erhalten wird (vgl. PESCI, Gazz. chim.

ital. 29. I. 394 und Chem.-Ztg. 1899. 23 Nr. 7). Eine der letzteren analoge Verb. hat Vf. aus Quecksilberacetat (2 Mol.) und Anilin (1 Mol.) hergestellt. Die Konstitution dieser Verb. zu III. wurde sichergestellt durch folgende Rkk. Die Verb. wurde acetyliert und in dem so erhaltenen Acetylderivat das Quecksilber durch Br ersetzt. Es entstand das bekannte 1,2,4-Dibromacetanilid, wodurch die 2,4-Stellung der $-\text{Hg}\cdot\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppen bewiesen ist.



Experimenteller Teil. Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NHg}_2$ (III.), durch Zufügen von 23,25 g Anilin zu einer Lsg. von 160 g Hg-Acetat in 200 ccm W. Die nach 2-tägigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden in ammoniumacetathaltigem W. suspendiert, durch vorsichtigen Zusatz von NH_3 in Lsg. gebracht und durch Neutralisieren des Filtrats mit Essigsäure wieder ausgefällt. Der nach 12-stdg. Stehen abgeschiedene Nd. wurde mit essigsäurehaltigem W. gekocht und noch einmal wie oben behandelt. Aus Prismen bestehende Warzen, F. 206°; l. in Eg. und NH_3 (bildet mit letzterem wahrscheinlich eine Verb.), wl. in sd. W., unl. in A. — *Acetylderivat* (*Acetat des 2,4-Dimercurioacetanilids*), $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NHg}_2$ (II.), durch 12-stdg. Kochen des Dimercurioanilinacetats mit Acetanhydrid am Rückflußkühler. Farblose, mkr. Tetraeder, F. 220°; hat denselben F. wie die Verb. von PESCI (l. c.). Zers. des Acetylderivats mittels Brom. Die Verb. wurde in warmem Acetanhydrid gel. und nach dem Abkühlen tropfenweise mit Br in Eg. versetzt. Das Rk.-Prod. (2,4-Dibromacetanilid) wurde durch Verdünnen der Rk.-Fl. mit W. und Aussalzen mit NaNO_3 verunreinigt mit Quecksilberbromid erhalten, von welchem es durch Lösen in A. und Zufügen von etwas NH_3 befreit wurde, F. 146°. — *Hydroxyd des 2,4-Dimercurioanilins*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Hg}\cdot\text{OH})_2$, durch Verreiben des Acetats mit W. und Behandeln mit verd. KOH. Mkr. Nadeln, zers. sich bei 250°, ohne zu schm.; wl. in sd. W., unl. in A. (Gazz. chim. ital. 44. II. 34—38. 18/7. Bologna. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

John Theodore Hewitt, Gladys Ruby Mann und Frank George Pope, *Farbe und Konstitution von Azoverbindungen*. Teil VI. (Teil V: Journ. Chem. Soc. London 97. 511; C. 1910. I. 1705.) Die *Absorption* der aus diazotiertem p-Aminoacetophenon und Phenolen erhaltenen Azoverbb. in A. wird durch Alkali stärker verändert, als die der entsprechenden Phenylhydrazone, was durch die Salzformeln: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OK})\text{:C}_6\text{H}_4\text{:N:N:C}_6\text{H}_4\text{:O}$, bzw. $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OK}$ erklärt werden kann. — *p-Acetylbenzolazophenol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, aus diazotiertem p-Aminoacetophenon beim Kuppeln mit Phenol, orangerote Tafeln aus verd. A., F. 196°; durch Alkali wird die braune alkoh. Lsg. purpurn. *Acetylderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, braunrote Prismen aus Eg., F. 130°. *Benzoylderivat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, mittels Benzoylchlorid in Pyridin erhalten, scharlachrote Prismen, F. 210°. *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_4$, aus dem Azophenol u. Phenylhydrazin in A., braungelbe Nadeln aus verd. A., F. 194°. — *p-Benzoylbenzolazophenol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, aus diazotiertem p-Aminobenzophenon und Phenol, orangerote Nadeln aus verd. A., F. 157°. *Acetylderivat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, braunrote Tafeln aus Eg., F. 159°. *Benzoylderivat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, mit Pyridin dargestellt, orangerote Nadeln aus Eg., F. 162°. — *p-Acetylbenzolazo-p-kresol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, braunrote Nadeln aus A., F. 122°. *Acetylderivat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, braune Nadeln aus verd. A., F. 104°. *Benzoylderivat*,

$C_{22}H_{18}O_3N_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, braune Nadeln aus verd. A., F. 139°. *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}ON_4$, aus den Komponenten in Eg., dunkelbraune Nadeln aus Eg., F. 156°. — *p-Benzoylbenzolazo-p-kresol*, $C_{30}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 148°. *Acetylderivat*, $C_{22}H_{18}O_3N_2$, braunrote Nadeln aus A., F. 94°. *Benzoylderivat*, $C_{27}H_{20}O_3N_2$, orangerote Nadeln aus Eg., F. 151°.

p-Acetylbenzolazo- α -naphthol, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus diazotiertem p-Aminoacetophenon u. α -Naphthol in 96%ig. A., dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 248—249° (Zers.); die tiefrote Lsg. in A. wird bei Zusatz von Alkali purpurn. *Acetylderivat*, $C_{20}H_{16}O_3N_2$, orange Nadeln aus Eg., F. 141°. *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{18}O_3N_2$, dunkelrote Nadeln, F. 214°. — *p-Benzoylbenzolazo- α -naphthol*, $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, braunrote Nadeln aus Eg., F. 241° (Zers.). *Acetylderivat*, $C_{25}H_{18}O_3N_2$, braune Nadeln aus verd. A., F. 140°. *Benzoylderivat*, $C_{30}H_{20}O_3N_2$, mit Pyridin dargestellt, orange Nadeln aus Eg., F. 164°. Beide α -Naphtholderivate erleiden eine verhältnismäßig geringe Veränderung der Absorption, wenn die alkoh. Lsg. alkal. wird, und reagieren nicht mit Phenylhydrazin; es ist demnach nicht unmöglich, daß sie in der alkoh. Lsg. eine chineoise Konstitution: $R \cdot C(OH) : C_6H_4 : N : N : C_{10}H_6 : O$ haben. — *p-Acetylbenzolazo- β -naphthol*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, scharlachrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 183°. *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{20}ON_4$, aus den Komponenten in Eg., dunkle Krystalle aus Eg., F. 201°. — *p-Benzoylbenzolazo- β -naphthol*, $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, scharlachrote Nadeln aus Eg., F. 189°, läßt sich nicht acylieren. — Die einander entsprechenden Acetyl- und Benzoylbenzolazoverbb. zeigen keinen erheblichen Unterschied in der Absorption. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2193—2204. Sept. London. Univ. East London College.) FRANZ.

Frederick Challenger, *Organische Derivate des Wismuts*. Teil I. *Darstellung und Eigenschaften einiger tertiären, aromatischen Bismutine und ihrer Halogen-derivate*. *Triphenylbismutindibromid*, Nadeln aus PAe., F. 118° bei gewöhnlichem, F. 123—124° bei schnellem Erhitzen in einem auf 80° vorgewärmtem Bade, zerfällt bei 2-stünd. Kochen in trockenem Bzl. oder beim Erhitzen auf 100° in *Diphenylbrombismutin*, F. 154—156°, und Brombenzol und liefert bei Einw. von C_6H_5MgBr in Ä. *Triphenylbismutin*, *Diphenylbrombismutin* und *Phenylbrombismutin*; in der letzteren Rk. entsteht wahrscheinlich Tetraphenylbismutoniumbromid, das in Triphenylbismutin und C_6H_5Br zerfällt; ganz ähnlich verläuft die Rk. mit C_2H_5MgBr , in welcher wohl Triphenyläthylbismutoniumbromid C_2H_5Br abspaltet. Aus *Diphenylbrombismutin* in Chlf. und 1 Mol. Brom entstehen *Phenyläthylbrombismutin*, $C_8H_6Br_2Bi$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 205—206°, Brombenzol und etwas $BiBr_3$, das bei überschüssigem Br allein neben C_6H_5Br erhalten wird. Bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf *Diphenylbrombismutin* wurde statt des erwarteten *Diphenyläthylbismutins* nur *Triphenylbismutin* gefunden. — *Diphenyl- α -naphthylbismutin*, $C_{21}H_{17}Bi$, aus α -Naphthylmagnesiumbromid (17 g α -Bromnaphthalin, 2 g Mg) und 26,5 g *Diphenylbrombismutin* bei 2 $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen in Ä., Krystalle aus Chlf. + A., F. 118—119°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä.; konz. HCl. zers. zu Benzol und Naphthalin; das mit 1 Mol. Brom in Ä. dargestellte Dibromid, gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 140°, spaltet bei 100° α -Bromnaphthalin ab, ist aber gegen h. konz. HCl ziemlich beständig. — *Tri- α -naphthylbismutin*, $C_{30}H_{21}Bi$, aus wasserfreiem $BiBr_3$ und 3 Mol. α -Naphthylmagnesiumbromid in Ä., fast farblose Nadeln aus Chlf. + A., F. 235°, zll. in Chlf., CCl_4 , Bzl., wl. in h. A., fast unl. in Ä., PAe.; h. konz. HCl erzeugt $BiCl_3$ u. $C_{10}H_8$; mit Br in Chlf. entsteht das Dibromid, gelbe Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 119—121° (bei nicht zu langsamem Erhitzen), das

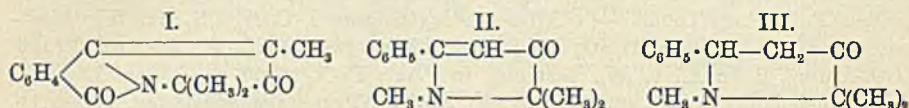
bei 100° in 10 Min. α -Bromnaphthalin verliert. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2210—18. Sept. Birmingham. Edgbaston. Univ.) FRANZ.

James Cooper Duff, *p*-Toluoylessigsäure, *o*-Nitro-*p*-toluoylessigsäure und 6,6'-Dimethylindigo. Nach einer Privatmitteilung von PERKIN wird *o*-Nitrobenzoylessigsäure (NEEDHAM, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 85. 148; C. 1904. I. 724) bei der Reduktion mit Zn-Staub und verd. NaOH quantitativ in Indigo verwandelt; analog entsteht aus der über den *o*-Nitrotoluoylacetessigester erhaltenen *o*-Nitro-*p*-toluoylessigsäure 6,6'-Dimethylindigo. — *o*-Nitro-*p*-toluoylsäure, aus ihrem Nitril u. 6 Tln. konz. HCl bei 150—160° in 8 Stunden, gibt mit PCl_5 *o*-Nitro-*p*-toluoylchlorid, Nadeln. — *o*-Nitro-*p*-toluoylacetessigsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, aus Acetessigester u. *o*-Nitro-*p*-toluoylchlorid in Ggw. von Natriumäthylat, Tafeln; FeCl_3 färbt rotviolett. — *o*-Nitro-*p*-toluoylessigsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, aus der Na-Verb. des *o*-Nitro-*p*-toluoylacetessigesters u. wss. NH_3 in Ggw. von NH_4Cl bei 35—40°, farblose Tafeln, F. 65—66°; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. orangerot; $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}$, gelb; $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N})_2$, grünes Pulver aus Toluol. — *o*-Nitro-*p*-toluoylessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$, aus 5 g Äthylester und 10 ccm konz. H_2SO_4 bei 80° in 10 Min., farblose Nadeln aus Bzl., F. 110° (CO_2 -Entw.), ll. in A., h. W., fast unl. in PAe.; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. rot; beim Kochen der wss. Lsg. entsteht CO_2 und *o*-Nitro-*p*-tolylmethylketon, gelbes Öl, das beim Erhitzen mit Zn-Staub und Natronkalk 6,6'-Dimethylindigo, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, kupferglänzende Krystalle aus Anilin, als Sublimat liefert; letzterer entsteht auch beim Kochen von 10 g *o*-Nitro-*p*-toluoylessigsäure mit 100 ccm 10% ig. NaOH, wobei Zn-Staub die Ausbeute ein wenig verbessert. — *p*-Toluoylessigsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$, entsteht bei der Hydrolyse des aus *p*-Toluoylchlorid und Natriumacetessigester in A. dargestellten *p*-Toluoylacetessigsäureäthylesters mit wss. NH_3 und NH_4Cl ; mit H_2SO_4 entsteht bei 80° *p*-Toluoylessigsäure, F. 98—100°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2182—86. Sept. Huddersfield. Techn. College.) FRANZ.

S. Gabriel, *Phthalylglycylchlorid und Natriummalonester*. In der Mitteilung von WEIZMANN, STEPHEN und AGASHE (Journ. Chem. Soc. London 103. 1855; C. 1914. I. 342) ist folgendes zu berichtigen. 1. Die als *Ketoform des Phthalimidoacetessigesters* angesprochene Verb. vom F. 119° ist der *Diphthalylglycylmalonester*, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Der wirkliche Phthalimidoacetessigester ist von GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1243; C. 1909. I. 1693) beschrieben worden, schm. bei 110° und gibt mit FeCl_3 eine Rotfärbung. — 2. Die als *Enolform des Phthalimidoacetessigesters* beschriebene Verb. vom F. 70° ist der von PFAHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1702; C. 1913. II. 148) beschriebene *Phthalylglycylmalonester* vom F. 68—68,5°, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Er entsteht aus der unter 1 aufgeführten Verb. bei der Einw. von K-Äthylat durch Abspaltung eines Phthalylglycylrestes. — *Diphthalylglycylmalonester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2$. Aus Phthalylglycylchlorid u. Natriummalonester bei 3-stdg. Erhitzen (nach 12-stdg. Stehen) und Ansäuern mit H_2SO_4 oder aus Natriumphthalylglycylmalonester und Phthalylglycylchlorid in sd. Bzl. Der Ester schm. bei 119° und gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Er wird in einer 30° w. alkoh. Lsg. durch K-Äthylat zu dem *Phthalylglycylmalonester* verseift. — Beim Erwärmen des Phthalylglycinesters mit konz. H_2SO_4 auf 70—72° entsteht die *Phthalylglycyllessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Nadeln aus Chlf.; sintert bei 110°, schm. bei 123—124° (Zers.); wl. in Chlf., l. in W. mit saurer Rk.; gibt mit FeCl_3 eine violettbraunrote Lsg.; liefert mit A. und HCl den Ausgangsester zurück. Zerfällt beim Erhitzen über den F. in CO_2 und Phthalimidoacetone. — Beim Schütteln des Phthalylglycinesters mit n. NaOH wird die *Glycyllessigesterphthaloylsäure*, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erhalten. Nadeln aus Chlf., F. 108,5—109°; l. in NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2919—22. 7/11. [26/10.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

S. Gabriel, *Einwirkung von Arylaminoisäurechloriden auf Natriummalonester*. III. (Vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1319; C. 1913. I. 1954; PFAHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1702; C. 1913. II. 148.) Für die Darst. des *Phthalimidomethylpentanons*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ist es nicht erforderlich, von dem freien *Aminomethylpentanon* auszugehen, das früher versehentlich $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ statt $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ formuliert worden ist, sondern man kann das Chlorhydrat direkt verwenden, das bei der Spaltung des Phthalimidoisobutyrylmethylmalonesters mit HCl entsteht. Man erhitzt zu dem Ende das salzsaure Salz mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 210° und krystallisiert die Schmelze aus PAe. um. — *Benzoyltrimethylpyrrolon* (I). Beim Erhitzen von Phthalimidomethylpentanon in Methylalkohol mit Na-Methylat im Rohr auf 100°. Würfelförmliche oder oblonge Krystalle aus Methylalkohol, F. 204—206° unter Gelbfärbung; wl. in Methylalkohol.



Zur Darst. des *Phenyltrimethylpyrrolons* (II.) ist man früher von der Methylaminoisobuttersäure ausgegangen, die sich durch Verseifung ihres Nitrils gewinnen ließ u. dann benzoiliert wurde usw. Bequemer ist es, das Nitril zu isolieren, dies zu benzoilieren u. erst dann zu verseifen. — α -*Methylaminoisobutyronitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$. Beim Erhitzen von KCN, Aceton und salzsaurem Methylamin im geschlossenen Gefäß auf 50°. Öl; Kp.₇₆₀ 63—65°, Kp. 140°; l. in W. mit alkal. Rk. Gibt ein in Nadeln krystallisierendes Pt-Salz. — *N-gem.-Trimethylhippurnitril*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$. Aus der Base, Benzoylchlorid und K_2CO_3 in W. Sechsheitige Prismen aus A., F. 120°. — *N-gem.-Trimethylhippursäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus dem Nitril mittels konz. H_2SO_4 bei höchstens 50°. Krystalle, F. 183°. Die Überführung der S. in das Phenylmethylpyrrolon erfolgt in der früher angegebenen Weise. — *Phenyltrimethylpyrrolidon* (III.). Bei der Reduktion des Phenyltrimethylpyrrolons in verd. A. mittels Natriumamalgams. Quadratische Säulen aus PAe., F. 70—71°; Kp.₇₆₀ 274—275° (korr.); ist mit Wasserdampf flüchtig; riecht diphenylartig. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Nadeln, wird gegen 220° völlig dunkel, schm. bei etwa 235°, wl. — *Pikrat*. Rhomboeder aus A., F. 201°. — Au-Salz. Krystallschuppen, F. 164—166° (Zers.). — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Beim Erhitzen der Komponenten auf 120° und schließlich auf 180°. Nadeln aus A., F. 151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2922—25. 7/11. [26/10.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Maximilian Toch, *Die Chemie des Kiefernöls („pine oil“)*. Berichtigung dreier Druckfehler in der gleichnamigen Arbeit (vgl. Vf. S. 776). (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 780. 15/8.) RÜHLE.

F. W. Semmler und J. Feldstein, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Bestandteile des Costuswurzelöles)* (Vgl. S. 1236.) Die weitere Unters. ergab aus Fraktion 6 (Kp.₁₁ 175—190°) einen primären, zweifach ungesättigten, bicyclischen Sesquiterpenalkohol *Costol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Die genannte Fraktion wird zur Trennung von höher sd. Lactonen und Costussäure mit alkoh. Kalium gekocht und dann das Indifferente ausgeäthert. — *Acetat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$, Kp.₁₁ 174—177°, D.²¹ 0,9889, $n_D = 1,50152$, $\alpha_D = +19^\circ$, Mol.-Refr. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O} \overline{\text{F}}_2$ ber. 77,23, gef. 77,73. Die Reinigung des Costols erfolgt über das Phthalat. Die Eigenschaften des reinen

Prod. sind: Kp.₁₁ 169—171°, D.²¹ 0,9830, n_D = 1,52000, α_D = +13°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₄O \overline{F}_2 ber. 67,67, gef. 67,9. — Durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. resultiert ein Aldehyd, C₁₅H₂₂O, über das Semicarbazon gereinigt, Kp.₁₅ 164—165°, D.²² 0,9541, n_D = 1,50645, α_D = +24°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₂O \overline{F}_3 ber. 68,09, gef. 67,96. — Semicarbazon, C₁₅H₂₇ON₃, F. aus Methylalkohol 217—218°. — Costylchlorid, C₁₅H₂₈Cl. B. aus Costol und PCl₅. Kp.₁₈ 160—165°, D.²² 1,0005, n_D = 1,52050, α_D = +32°. — Das Chlorid gibt bei der Reduktion mit Na und A. ein zweifach ungesättigtes, bicyclisches Sesquiterpen Isocosten, C₁₅H₂₄. Über Na destilliert. Kp.₁₃ 130—135°, D.²¹ 0,9062, n_D = 1,50246, α_D = +31°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₄ \overline{F}_3 ber. 66,15, gef. 66,37. Das Isocosten gehört in die Reihe der Sesquiterpene vom bicyclischen Terpentypus (Caryophyllentypus). Ein festes Hydrochlorid wird nicht gebildet, aus dem fl. Hydrochlorid wird das Isocosten unverändert zurückerhalten. — Costol wird auf künstlichem Wege durch Reduktion des Costussäuremethylesters mit Na und A. erhalten und zeigt dann Kp.₁₅ 176—179°, D.²¹ 0,9800, n_D = 1,51570, α_D = +20°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₄O \overline{F}_2 ber. 67,67, gef. 67,72. Aus dem künstlichen Costol wird bei der Oxydation der gleiche Aldehyd mit dem Semicarbazon vom F. 217—218° erhalten. Der natürliche u. künstliche Alkohol Costol sind identisch; die Costussäure hat den gleichen Molekülbau wie das Costol, und da der genetische Zusammenhang zwischen Costuslacton, Dihydrocostuslacton u. Costussäure (S. 1237) erwiesen ist, so leiten sich die beiden Lactone vom Costol ab. Die Costussäure, die beiden Lactone und das Costol sind einem bicyclischen Terpentypus einzu-reihen, da sie sich zu einem Sesquiterpen (Isocosten) von einem solchen Typus abbauen lassen.

Aus Fraktion 4 und 5 ist ein aliphatischer KW-stoff C₁₇H₂₈ mit normaler Kette, *Aplotaxen* genannt, isoliert. Der Körper enthält vier doppelte Bindungen, von welchen zwei sich in konjugierter Stellung befinden. Die Daten sind etwa: Kp.₁₁ 153—155°, D.²¹ 0,831, n_D = 1,483, α_D = ±0°. — Durch Reduktion mit Na resultiert *Dihydroaplotaxen*, C₁₇H₃₀, Kp.₁₁ 154—157°, D.²¹ 0,8177, n_D = 1,47105, α_D = ±0°, Mol.-Refr. C₁₇H₃₀ \overline{F}_3 ber. 79,77, gef. 80,04. — Bei der Hydrierung mit H₂ und Pt entsteht *Octohydroaplotaxen*, C₁₇H₃₆, Kp.₁₁ 159—163°, Kp.₃₀ 186—189°, D.²¹₁₆ 0,7805, D.²²₄ 0,7777, n_D = 1,44052, α_D = ±0°, F. 22°, Mol.-Refr. C₁₇H₃₆ ber. 80,95, gef. 81,15. Dieser KW-stoff dürfte mit n. Heptadecan (F. 22,5°, Kp.₃₀ 187,5°, D.²²₅ 0,7766) identisch sein. Durch Fraktionierung über Na der von 100—150° (11 mm) sd. Anteile sind zwei Sesquiterpene α- und β-Costen erhalten. α-Costen, C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 122—126°, D.²¹ 0,9014, n_D = 1,49807, α_D = -12°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₄ \overline{F}_3 ber. 66,15, gef. 66,37. Aus dem fl. Hydrochlorid resultiert der gleiche KW-stoff. Ein Hydratisierungsvers. ergab einen Alkohol C₁₆H₂₆O von den Daten Kp._{14,5} 150—165°, D.²¹ 0,9491, n_D = 1,50008, α_D = +20°. Es ist W. an eine doppelte Bindung der Seitenkette angelagert. — β-Costen, C₁₅H₂₄, ist monocyclisch; seine Daten sind: Kp.₁₈ 144—149°, D.²² 0,8728, n_D = 1,4905, α_D = +6°, Mol.-Refr. C₁₅H₂₄ \overline{F}_3 ber. 67,86, gef. 67,65. In den Vorläufen des Costuswurzelöles ist neben *Camphen* und *Phellandren* ein *Terpenalkohol*, C₁₀H₁₆O, vom Kp.₁₄ 100—115° erhalten. Das Costuswurzelöl setzt sich demnach wie folgt zusammen: *Camphen* ca. 0,4%, *Phellandren* ca. 0,4%, *Terpenalkohol* ca. 0,2%, α-Costen ca. 6%, β-Costen ca. 6%, *Aplotaxen* ca. 20%, *Costol* ca. 7%, *Dihydrocostuslacton* ca. 15%, *Costuslacton* ca. 11%, *Costussäure* ca. 14%, zusammen 80%, *Harzrückstand* 20%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2687—94. 24/10. [26/9.] Breslau. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

A. Reclaire, Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe. Fortschrittsbericht vom Juli 1913 bis August 1914. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 572—76. 23/10. 577—84. 30/10. [24/9.]) PFLÜCKE.

Ida Smedley Mac Lean und Sibyl Taite Widdows, *Die Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf Derivate des Phenylstyrylketons*. Magnesiumphenylbromid erzeugt aus Phenyl-p-carbäthoxystyrylketon das gesättigte Keton p-Carbäthoxy- β , β -diphenylpropiofenon, aus Phenyl-p-dimethylaminostyrylketon den ungesättigten A. Diphenyl-p-dimethylaminostyrylcarbinol. Die Rk. GRIGNARD'scher Verb. mit der Gruppe $>C:C\cdot CO$ muß also entgegen der Ansicht KOHLERS (Amer. Chem. Journ. 38. 511; C. 1908. I. 225) wesentlich von der chemischen Natur der vorhandenen Substituenten abhängen, da die erhaltenen Resultate nicht gut durch sterische Verhältnisse erklärt werden können. — Phenyl-p-cyanstyrylketon, $C_{16}H_{11}ON = CN\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus 16 g p-Cyanbenzaldehyd in 150 ccm A., 15 g Acetophenon und 20 g 10%ig. NaOH bei 40°, farblose Nadeln, F. 156—157°. — Phenyl-p-carbomethoxystyrylketon, $C_{17}H_{14}O_3 = CO_2CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus 10 g Phenyl-p-cyanstyrylketon in 200 ccm Methylalkohol bei 8-stdg. Einleiten von HCl unter Erhitzen, farblose Nadeln aus A., F. 121—122°, wl. in Ä. — Phenyl-p-carbäthoxystyrylketon, $C_{18}H_{16}O_3$, farblose Tafeln aus A., F. 83—84°, zl. in Ä. — p-Carbäthoxy- β , β -diphenylpropiofenon, $C_{24}H_{22}O_2 = CO_2C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus 10 g Phenyl-p-carbäthoxystyrylketon in 150 ccm Ä. bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen mit C_6H_5MgJ (5,64 g Mg, 15,5 g C_6H_5J) und Zers. des Prod. mit Eis und verd. H_2SO_4 , gelbe, zähe M., sl. in organischen Fl. — p-Carboxy- β , β -diphenylpropiofenon, $C_{22}H_{18}O_3$, aus dem Äthylester beim Erhitzen mit 10%ig. alkoh. KOH in 10 Min., Nadeln aus verd. A., F. 184—185°, gegen Br und $KMnO_4$ gesättigt; Na-Salz, Nadeln, F. 124—125°, wl.; Semicarbazon, $C_{28}H_{21}O_3N_3$, aus der S. in A. und 1 Mol. Semicarbazidacetat, Krystalle aus Aceton, F. 220—221° (Zers.), wl. in A., Bzl., Ä.

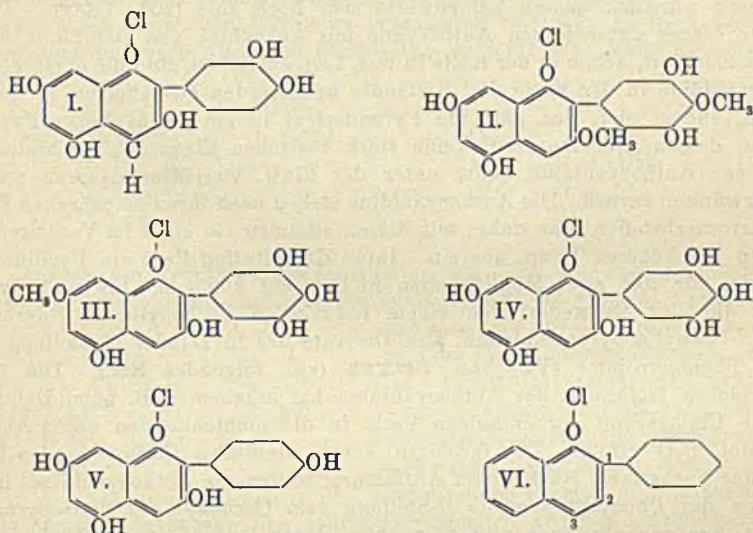
Phenyl-p-dimethylaminostyrylketon, aus molekularen Mengen p-Dimethylaminobenzaldehyd und Acetophenon in A. bei kurzem Erhitzen mit methylalkoh. $CH_3\cdot ONa$, orange Krystalle aus A., F. 113—114°; als ein Nebenprod. entsteht Verb. $C_{28}H_{25}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (?), farblose Krystalle aus A., F. 124 bis 125°. — Diphenyl-p-dimethylaminostyrylcarbinol, $C_{28}H_{23}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$, aus Phenyl-p-dimethylaminostyrylketon und 3 Mol. $C_6H_5\cdot Mg\cdot Br$ bei 1-stdg. Erhitzen in Ä., farblose Nadeln aus A., F. 100°, Kp.₁₅ 297—300°, absorbiert Br, entfärbt $KMnO_4$ und gibt kein Semicarbazon. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2169—75. Sept. Lister Institute. Biochem. Abt. London School of Medic. for Women. Chem. Abt.) FRANZ.

Richard Willstätter, *Über die Farbstoffe der Blüten und Früchte*. Vf. hat die kürzlich veröffentlichte Unters. über den Farbstoff der Kornblume, das Cyanin (LIEBIGS Ann. 401. 189; C. 1914. I. 672), auf eine größere Zahl von Anthocyanen ausgedehnt. Sie sind als Oxoniumsalze von der Art des Phenopyryliums erkannt worden. Die dort gemachte Angabe, daß die Anthocyane sämtlich Glucoside sind, und daß sie ausschließlich als Glucoside in der Pflanze auftreten, konnte jetzt mit größerem analytischen Material bestätigt werden. Die bisher untersuchten Vertreter dieser Gruppe von Glucosiden stehen in naher konstitutioneller Beziehung zueinander.

Das Anthocyan der Kornblume, das Cyanin, zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. des entsprechenden Anthocyanidins (der eigentlichen Farbstoffkomponente), das Cyanidin genannt wurde. Dasselbe Cyanidin findet sich auch als Diglucosid in dem Anthocyan der Rose (*Rosa gallica*) und als Galaktosid aus 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Cyanidin in dem Idäin, dem Farbstoff der Preiselbeere. Das Cyanidin, bezw. Cyanidinchlorid hat nicht die ihm früher (l. c.) zugeschriebene Formel $C_{16}H_{11}O_7$, bezw. $C_{16}H_{13}O_7Cl$, sondern die Formel $C_{15}H_{10}O_6$, bezw. $C_{15}H_{11}O_6Cl$. Das Cyanidinchlorid bildet lange Nadeln, unl. in W., swl. in Salzsäure von verschiedener Konzentration, wl. in verd. H_2SO_4 . In A. ist es

violettstichig rot. Mit FeCl_3 gibt es in A. blaue, in verd. A. violette Färbung. Es zerfällt mit Alkalien bei höherer Temp. in Phloroglucin und Protocatechusäure. Es hat die Konstitution I. (vgl. auch das folgende Ref.).

Die wss. und alkoh. Lsg. der meisten Anthocyane verblaßt allmählich, manchmal auch schnell. Es handelt sich hierbei nicht, wie man früher vermutete, um eine Reduktion, sondern um Isomerisation, welche der Umwandlung eines Triphenylmethanfarbstoffes in sein Carbinol entspricht. Die Entfärbung läßt sich durch gewisse Salze verzögern und durch überschüssige S. ganz verhindern. In der entfärbten Cyanidinslg. kehrt auf Zusatz von S. die ursprüngliche Farbe quantitativ wieder. Es gelang jetzt, in der B. wl. Oxoniumsalze gute Methoden für die Isolierung der verschiedenen Anthocyane aufzufinden. Zuweilen gelingt die Abscheidung sehr gut mit Hilfe von Pikrinsäure.



Önin (*Anthocyan der Weintraube*). Isolierung aus den Häuten dunkelblauer Weintrauben durch Extraktion mit k. Eg., Fällung mit Ä. und Reinigung über das Pikrat. *Pikrat*. Rote, lange Prismen aus W. Liefert mit methylalkoh. HCl *Öninchlorid*. Wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä.-PAe. gefällt. Drusen käfergrün-glänzender, derber Prismen aus wss.-alkoh. Salzsäure. Önin zerfällt bei der Hydrolyse in je 1 Mol. Glucose und *Önidin*. — *Önidinchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Cl}$ (II.; vgl. folgendes Ref.). Große Prismen, unl. in W., wl. in Salzsäure verschiedener Konzentration. Ist in A. blaustichiger als Cyanidin und weniger blau als Delphinidin. Gibt mit FeCl_3 keine charakteristische Rk. — *Myrtillin* (*Anthocyan der Heidelbeere*). Isolierung aus den getrockneten und gemahlene Häuten der Heidelbeeren durch Extraktion mit w. 1%^{ig}. alkoh. HCl , Fälln mit Ä. und Umfällen aus W. mit starker Salzsäure. — *Myrtillinchlorid*. Flache Prismen aus Methylalkohol + Salzsäure. Myrtillin zerfällt bei der Hydrolyse in Zucker und *Myrtillidin*. Dasselbe Myrtillidin findet sich auch mit 1 Mol. Glucose verbunden in dem *Anthocyan der Stockrose*. — *Myrtillidinchlorid* hat die Konstitution III. (vgl. folgendes Ref.). — *Delphinin* (*Anthocyan des Ritterspornes*) zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. Glucose, 2 Mol. p-Oxybenzoesäure und 1 Mol. *Delphinidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Letzteres zerfällt mit Alkali bei höherer Temp. in Phloroglucin und Gallussäure. Delphinin ist das einzige der bisher untersuchten Anthocyane, das sich in k. wss. Lsg. nicht unter Isomerisation entfärbt. — *Delphinidinchlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cl}$ (IV.; vgl. folgendes Ref.).

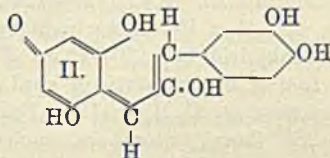
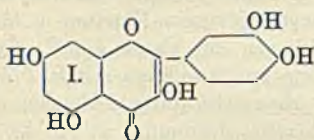
Tafeln, II. in verd. (3—5%ig.) Salzsäure, swl. in H_2SO_4 . Stark blautschig rot in alkoh. Lsg. Rk. mit $FeCl_3$ wie beim Cyanidinchlorid. — *Pelargonin* (*Anthocyan der Scharlachpelargonienblüte*). Liefert bei der Hydrolyse 2 Mol. Glucose u. 1 Mol. *Pelargonidin*, $C_{15}H_{10}O_5$. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Alkali in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure. — *Pelargonidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_5Cl$ (V.; vgl. beide folgende Ref.). Berbe, vierseitige Prismen und schwalbenschwanzförmige Zwillinge, zll. in W., II. in h. 2%ig. Salzsäure, wl. in der Kälte; wl. in H_2SO_4 . In alkoh. Lsg. reinrot. $FeCl_3$ gibt keine charakteristische Rk.

Die Absorptionsspektren der angeführten Anthocyane sind ähnlich; sie zeigen in saurer Lsg. ein breites, gegen Violett hin allmählich verflachendes Absorptionsband, das einen großen Teil des grünen und das blaue Gebiet einnimmt. Zur Unterscheidung der einander ähnlichen Farbstoffe ist die Best. des Drehungsvermögens nützlich, dessen Zahlenwerte sehr hoch sind (200—1400°). Während sich die bisher untersuchten Anthocyane mit Ausnahme von Delphinin, das sich nicht isomerisiert, schon in der Kälte in wss. Lsg. entfärben, sind die entsprechenden Anthocyanidine in der Kälte fast beständig und werden ausnahmslos in der Hitze entfärbt, indem sich das chinoides Pyronderivat in ein gewöhnliches Pyron verwandelt, dessen Äthersauerstoff keine stark basischen Eigenschaften besitzt. Die Farbe der Anthocyanidine kehrt unter der Einw. von Mineralsäuren auch erst beim Erwärmen zurück. Die Anthocyanidine stehen nach ihren empirischen Formeln den Flavonfarbstoffen sehr nahe; mit diesen stimmen sie auch im Verhalten gegen Alkalien bei höherer Temp. überein. Ihrer Konstitution liegt ein Pyryliumsystem zugrunde, für das zwei Möglichkeiten in Betracht kommen. Sie sind Hydroxylverb., die sich (entweder) von einem reduzierten β -Phenylbenzo- γ -pyron (oder einem β -Phenyl- α -pyron) ableiten, also Derivate des in 1- (oder 3-) Stellung phenylierten Phenopyryliums (VI.) von DECKER (vgl. folgendes Ref.). Die Analyse der farblosen Isoformen der Anthocyanidine hat ergeben, z. B. beim Delphinidin, daß die Umlagerung der chinoiden Verb. in die nichtchinoiden unter Aufnahme eines Mol. H_2O erfolgt. Die farblosen Verb. sind also Carbinole oder Pseudobasen der Farbsalze. Nach dieser Auffassung sollten die Anthocyanidine, insoweit in ihnen die Phenylgruppe die β -Stellung zum Carbonyl des Benzopyrons substituiert, aus den Flavonen und Flavonolen durch Reduktion und Umlagerung in eine orthochinoides Form mit vierwertigem Sauerstoff hervorgehen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 402—11. 2/4. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst.)

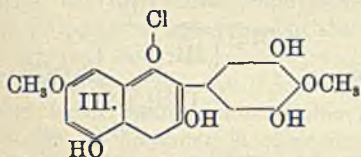
POSNER.

Richard Willstätter und Heinrich Mallison, *Über die Verwandtschaft der Anthocyane und Flavone*. Die Anthocyane bilden eine Klasse von Glucosiden, deren Farbstoffkomponenten als Derivate eines Phenylbenzopyryliums erkannt worden sind (s. vorstehendes Ref.). Bezüglich ihrer Konstitution blieb nur noch die Stellung des Phenylrestes im Pyrylium unbestimmt. Es ergab sich nun, daß das Verhalten dieser Farbstoffe gegen Alkalien mit der 3-Stellung des Phenylrestes im Benzopyrylium (s. Formel VI. im vorstehenden Ref.) nicht im Einklang steht. Wenn aber (wie in den Formeln des vorstehenden Ref. vorweggenommen worden ist) die 1-Stellung des Phenylrestes richtig ist, wenn also die Anthocyanidine den Flavon- und besonders den Flavonolfarbstoffen, z. B. dem Quercetin (I.) derart nahe stehen, wie es die Formel (I. im vorstehenden Ref.) des Cyanidinchlorids ausdrückt, so war zu erwarten, daß man bei der Oxydation eines Anthocyans zu einem der gelben Beizenfarbstoffe oder umgekehrt von einem Flavonol durch Reduktion zu einem Farbstoff der Anthocyangruppe gelangen würde. Daß bei der Reduktion der gelben Pflanzenfarbstoffe purpurrote, anthocyanähnliche Lsgg. entstehen, ist schon lange bekannt. Die Vff. geben eine Übersicht der bisher über diese Rk. veröffentlichten Ansichten. In neuester Zeit hat EWEREST festgestellt, daß bei dieser Umwandlung

der Zuckerrest nicht abgespalten wird, und daß weder Oxydation, noch Reduktion mit darauf folgender Oxydation für den Übergang von den gelben zu den roten Farbstoffen erforderlich ist. Er hat aber die Reduktionsprodd. nicht isoliert und ihre Unterschiede gegenüber den Anthocyanen nicht beachtet. Da die Eigentümlichkeiten der Reduktionsprodd. bei den zuckerfreien Farbstoffen deutlicher zutage treten als bei den Glucosiden, haben die Vf. in vorliegender Arbeit die Reduktion des Quercetins studiert. Es hat sich gezeigt, daß das Hauptprod. der Reduktion bei niedriger Temp. verschieden ist vom entsprechenden Anthocyan, und das nämliche gilt für die roten Farbsalze, welche bei der Reduktion mehrerer Glucoside dieser Gruppe, z. B. Violaquercitrin entstehen. Trotz seiner Unbeständigkeit konnte das bei niedriger Temp. entstehende Reduktionsprod. des Quercetins isoliert werden. Es ist nicht, wie vermutet wurde, Dihydroquercetin, sondern eine Oxoniumverb., die scheinbar 2 Wasserstoffatome mehr enthält als Cyanidin, also aus dem Quercetin durch Einw. von 4 Atomen Wasserstoff entsteht. Es wird *Allocyanidin* genannt und hat vermutlich die Formel II., entsteht also unter Ringsprengung.



Wird dagegen die Reduktion des Quercetins bei höherer Temp. (35°) ausgeführt, so wird das Allocyanidin fast gänzlich zerstört, und es entsteht *Cyanidinchlorid*, das mit dem aus der Kornblume, der Rose und der Preiselbeere vollkommen identisch ist. Damit ist sowohl eine Synthese des Cyanidins ausgeführt als auch dessen Konstitution (Formel I. im vorstehenden Ref.) bewiesen. Gleichzeitig werden die entsprechenden Formeln (s. vorstehendes Ref.),



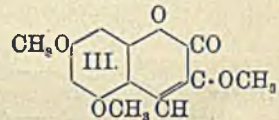
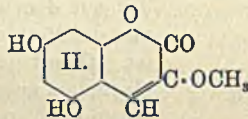
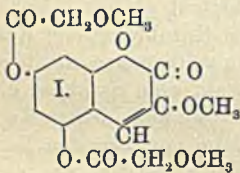
für die anderen Anthocyanidine sehr wahrscheinlich gemacht (*Malvidinchlorid* aus der Waldmalve hat dementsprechend die Formel III.).

Quercetin liefert bei der Reduktion in stark saurer Lsg. bei höchstens 0° *Allocyanidinchlorid* (II.). Mkr. Büschel violetter Nadelchen aus A. und starker Salzsäure. Braunschwarzes Pulver, das beim Reiben grünen Metallglanz zeigt, u. dessen Strich violettrot ist. Verliert schon beim Trocknen an der Luft einen Teil der Salzsäure; unl. in k. W., l. in w. W. mit roter Farbe, die sofort verschwindet. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure wird die farblose Lsg. wieder rot, beim Verdünnen wieder farblos; ll. in $\frac{1}{2}\%$ ig., wl. in 1%ig. Salzsäure. Mit Soda entsteht kornblumenblaue, mit FeCl_3 violettblaue, mit Alaun violette Färbung. Bei 35° liefert *Quercetin* durch Reduktion in saurer Lsg. *Cyanidinchlorid*. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 769—77. 9/7. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst.) POSNER.

Richard Willstätter und László Zechmeister, *Synthese des Pelargonidins*. Nachdem die Anthocyane als Flavyliumverb. erkannt waren (s. die beiden vorstehenden Ref.), standen für die Synthese dieser Verb. zwei Wege offen, nämlich die Addition von GRIGNARDSchen Magnesiumverb. an Cumarine oder die Einw. von o-Oxybenzaldehyden auf Verb. mit der Gruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$. Die Vf. wählten den erstgenannten Weg. Die Ausgangssubstanz wurde aus Phloroglucinaldehyd und Methoxyessigsäure gewonnen, u. die Cumarinbildung dadurch besonders glatt gestaltet, daß das Anhydrid der Methoxyessigsäure als Kondensationsmittel ver-

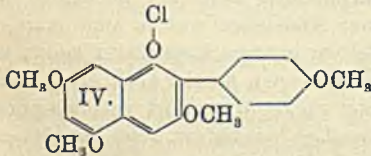
wendet wurde. Durch Entacylierung und Methylierung des entstehenden Prod. wurde ein *Trimethoxycumarin* erhalten, das durch Addition von Phenol, Brenzcatechin u. Pyrogallol zu den verschiedenen Anthocyanidinen führen konnte. Die Einw. von Alkylmagnesiumhaloiden verlief glatt, wenn das GRIGNARDSche Reagens im Überschuß angewendet wurde. Mit Hilfe von Anisylmagnesiumbromid wurde zunächst ein anthocyanähnlicher Farbstoff erhalten. Er unterscheidet sich infolge der Verätherung aller Phenolhydroxyle von den bekannten Blütenfarbstoffen durch geringere Basizität u. durch das Fehlen saurer Eigenschaften. Das hieraus durch Entmethylierung erhaltene *Oxyphenyltrioxybenzopyryliumchlorid* stimmt vollkommen überein mit dem *Chlorid des Pelargonidins*, der Farbstoffkomponente des Pelargonienanthocyanins, über das demnächst ausführlicher veröffentlicht werden wird. Die Identität des synthetischen Farbstoffes mit dem natürlichen ist durch Analyse, Absorptionsspektren, Krystallformen, Löslichkeit und Rkk. festgestellt. Es bestätigt sich so die vorher aufgestellte Konstitutionsformel (V. des zweitvorstehenden Ref.).

Methoxyessigsäureanhydrid. Aus dem Na-Salz der Methoxyessigsäure u. Phosphorylchlorid. Fl. Kp.₂₀ 124—128°. — *5,7-Dimethoxyacetyl-3-methoxycumarin*, C₁₆H₁₆O₉ (I.). Aus Phloroglucinaldehyd, methoxyessigsäurem Natrium u. Methoxyessigsäureanhydrid bei 150—155°. Farblose Prismen aus absol. A. F. 170—171° (korr.). Liefert durch Lösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit S. *5,7-Dioxy-3-methoxycumarin*, C₁₀H₈O₅ (II.). Prismen und rhombenförmige Täfelchen aus W. F. 280—285° (korr.) unter Zers. nach vorhergehender Bräunung; zll. in k. A., wl. in Ä., l. in verd. Natronlauge mit gelber, bald verblassender Farbe. — *3,5,7-Trimethoxycumarin*, C₁₃H₁₂O₅ (III.). Aus vorstehender Verb. in Aceton mit Diazomethan



in Ä. unter Eiskühlung Prismen u. längliche rechteckige Täfelchen aus A. F. 171 bis 172° (korr.); zwl. in k. A. und Ä., sl. in Bzl. In Natronlauge erst in der Wärme und ohne Färbung l. Liefert mit p-Anisylmagnesiumbromid in Ä. + Bzl.

beim nachträglichen Behandeln mit Salzsäure das *Chlorid des Pelargonidintetramethyläthers* (IV.). Bläulichrote Prismen; zll. in 1%ig. w. Salzsäure, wl. in starker Salzsäure. Gelbrot l. in h. A. Wird beim Übergießen mit W. unter teilweiser Lsg. violett. Die Lsg. wird beim Erwärmen



farblos, auf Zusatz von HCl wieder orangerot. Liefert bei kurzem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phenol u. bei nachträglicher Behandlung mit Chlorsilber in HCl-haltigem A. *Pelargonidinchlorid*, C₁₅H₁₁O₅Cl (Formel V. des zweitvorstehenden Ref.). Rotbraune, vierseitige, oft gerade abgeschnittene Prismen mit 1 Mol. H₂O. Wird bei 100° im Hochvakuum wasserfrei, dunkelbraun u. sehr hygroskopisch; zll. in k., ll. in w. W. mit dunkelgelbroter Farbe, wl. in k., ll. in h. verd. Salzsäure u. Schwefelsäure, sl. in A. mit violettstichig roter Farbe. Bei Zusatz von viel h. W. erfolgt Isomerisation zur Pseudobase ohne Fällung. Die Lsg. in Amylalkohol wird beim Schütteln mit Natriumacetat violett und gibt die Substanz an Natriumcarbonat mit blauer Farbe ab. FeCl₃ gibt keine charakteristische Rk. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 886—93. 30/7. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst.)

POSNER.

Richard Willstätter, *Über Pflanzenfarbstoffe*. Vf. berichtet in einem zusammenfassenden Vortrage über die von ihm mit zahlreichen Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgeführten Unterss. über die *Pigmente der Blätter* und über die *Farbstoffe der Blüten und Beerenfrüchte*. Der früher von HLASIWETZ vermutete konstitutionelle Zusammenhang zwischen beiden Gruppen von Farbstoffen hat sich nicht bestätigt. Der erste Teil des Vortrags behandelt das *Chlorophyll*. Er faßt die in zahlreichen Einzelabhandlungen niedergelegten experimentellen Ergebnisse zusammen, über die im einzelnen bereits referiert worden ist. (LIEBIGS Ann. 350. 1. 48; 354. 205; 355. 1; 358. 205; 371. 1. 33; 373. 227; 378. 1. 73; 380. 148. 154; 382. 129; 385. 156. 188; 387. 317; 390. 269; 396. 180; 400. 147. 182; 404. 237; C. 1907. I. 267. 273. II. 910. 1079; 1908. I. 957; 1910. I. 826. 829. II. 317; 1911. I. 490. 554. 1589. 1590. II. 1142; 1912. I. 347. 351. 2020. II. 1729; 1913. I. 1975. II. 1867. 1872; 1914. II. 491.) Er bespricht zunächst die Untersuchungsmethoden. Die chlorophyllgrünen Carbonsäuren, die *Chlorophylline*, welche bei alkalischer Hydrolyse in den alkoh. Blätterauszügen entstehen, sowie ihre weiteren Alkali-Abbauprodd., die *Phylline* sind als Magnesiumverbb. erwiesen worden. Sie verlieren unter der Einw. von SS. das Magnesium und gehen in mehrbasische und einbasische Aminosäuren, die sogen. *Porphyryne* über, z. B. das Ätiophyllin in das einfachste Porphyrin, das *Ätioporphyrin*. Bei der Einw. von SS. auf die Chlorophyllsgg. selbst erhält man das magnesiumfreie, aber sonst unverändert gebliebene sogen. *Phäophytin*, einen Ester, der bei der Hydrolyse einen Alkohol, das *Phytol*, und eine hierbei noch weiter veränderte Carbonsäure, das *Chlorophyllid* (das früher sogen. „krystallisierte Chlorophyll“) ergibt. Auch die partielle Synthese des Chlorophylls durch Veresterung des Chlorophyllids mit Phytol unter der katalytischen Wrkg. des Enzyms Chlorophyllase ist ausgeführt worden. Die bei der Verseifung des Phäophytins entstehenden Carbonsäuren konnten weiter getrennt werden, und so ergaben sich zwei gut krystallisierende charakteristische Spaltungsprodd., das *Phytochlorin e* und das *Phytorhodin g*. Die Unters. dieser Verbb. hat dann zu einer leicht ausführbaren Methode geführt für die Isolierung des *Chlorophylls* und für die Trennung in seine Komponenten, nämlich das blaugrüne *Chlorophyll a* und das gelbgrüne *Chlorophyll b*, die sich als verschiedene Oxydationsstufen erwiesen. Bei der Reindarst. des Blattgrüns wurden auch dessen gelbe Begleiter, die *Carotinoide*, isoliert, nämlich das schon aus der Möhre isolierte *Carotin*, das als Oxyd des Carotins aufzufassende *Xanthophyll* und das *Fucoxanthin*. Die vergleichende Unters. der Blattpigmente ergab zunächst die Identität des Chlorophylls in allen untersuchten Pflanzen. Auch in dem quantitativen Verhältnis zwischen den beiden Komponenten Chlorophyll a und b ergab sich (außer bei den Phäophyceen) eine große Regelmäßigkeit, ebenso in dem Verhältnis der grünen zu den gelben Pigmenten. In einer Tafel sind die chemischen Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Derivaten des Chlorophylls und diesem selbst dargestellt.

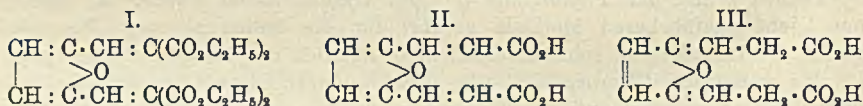
Beim Abbau des Chlorophylls a über das *Isochlorophyllin a* und das *Chlorophyllin a* kam man zu entsprechenden Reihen einfacher zusammengesetzter Phylline und Porphyryne, und das aus dem Chlorophyllin a entstehende *Phylloporphyrin* lieferte bei der Oxydation und Reduktion Verbb., welche vom Abbau des *Hämins* her bekannt sind. Auf diese Weise konnten für das *Ätioporphyrin* und das *Ätiophyllin* die schon früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423; C. 1913. II. 1979) mitgeteilten Konstitutionsformeln aufgestellt werden, und es ist ferner gelungen, den Blutfarbstoff zu dem nämlichen Ätioporphyrin abzubauen und so zum ersten Male aus Häm in und Chlorophyll ein Umwandlungsprod. zu erhalten, dessen Molekül noch in naher Beziehung zum Farbstoff selbst steht. Auch für das *Häm in* und das *Hämatoporphyrin* wurden Konstitutionsformeln aufgestellt, die allerdings in mehreren Einzelheiten noch nicht bewiesen sind. Obwohl nun Chlorophyll und

Häm in auf das gleiche Ätioporphyrin zurückgeführt worden sind, das man als Stammsubstanz bezeichnen kann, folgert Vf. nicht eine nahe konstitutionelle Verwandtschaft zwischen beiden. Schließlich weist Vf. auf die noch zu lösenden großen Aufgaben hin.

Der zweite Teil des Vortrages behandelt die *Anthocyane*, die Farbstoffe der Blüten und Beerenfrüchte. Er deckt sich im wesentlichen mit dem Inhalt des drittvorstehenden Referates. Die dort gegebenen Formeln der Anthocyanidine berücksichtigen bereits die Ergebnisse der beiden späteren Arbeiten, deren Inhalt in den zwischenstehenden Referaten wiedergegeben ist, und die in dem vorliegenden Vortrag ebenfalls berücksichtigt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2831—74. 7/11. [21/10.] Vortrag, gehalten in der Dtsch. Chem. Gesellschaft am 25. April 1914.)

POSNER.

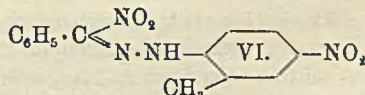
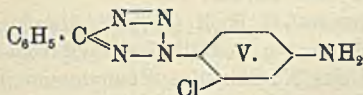
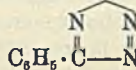
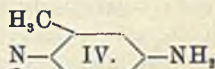
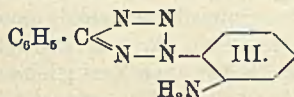
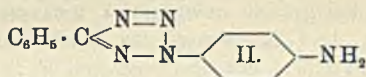
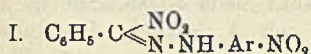
William Francis Cooper und Walter Harold Nuttall, *Die Kondensation des Furan-2,5-dialdehyds mit Malonester und Malonsäure*. Furan-2,5-dialdehyd (Journ. Chem. Soc. London 101. 1074; C. 1912. II. 833) kondensiert sich in normaler Weise mit 2 Mol. Malonester zum Furan-2,5-dimethylenmalonsäureäthylester (I), der bei der Hydrolyse die entsprechende Tetracarbonsäure liefert; letztere ist gelb gefärbt und liefert ein braunes Hydrat, sowie eine dunkelbraune Verb. mit 1 Mol. Essigsäure. Kondensiert man nun den Dialdehyd mit Malonsäure in Ggw. von Eg., so entsteht eine rote Essigsäureverb. der Tetracarbonsäure, die bis auf die Farbe mit der braunen identisch ist, doch bleibt dieser Unterschied bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eg. bestehen. Beide SS. liefern denselben Äthylester, der auch bei der Kondensation mit Malonester entsteht. In Ggw. von Pyridin kondensiert sich der Dialdehyd mit Malonsäure zu Furan-2,5-diacrylsäure (II), die durch N-Amalgam zu Furan-2,5-dipropionsäure reduziert wird; bei der Reduktion mit Al entsteht ein Zwischenprod., das entweder eine Furanpropionacrylsäure ist, oder die Formel III. hat.



Experimentelles. *Furan-2,5-dimethylenmalonsäureäthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (I), aus 5 g Furan-2,5-dialdehyd und 13 g Malonester bei 8-stünd. Erhitzen mit 13 g Acetanhydrid. gelbliche Oktaeder aus A., F. 90—91°, ll. in organischen Fl. außer PAe., unl. in W.; gegen konz. HCl beständig; beim Kochen mit wss. NaOH (D. 1,3) entsteht *Furan-2,5-dimethylenmalonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8$, rotorange oder braune Krystalle mit ca. 1 H_2O aus W., wird beim Trocknen bei 100° kanariengelb, ll. in W., krystallisiert aus Eg. mit 1 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ in braunen Krystallen, unl. in Bzl., Äthylenbromid, dissoziiert in W.; die rote Verb. mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, erhält man aus 5 g Furan-2,5-dialdehyd und 8,4 g Malonsäure bei 6—7-stünd. Erhitzen mit 20 g Eg. auf dem Wasserbade, rote Krystalle aus Eg. — *Furan-2,5-diacrylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ (II), aus 5 g Furan-2,5 dialdehyd in wenig A. und 8,4 g Malonsäure bei 6—7-stünd. Erhitzen mit 8,4 g Pyridin, brauner, amorpher Nd., durch 10%ig. H_2SO_4 gefällt, wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren, aus dem sich über den Äthylester farblose Krystalle aus Eg., schm. nicht, l. in h. W. unl. in organischen Fl., außer Aceton, Eg., isolieren lassen. — *Furan-2,5-diacrylsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$, aus dem mittels SOCl_2 dargestellten Säurechlorid und k. A., farblose Tafeln aus PAe., F. 110—111°. Methylene ester, aus der S, Methylalkohol u. HCl, Schuppen aus PAe., F. 152—153°. — *Furan-2,5 dipropionsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus der Diacrylsäure in 10%ig. NaOH und Na-Amalgam, Blättchen aus W., F. 151—152°, unzers. destillierbar, l. in W., A., Ä., Bzl., unl. in PAe. — *Säure* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (III. oder Furan-2-propion-

säure-5-acrylsäure), aus Furan-2,5-diacrylsäure in 10%ig. NaOH u. Al-Pulver neben der Dipropionsäure, weiße Tafeln aus W., F. 183—184°, l. in A., Aceton, wl. in Chlf., fast unl. in PAe., Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2218—26. September. Watford. The Cooper Lab. for Economic Research.) FRANZ.

G. Ponzio und C. Macciotta, *Neue Methode der Darstellung der Tetrazole*. Aromatische Nitroverb. werden durch Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Amidoverbb. reduziert, doch wird bei Vorhandensein mehrerer Nitrogruppen im Kern nur die eine angegriffen. Die Reduktion aliphatischer Nitrogruppen durch Hydrazinhydrat war bisher nicht versucht worden. Vff. haben die Einw. von Hydrazinhydrat auf aliphatische Nitrogruppen studiert und haben dazu als Beispiel die nitrosubstituierten Arylhydrazone des Phenylnitroformaldehyds der allgemeinen Formel I. gewählt. Dabei war nach Analogie mit bekannten Rkk. zu erwarten, daß die aliphatische am Formaldehydkohlenstoff haftende Nitrogruppe zunächst durch den Hydrazinrest ersetzt werden würde, u. daß weiterhin die Nitrogruppe des Nitrorestes zur Aminogruppe reduziert werden würde. Der Versuch bestätigte diese Vermutung. Allerdings wurden als Endprod. der Rk. nicht die erwarteten (ziemlich instabilen) Hydrazonhydrazide, sondern die durch Dehydrierung daraus entstehenden Derivate des 1,2,3,5-Tetrazols erhalten. Da die Rk. ziemlich rasch verläuft und gute Ausbeuten liefert, hat sie sich als sehr geeignet erwiesen zur Darst. einiger Tetrazolderivate, zu denen man auf anderem Wege bisher nicht gelangen konnte. Die Rk. verläuft rascher bei den p-nitrosubstituierten Arylhydrazonen als bei den o-substituierten.



Als Ausgangsprod. für diese Synthese dienen die leicht zugänglichen Verb. Phenyldinitromethan und -mononitromethan. Die zweite Verb., nach der Methode von WISLICENUS und ENDRES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1755; C. 1902. II. 18) aus Benzylcyanid, Äthylnitrat u. Natriumäthylat hergestellt, bedarf zur Reinigung nur einer einmaligen Dest. mit Wasserdampf. Durch Einw. auf die Aryldiazoniumacetate gelangt man ohne Schwierigkeit zu den Hydrazonen des Phenylnitroformaldehyds und daraus mittels Hydrazinhydrats zu den entsprechenden Aminotetrazolen. Da die so entstandenen Aminotetrazole sich alle als diazotierbar erweisen, läßt sich aus dieser Körperklasse nach den bekannten Rkk. wieder eine große Menge neuer Derivate darstellen, über die demnächst berichtet werden soll. Eine gewisse Analogie hat die eben auseinandergesetzte Synthese mit Rk. von DIMROTH und MERZENBACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2898; C. 1910. II. 1926), welche z. B. das 1,4-Diphenyl-1,2,3,5-tetrazol durch Einw. von Phenylazid auf Benzaldehydphenylhydrazon in Ggw. von Natriumäthylat erhielten, und welche die Rk. durch intermediäre B. eines Additionsprodd. erklären.

Experimenteller Teil. 4-Phenyl-1-[p-phenylamino]-1,2,3,5-tetrazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$

(II.). Man behandelt das Kaliumsalz des Phenylidinitromethans mit Benzoldiazoniumacetat und löst das Kuppelungsprod. mit feuchtem Ä., oder man behandelt das Natriumsalz des Phenylmononitromethans mit p-Nitrobenzoldiazoniumacetat u. läßt auf das so entstandene (im ersten Falle krystallinische, im zweiten amorphe) *p*-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds Hydrazinhydrat einwirken. (Man erwärmt die alkoh. Lsg. des Hydrazons mit Hydrazinhydrat am Rückflußkühler, bis die Gasentw. beendigt, und die anfangs tief rotbraun gefärbte Fl. farblos geworden ist.) Man reinigt durch Überführen in das Chlorhydrat, aus diesem erhält man durch verd. Ammoniak die freie Base. Nadeln aus A., Prismen aus Bzl., F. 164° ohne Zers.; färbt sich an der Luft, besonders an feuchter, und unter der Einw. des Lichtes schwach gelb; mäßig l. in w., wl. in k. Bzl., etwas leichter l. in Chlf., l. in Aceton, wl. in der Wärme, swl. in der Kälte in Lg., in Spuren l. in sd. W., fast unl. in Ä. und k. W.; gibt mit Mineralsäuren gut krystallisierende, aber mehr oder weniger leicht hydrolysierbare Salze. Sulfat, $(C_{13}H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, Blättchen aus mit H_2SO_4 angesäuertem W., wl. in w., swl. in k., sehr verd. H_2SO_4 färbt sich etwas an der Luft, bräunt sich beim Erhitzen unter Zers., aber ohne zu schm. bei ca. 215°, wird bei 105° wasserfrei. Nitrat, $C_{13}H_{11}N_5 \cdot HNO_3$, farblose Nadeln aus mit HNO_3 angesäuertem sd. W., färbt sich etwas an der Luft, bräunt sich beim Erhitzen gegen 180° und zers. sich bei ca. 200° unter Gasentw., swl. in mit HNO_3 angesäuertem W. Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}N_5 \cdot HCl$, etwas leichter l. in W. als die vorhergehenden, Nadeln, färbt sich etwas an der Luft, bräunt sich bei 200°, schm. unter Zers. bei ca. 210°, verliert beim Trocknen an der Luft bereits bei gewöhnlicher Temp. etwas HCl. Ein Acetat entsteht nicht, so daß sich die Base aus verd. Essigsäure unverändert umkrystallisieren läßt. Beim Diazotieren in verd. H_2SO_4 und Erwärmen des entstandenen Sulfats mit A. entsteht 1,4-Diphenyl-1,2,3,5-tetrazol mit dem richtigen F. 101°.

4-Phenyl-1-[o-phenylamino]-1,2,3,5-tetrazol, $C_{13}H_{11}N_5$ (III.), durch Erwärmen einer Suspension des o-Nitrophenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds (aus Phenylmononitromethan und o-Nitrobenzoldiazoniumacetat) in A. mit Phenylhydrazin. Gelbliche, abgeflachte Nadeln aus verd., wss. A., F. 80° ohne Zers.; l. in der Kälte in A., Ä., Aceton, Bzl., ll. in der Wärme; mäßig l. in k. Lg., etwas l. in sd. W. Die Salze krystallisieren gut, sind aber leicht hydrolysierbar.

4-Phenyl-1-[o-methyl-p-aminophenyl]-1,2,3,5-tetrazol, $C_{14}H_{13}N_5$ (IV.). B. Man lagert das Kuppelungsprod. aus Phenylidinitromethankalium u. o-Methylbenzoldiazoniumacetat mittels feuchten Ä. um oder läßt auf das Na-Salz des Phenylmononitromethans o-Methyl-p-nitrobenzoldiazoniumacetat einwirken u. kocht das so erhaltene (im ersten Falle krystallinische, im zweiten amorphe) o-Methyl-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds (VI.) in alkoh. Suspension mit Hydrazinhydrat. Farblose Prismen aus Lg., F. 121° ohne Zers.; wird an der Luft sofort gelb; mäßig l. in der Kälte in A., leichter in Aceton u. in Chlf.; ll. in der Wärme u. weniger in der Kälte in Bzl., mäßig l. in der Wärme und etwas l. in der Kälte in Lg., etwas l. in sd. W. Bildet gut krystallisierende, aber leicht hydrolytisch zerfallende Salze. — 4-Phenyl-1-[o-chlor-p-aminophenyl]-1,2,3,5-tetrazol, $C_{13}H_{10}N_5Cl$ (V.). Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat des o-Chlor-p-nitrophenylhydrazons des Phenylnitroformaldehyds aus o-Chlorbenzoldiazoniumacetat und Phenylidinitromethankalium mittels feuchten Ä. Abgeflachte Nadeln aus wss. A., schwach bräunlich gefärbt, F. 134° ohne Zers.; l. in der Kälte in A., Ä., Aceton und Chlf., mäßig l. in der Wärme, weniger in der Kälte in Bzl., wenig l. in w., swl. in k. Lg., relativ l. in sd. W.; die Salze krystallisieren gut, werden aber leicht hydrolytisch gespalten. (Gazz. chim. ital. 44. II. 63—72. 18/7. Sassari. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.)

Physiologische Chemie.

Frederick Belding Power und Henry Browning jun., *Die Bestandteile der Blüten von Matricaria Chamomilla*. (Vgl. S. 1110.) Bei der Dest. des alkoh. Extraktes der Blüten der deutschen Kamille mit Wasserdampf geht ein tiefblaues, äth. Öl über, das die Furfurolrkk. gibt u. etwas Umbelliferonmethyläther u. Fettsäure enthält, während eine braune wss. Lsg. und ein Harz zurückbleiben. Die unter vermindertem Druck eingeeengte wss. Lsg. wird mit Ä. und Amylalkohol ausgezogen und enthält dann noch neben viel mit basischem Bleiacetat fällbaren Stoffen Zucker, hauptsächlich Lävulose, und *Cholin*. Der äth. Lsg. entzieht wss. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ *Salicylsäure* u. eine *Octylsäure*, wss. Na_2SO_3 *Apigenin*; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, F. 344 bis 347°, und *Umbelliferon* mit einer kleinen Menge eines Dioxyumarins, während in der äth. Lsg. *Umbelliferonmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 115—116°, bleibt. Unter den vom Amylalkohol aufgenommenen Stoffen befindet sich ein nicht krystallisierendes Glucosid, das bei der Hydrolyse mit 5%ig. verd. alkoh. HCl *Apigenin* liefert. Der unverseifbare Teil des PAe.-Extraktes des Harzes enthält *Triacontan* u. ein *Phytosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_4$, farblose Blättchen mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus verd. A., F. 132—134°, *Acetylderivat*, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Blättchen aus A. und Essigester, F. 122—123°. An Fettsäuren werden Öl-, Linol-, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure gefunden. Der wl. Anteil des äth. Harzextraktes erweist sich als ein *Phytosterin-glucosid*, fast farbloses Krystallpulver aus verd. Pyridin, F. ca. 285° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 105. 2280—91. September. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

W. Mooser, *Die Bedeutung der Hefe als Nähr- und Heilmittel*. (Vgl. S. 944.) Zu erwähnen ist noch, daß es der Firma HAAF & Co. gelungen ist, aus Hefe ein fleischähnlich schmeckendes, entbittertes Nährmittel, das *Hacosan*, herzustellen, welches im Nährwert nahezu der vierfachen Menge Fleisch entspricht. — *Hacofarin* ist ein ebenfalls aus Hefe dargestelltes Mastfutmittel. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 609—11. 15/10. 625—28. 22/10.)

DÜSTERBEHN.

Takuzo Sakai, *Über die Wechselwirkung der Na-, K- und Ca-Ionen am Froschherzen*. Am isolierten, spontan schlagenden Froschherzen beeinflußt der verschiedene Gehalt an Na-, K- und Ca-Ionen in der Durchströmungsf. die Schlagfrequenz und Kontraktionshöhe wie auch den Rhythmus des Schlages in der im Original ausführlich beschriebenen Weise. (Ztschr. f. Biologie 64. 505—48. 13/10. [20/6.] Königsberg. Physiolog. Inst.)

RONA.

Makoto Takahashi, *Quantitative experimentell-therapeutische Versuche zur Ermittlung der stopfenden Bestandteile im Opium*. Vf. faßt seine Unterss. im wesentlichen in folgenden Sätzen zusammen. Ausgehend von dem Befunde von HESSE und NEUKIRCH, daß die stopfende Wrkg. des morphinfreien *Pantopons* (einem Opiumpräparat) in der Hauptsache auf seinem Kodeingehalt beruht, konnte gezeigt werden, daß durch Kombination von Morphin mit Kodein eine hochgradige Potenzierung der stopfenden Wrkg. beim Koloquintendurchfall der Katzen sich nachweisen läßt. — Noch durch Kombination von $\frac{1}{4}$ der kleinsten wirksamen Morphindosis mit $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{400}$ der wirksamen Kodeindosis läßt sich eine deutliche Stopfwrkg. erzielen. Dagegen tritt durch Beigabe von Kodein keine Potenzierung der Wrkg. des Morphins auf das Zentralnervensystem ein. — Auch bei normalen, nicht unter dem Einfluß eines drastischen Abführmittels stehenden Katzen ließ sich eine be-

trächtliche Verstärkung der Darmwrkg. des Morphins durch Kodein nachweisen; doch ist der normale Darm erst durch viel größere Dosen von Morphin-Kodein zu beeinflussen, als der durch Koloquinten gereizte. — Im Opium und im Pantopon sind Morphin und Kodein nicht in dem für eine Stopfwrkg. günstigsten Mischungsverhältnis vorhanden. Bei gleichem Morphingehalt wirkt eine Dosis Morphin-Kodein stärker stopfend als Pantopon oder Opiumtinktur; die Stopfwrkg. des Pantopons ist stärker als die des Morphins, aber schwächer als die der Opiumtinktur. Im Opium und im Pantopon sind Substanzen enthalten, die die stopfende Wrkg. von Morphin-Kodein vermindern. — Außer dem Morphin und dem Kodein scheinen im Opium keine anderen Alkaloide vorzukommen, die in quantitativ erheblicher Weise die Stopfwrkg. verstärken. Speziell ist der Einfluß der sogen. „Restalkaloide“ nur ein minimaler. Auch Mekonstüre verstärkt die Stopfwrkg. nicht. Dagegen ist es möglich (wenn auch noch nicht mit Sicherheit bewiesen), daß unter den „Ballaststoffen“ des Opiums Substanzen vorhanden sind, die die Stopfung in geringem Grade verstärken. — Alle diese Befunde beziehen sich bisher nur auf die Stopfung des Koloquintendurchfalles von Katzen. Bei den in diesen Tieren wirksamen sehr kleinen Dosen von Morphin und Kodein erscheint es möglich, die Resultate zur Erklärung der stopfenden Wrkg. von Opiumpräparaten bei Durchfällen des Menschen heranzuziehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 159. 327 bis 388. 30/9. Utrecht. Pharmakol. Inst. der Reichsuniv.) RONA.

Analytische Chemie.

Hans Pick, *Zur Bestimmung kleinster Mengen Blei in Leitungswasser*. Das von KÜHN (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 389; C. 1906. I. 1563) beschriebene Asbestschüttelverf. zur Best. kleiner Mengen von Blei in *Leitungswasser* scheint nur bei Verwendung ganz bestimmter Asbestsorten zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Um diesen Mangel zu beseitigen, wurde das Verf. abgeändert und liefert in dieser Form sehr genaue Resultate. Fe und Mn stören das Verf. nicht, Zn und Cu erhöhen die Zeitdauer der Analyse, beeinflussen, wenn nur in Mengen von einigen mg im l zugegen, die Genauigkeit fast gar nicht. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 48. 155—64. 23/10. [Mai]. Lab. des Kais. Gesundheitsamtes, Sep.) JUNG.

Eugen R. E. Müller, *Über Nachfärbungen bei jodometrischen Titrationsen*. Der Vf. beschreibt bei Jodtitrationen beobachtete Nachfärbungen. (Chem.-Ztg. 38. 1137. 17/10. Lab. d. Eisengießerei G. MÜGGE & Co., Leipzig-Plagwitz.) JUNG.

George S. Jamieson, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von schwefliger Säure*. Die neue Methode beruht auf der Titration von schwefliger Säure mit Kaliumjodat in Ggw. von 15—20% wirksamer HCl und einer geringen Menge eines nicht mischbaren Lösungsmittels, wie z. B. Chloroform. Die Methode ist hauptsächlich zur Best. in Lsgg. geeignet, obgleich es auch möglich ist, Sulfit ohne vorhergehende Lsg. auf diesem Wege zu titrieren. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 38. 166—68. August. [11/5.] Sheffield Chem. Lab., YALE Univ. New-Haven, Conn.) JUNG.

William M. Thornton jr., *Die Trennung des Titans von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure mit Hilfe des Ammoniumsalses von Nitrosophenylhydroxylamin (Cupferron)*. Im Anschluß an die Methode der Fällung von Titan mittels Kupferron (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 173; C. 1914. I. 1605) wurden Verss. zur Trennung von Titan und Eisen, Aluminium und Phosphorsäure ausgeführt und

folgender Analysengang ausgearbeitet. Zu der Lsg., deren Vol. nicht größer als 100 ccm sein soll, setzt man wenigstens die vierfache Menge an Weinsäure von dem Gesamtgewicht der vorhandenen 4 Oxyde. Man neutralisiert mit Ammoniumhydroxyd, säuert mit 2 ccm H_2SO_4 (1:1) an, leitet H_2S ein, setzt nach der Reduktion Ammoniak im Überschuß zu, leitet H_2S ein, bis alles Fe gefällt ist, filtriert, setzt zum Filtrat 40 ccm H_2SO_4 zu, verjagt den H_2S durch Kochen, verd. nach dem Abkühlen auf 400 ccm und fügt eine 6%ige Lsg. von Kupferron hinzu. Den Nd. wäscht man mit verd. HCl aus, trocknet ihn bei 110° und erhitzt allmählich im Tiegel bis zur Gewichtskonstanz. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 407—14. Mai [18/2.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 375—383. 30/7. [31/3.] New Haven, U.S.A. The Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) JUNG.

William M. Thornton und E. M. Hayden jr., *Die Trennung des Zirkoniums von Eisen und Aluminium mit Hilfe des Ammoniumsalses von Nitrosophenylhydroxylamin* („Cupferron“). Zirkonium läßt sich in gleicher Weise, wie Titan (vgl. vorstehendes Ref.) von Eisen und Aluminium trennen, dagegen läßt sich eine Trennung von Phosphorsäure nicht auf diesem Wege ausführen, weil mit dem Zirkoniumderivat des Nitrosophenylhydroxylamins eine beträchtliche Menge Phosphorsäure ausfällt; der Vf. empfiehlt daher, bei der Analyse phosphathaltiger Substanzen die Phosphorsäure bei Beginn der Analyse durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat und Auslaugen der Schmelze mit W. in Lsg. zu bringen und den Rückstand, der Natriumzirkonat enthält, mit Schwefelsäure zu lösen. (Amer. Journ. Science SILLIMAN [4] 38. 137—41. August. Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.; Ztschr. f. anorg. Ch. 89. 377—82. 5/11. [24/7.]) JUNG.

Carl G. Schwalbe, *Zur Bestimmung des Bleichgrades von Zellstoffen*. Bei der Best. der „Kupferzahl“ einer gebleichten Baumwolle zeigte es sich, daß die Werte verschiedener Bestat. nicht übereinstimmten. Daraufhin angestellte Unterss. führten zu dem Ergebnis, daß Unreinheiten des Seignettesalzes und des Wassers die Genauigkeit der Kupferzahlen beeinflussen. Bei Anwendung völlig reinen Seignettesalzes und destillierten Wassers, das frei von reduktionsbewirkenden Ölspuren ist, liefert die Methode genaue Werte. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 567—68. 16/10. [4/9.] Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie. Eberswalde.) JUNG.

K. C. Browning und C. T. Symons, *Alkoholbestimmung in den Tropen*. Vf. haben verschiedene App. und Verf. zur Best. der Alkoholstärke fl. alkoh. Lsgg., die sich zur Verwendung in den Tropen eignen, geprüft und miteinander verglichen. Die refraktometrische Best. der Alkoholstärke bei 30° mittels ZEISSschen Refraktometers hat sich als sehr geeignet erwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 819—21. 31/8.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Gilbert J. Fowler und Joseph Clifford, *Bemerkungen über die Zusammensetzung verschiedener bei der Reinigung von Sielwässern verbleibenden Erzeugnisse*. Es sollte durch chemische Unters. festgestellt werden, ob dadurch einige Einblicke über die Art der Fäulnisvorgänge und der Zersetzung der aufgeschwemmten oder kolloidal in Sielwasser vorhandenen Stoffe erlangt werden können. Aus dem Grunde wurde Schlamm aus nach verschiedenen Betriebsverf. geführten Faulbecken, sowie aus Kontaktbetten von verschiedener Höhe u. nach verschieden langer Einw. der Luft untersucht. Die sämtlichen Proben wurden zunächst durch ein feines Sieb ($1/4$ mm) getrieben, bei 100° getrocknet und fein gemahlen. Bestimmt wurden

C u. H (durch Verbrennung mit CuO), N (durch Verbrennung oder nach KJELDAHL). Die erhaltenen Werte wurden auf aschefreie Substanz bezogen. In einigen Fällen wurde auch der Ätherextrakt u. der Sauerstoffverbrauch mittels $KMnO_4$ bestimmt. Die untersuchten Erzeugnisse zerfielen a) in solche, die unter anaeroben Bedingungen entstanden wie in Klär- und Faulbecken, b) in solche, die unter Zutritt von Luft, wie in den verschiedenen Kontaktbetten, entstanden, und c) in solche, die beim Lagern der Erzeugnisse zu a) und b) an der Luft entstehen.

Die Unterss. ergaben, daß in der chemischen Zus. dieser verschiedenen Erzeugnisse keine großen Unterschiede bestehen, und daß bei starker Fäulnis unter Abschluß von Luft in der Hauptsache die Cellulose zerstört wird, womit eine entsprechende Abnahme des C-Gehaltes verbunden ist. Beim Faulen unter Luftzutritt, wie es z. B. beim Lagern dieser Erzeugnisse an der Luft stattfindet, wird das Fett zerstört, und es verschwindet sehr schnell der N. Dies ist wichtig im Hinblick auf die Verwendung dieser Stoffe als Düngemittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 815—19. 31/8.) RÜHLE.

Ed. Donath, *Die Überführung von Ammoniak in Salpetersäure, bzw. Ammonitrat vom wirtschaftlichen Standpunkte*. Mitteilungen aus der Literatur über die Gewinnung von Ammoniumnitrat aus Luftstickstoff und ihre Bedeutung für die Koksindustrie. (Chem. Ind. 37. 513—16. Sept. 1914. Brünn.) JUNG.

Dietz, *Die Verarbeitung der bei der Elektrolyse der Kaliendlaugen gewonnenen Stoffe*. Vorschläge zur Aufarbeitung der bei der Elektrolyse von Kaliendlaugen erhaltenen Stoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 569—72. 23/10. [19/6.]) JUNG.

Allerton S. Cushman, *Neuere Forschungen über die Metallurgie des Eisens*. Zusammenfassender Bericht. (Journ. Franklin Inst. 178. 133—60. August 1914. Inst. of Industr. Research, Washington.) JUNG.

Charles E. Pellew, *Ferrosilicium und seine Gefahren*. (Vgl. HINRICHSSEN, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 283; C. 1910. II. 547 u. GÖPNER, Chem. Ind. 34. 31; C. 1911. I. 747.) Auf Grund der Annahme, daß Ferrosilicium mit 30—70% Si äußerst gefährlich zu verfrachten sei, sollte untersucht werden, ob Ferrosilicium mit weniger als 30 u. mehr als 70% Si eine Gefahr durch Entw. giftiger Gase beim Verfrachten in sich birgt, und ob es geboten erscheine, die Herst. von Ferrosilicium mit 30—70% Si zu verbieten. Vf. gelangt durch das Studium der Literatur und durch persönliche Nachfragen und Besichtigungen bei den zuständigen Stellen zu dem den bisherigen Anschauungen entgegengesetzten Schlusse, daß Ferrosilicium mit dem üblichen Gehalte an Si von 30—70% nicht notwendigerweise gefährlich sein müsse. Die Unglücksfälle, die sich bei Ferrosilicium bisher ereigneten, haben nichts mit dessen Gehalte an Si zu tun, sondern sind auf die Ggw. vermeidbarer Unreinigkeiten (P, As und besonders Ca) zurückzuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 774—80. 15/8. [22/5.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 280366 vom 7/11. 1913. [12/11. 1914].

Ernst G. Lehmann, Guben, *Verfahren zur Behandlung von Tuchen, insbesondere festgewebten Tuchen, zur Erhöhung ihrer Elastizität unter Verwendung von*

Bisulfiten, darin bestehend, daß das Tuch kurze Zeit der Einw. h. Bisulfittlsgg. ausgesetzt, sodann in k. W. überführt, darin gewaschen und ohne Zug getrocknet wird. Es kann so den nach deutschen Webmethoden hergestellten Tuchen nachträglich, d. h. in der fertigen Ware, die Elastizität, wie sie das englische Tuch hat, verliehen werden.

Kl. 8 m. Nr. 280370 vom 19/10. 1911. [13/11. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192872; frühere Zus.-Patt. 200914, 208698, 248884, 257457, 265832 und 265833; C. 1913. II. 1629.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von haltbaren Leukopräparaten indigoideur Farbstoffe. An Stelle der Milchsäure werden andere in W. ll. und mit W. leicht sirupbildende Oxyssäuren, bezw. Dioxysäuren (Ketonsäuren) oder in W. ll. Salze von solchen benutzt. So z. B. lassen sich Glykolsäure, Saccharinsäure, Lävulinsäure, Glyoxylsäure, Tartronsäure, sowie deren Salze u. Anhydride, wie Glykolid, Lactid, Milchsäureanhydrid usw., verwenden.

Kl. 8 n. Nr. 280371 vom 18/6. 1913. [13/11. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Erzeugung roter unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser, darin bestehend, daß man Druckfarben, welche Lsgg. des 2,1-naphtholsulfosauren p-Nitrodiazobenzols und seiner Analogen enthalten, auf die Faser bringt und dann durch Trocknen oder Erwärmen und Behandeln mit W. oder sauren Reagenzien die Farbe entwickelt.

Kl. 10 b. Nr. 280455 vom 21/11. 1913. [12/11. 1914].

Bernhard Grätz, Berlin, Verfahren der Herstellung von Kohlebriketten mit Sulfitcelluloseablauge als Bindemittel. Es wird der Feinkohle ein wasserbindender und das W. bei Temp. bis etwa 110° festhaltender Zuschlag von Hochofenschlackenpulver, verschlackter Asche, Gips oder Zement gegeben, die M. mit etwa 14% Abblauge, die etwa 50% W. enthält, gemischt und erhitzt, in Formen gepreßt und die Sulfitabblauge im Brikett verkocht.

Kl. 12 i. Nr. 279726 vom 7/8. 1913. [10/11. 1914].

Wilibald Näher und Martin Nöding, Pforzheim, Verfahren zur Wasserdampf Gewinnung aus Wasserdampf und Metallen in der Hitze, dadurch gekennzeichnet, daß reiner Wasserdampf ohne Beimengung von Luft auf etwa 1000° überhitzt und über oder durch Kupfer und Eisen, die in einer Retorte auf etwa 800° erhitzt worden sind, in der Weise geleitet wird, daß der Wasserdampf zuerst auf das Kupfer und dann auf das Eisen auftrifft. Die Regenerierung der Metalle aus den Metalloxyden wird dadurch bewirkt, daß der unzersetzte Wasserdampf, der nach der Oxydation der Metalle noch in den Retorten ist, zur B. von Wassergas in einer auf etwa 800° erhitzten, mit Kohle gefüllten Retorte benutzt und das gebildete Wassergas zuerst über das Eisenoxyd und dann über das Kupferoxyd geleitet wird, worauf die dabei entstehende Kohlensäure wieder in die auf 800° erhitzte, mit Kohle gefüllte Retorte geleitet wird, wodurch jeweils das doppelte Volumen Kohlenoxyd entsteht, welches wieder in der genannten Reihenfolge mit den Metalloxyden in den Retorten in Berührung gebracht wird.

Kl. 12 n. Nr. 280365 vom 30/7. 1913. [12/11. 1914].

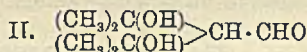
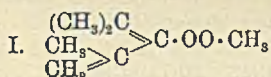
(Zus.-Pat. zu Nr. 248525; C. 1912. II. 297.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren nach Patent 248525 zur Darstellung der kolloidalen Tetrahydroxyde des Osmiums und Rutheniums und dieser
XVIII. 2.

kolloidalen Metalle selbst, dadurch gekennzeichnet, daß als Schutzkolloide wirkende Stoffe, wie protalbin- oder lysalbinsaures Natron, mit den Tetroxyden des Osmiums oder Rutheniums in Ggw. von A. als Mittel zur partiellen Reduktion zusammengebracht werden, die Mischungen vorsichtig zur Trockne gebracht u. die erhaltenen festen, kolloidalen Hydroxyde gegebenenfalls mit Wasserstoff bei niederer Temp. in die kolloidalen Metalle übergeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 280226 vom 9/9. 1913. [10/11. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Oxyisopropyl-derivate von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen.* Durch Einw. von Natriumamid auf Aceton in Ggw. von Äther erhält man bei tiefen Temp. das wahre monomolekulare, in Ä., Lg. usw. ll. und schön krystallisierende *Acetonnatrium*. Dieses ist zum Unterschiede von dem in der Literatur beschriebenen, in Ä. unl. Acetonnatrium eine überaus reaktionsfähige Verb. Es läßt sich mit KW-stoffen und ihren Abkömmlingen leicht vereinigen. Dabei entstehen neue Verbb., welche sich von jenen durch den Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Oxyisopropylgruppe $-(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}$ ableiten. — Aus Natriumacetat und *Acetylen* entsteht die Natriumverb. von *3-Methylbutinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}\cdot\text{C}:\text{CH}$, aus der dieses durch SS. abgeschieden wird. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von eigentümlichen durchdringendem Geruch, siedet bei 102—103°, bildet ein farbloses, sehr explosives Silbersalz und reduziert Permanganat lebhaft. — Aus Natriumacetat und *Essigester* wird β -*Oxyisovaleriansäureester*, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, dargestellt, ein farbloses Öl, $\text{Kp}_{13.5}$ 70°, von schwachem Fruchtgeruch, gegen Permanganat beständig. — Mit *Aceton* liefert Natriumacetat die Na-Verb. von *Triacetonalkohol*, $[(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}]_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; dieser ist ein gelbliches oder bräunliches, etwas dickes Öl, in W. ll. u. gegen Permanganat beständig. Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen und desgleichen beim Erhitzen in wss. Lsg., insbesondere bei Ggw. von etwas Essigsäure, zerfällt der Triacetonalkohol in W. und das in W. unl. *Isopropenylmesityloxyd* (I),



ein gelbliches, mit Wasserdampf leicht flüchtiges, acetalartig riechendes Öl, Kp_{17} 47°. In wss. Lsg. zerfällt der Triacetonalkohol in Berührung mit kohlen-saurem Alkali, auch bei 0°, augenblicklich in Aceton und *Diacetonalkohol*. Umgekehrt vereinigen Diacetonalkohol u. Acetonnatrium sich leicht zu Triacetonalkohol. — Aus Natriumacetat und *Methyläthylketon* wird *Methyldiacetonalkohol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, dargestellt, ein farbloses, nahezu geruchloses Öl, Kp_{33} 93—95°. — Der aus Natriumacetat und *Acetaldehyd* oder Aldehydammoniak dargestellte *Bisoxymisopropylacetaldehyd* (II.) zerfällt beim Destillieren oder beim Kochen seiner wss. Lsg., namentlich bei Ggw. von etwas Essigsäure, in W. und einen in W. unl., mit Wasserdampf leicht flüchtigen Aldehyd, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$, Kp_{18} 78—79°. Dieser Aldehyd wie auch der Bisoxymisopropylacetaldehyd sind äußerst leicht oxydable Verbb., die gierig den Sauerstoff der Luft absorbieren.

Kl. 16. Nr. 280227 vom 25/7. 1913. [9/11. 1914].

Chemische Fabriken vorm. Weller-ter Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zum Färben und gleichzeitigen Aufschließen von Guano o. dgl. mittels Schwefelsäure*, darin bestehend, daß man der zum Aufschließen dienenden Schwefelsäure darin lösliche, organische Farbstoffe zusetzt.

Kl. 22h. Nr. 280376 vom 31/7. 1913. [12/11. 1914].

Chemische Fabrik Buckau Abteilung Dubois & Kaufmann, Mannheim-Rheinau, Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Nitrocellulose oder Harzen, gekennzeichnet durch die Anwendung von neutralen Alkylkohlen säure äthern als Lösungsmittel. Sie haben die Eigenschaft dauernd neutral zu bleiben.

Kl. 28a. Nr. 280330 vom 17/2. 1914. [10/11. 1914].

Anna Grothe geb. Sodendorf, Jersey City, New York, Verfahren zur Herstellung eines Gerbmittels aus Sulfitcelluloseablauge, dadurch gekennzeichnet, daß die Lauge, nachdem sie von freier schwefliger Säure befreit ist, mit Cyanverb., wie Cyaniden, Sulfoeyaniden, Cyanamidverb., versetzt und unter Druck auf höhere Temp. gebracht wird, worauf die Fl. von den Ndd. getrennt und mit S. gefällt u. der erhaltene Nd. bei möglichst niedriger Temp. getrocknet wird. Die wss. Lsg. des Nd. fällt Gelatine, Leim, Pankreatin usw. und wird von animalischer Haut absorbiert.

Kl. 39a. Nr. 280195 vom 17/10. 1912. [9/11. 1914].

Maurice Kind, Camden, V. St. A., Verfahren zum Kühlen von Gelatine oder ähnlichen Stoffen mittels eines gekühlten Luftstromes. Eine bestimmte, durch ein Wattefilter o. dgl. filtrierte Luftmenge wird, nachdem sie die Gelatine gespült hat, gekühlt und im Kreislauf von neuem der Gelatine zugeführt.

Kl. 39b. Nr. 280144 vom 21/12. 1912. [3/11. 1914].

Julius Stockhausen, Crefeld, Verfahren zur Herstellung elastischer und plastischer Massen aus Glyceringelatine. Ein Zusatz von künstlichen Harzen aus Phenol und Formaldehyd zu Glyceringelatinemassen, insbesondere den Campherglycerin-gelatinemassen, macht diese wasserbeständig.

Kl. 39b. Nr. 280198 vom 1/1. 1914. [3/11. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu vulkanisierenden Massen basisch reagierende Ammoniakderivate, bezw. solche Basen zusetzt, deren Dissoziationskonstante größer als etwa 1×10^{-8} ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von p-Phenylendiamin und von Aldehydammoniak bei der Vulkanisation von Isoprenkautschuk und von Parakautschuk.

Kl. 42i. Nr. 280435 vom 14/2. 1914. [13/11. 1914].

Schott & Gen., Jena, Thermometer, dessen Quecksilberbehälter aus Quarz besteht. Um den Nachteil ungleichmäßiger Quarzcapillaren zu vermeiden, wird das Capillarrohr aus Glas hergestellt. Zweckmäßig wählt man für das Capillarrohr ein Glas, dessen kubischer Ausdehnungskoeffizient nicht größer als 0,0000170 ist; man wird dann im allgemeinen nicht mehr als drei Übergangsgläser zu verwenden brauchen.

Kl. 57b. Nr. 279756 vom 5/8. 1913. [26/10. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Photographischer Entwickler. Die 4-Oxyphenylalkylglycine, $(HO)C_6H_4 \cdot N(Alkyl) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, sind vorzügliche photographische Entwickler. 4-Oxyphenylmethylglycin kann durch Einw. von Chloressigsäure auf 4-Methylaminophenol erhalten werden. Es bildet farblose Nadeln, die sich nach vorübergehendem Erweichen bei 114° unter Kohlendioxydentw. zu zers. beginnen. Es ist ll. in h. W., in A., w. Eg., wl. in sd. Bzl., swl. in Chlf. und unl. in Ä., Aceton, Lg., Petroläther.

Kl. 85a. Nr. 280318 vom 25/4. 1911. [11/11. 1914].

Latzel & Kutscha, Wien, *Verfahren zum Entcisenen von Wasser*. Es wird zum Ansaugen von Wasser und Luft und zur Weiterbeförderung des Wasser-Luftgemisches eine Pumpe bekannter Bauart benutzt, bei der ein Ventil gegen Ende des Saughubes ein Nachsaugen von Luft ermöglicht.

Kl. 85c. Nr. 280262 vom 2/12. 1913. [9/11. 1914].

Karl Buchner, München, *Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern, bestehend aus Absitz-, Filter- und Faulraum*. Der Filterraum ist seitlich von dem Absitzraum und im oberen Teil des Faulraumes angeordnet und durch eine durchlässige Wand von dem ersteren getrennt.

Bibliographie.

- Fischer, B.**, Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten. 7. Auflage, neu bearbeitet von G. Frerichs. Stuttgart 1914. gr. 8. XII und 776 SS. mit 118 Figuren. Mark 17,40.
- Gocht, H.**, Die Röntgen-Literatur. Teil III: 1912—1913. Autoren- u. Sachregister. Stuttgart 1914. gr. 8. Mark 10.
Teil I u. II. 1911—12. 391 u. 524 SS. Mark 27.
- Grasser, G.**, Handbuch für gerbereichemische Laboratorien. Leipzig 1914. gr. 8. XIII u. 395 SS. mit 40 Figuren. Leinenband. Mark 5,20.
- Harden, A.**, La Fermentation alcoolique. Paris 1913. gr. in-8. 164 pg. av. 8 figures. toile. Mark 4.
- Hirth, G.**, Der elektrochemische Betrieb der Organismen, die Salzlösung als Elektrolyt und der elektrolytische Kreislauf mit dem Gehirn als Zentrale. 5., vermehrte Auflage. München 1914. gr. 8. 260 SS. mit 6 Figuren. Mark 2.
- Höber, B.**, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 4., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. XVII und 808 SS. mit 75 Figuren. Leinenband. Mark 20.
- Kohlrausch, F.**, Lehrbuch der praktischen Physik. 12., vermehrte Auflage, herausgegeben von E. Warburg. Leipzig 1914. gr. 8. XXXI und 742 SS. mit 389 Figuren. Mark 11.
- Kossowicz, A.**, Lehrbuch der Chemie, Bakteriologie u. Technologie der Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1914. gr. 8. VII und 557 SS. mit 225 Figuren. Mark 17,50.
- Lebon, E.**, ALBIN HALLER. Biographie; bibliographie analytique des écrits (chimiques). Paris 1913. gr. in-8. 120 pg. av. 1 portrait. Mark 6.
- Lorentz, H. A.**, Das Relativitätsprinzip. Drei Vorlesungen, gehalten in TEYLERs Stiftung zu Haarlem, bearbeitet von W. H. Keesom. Leipzig 1914. gr. 8. 52 SS. Mark 1,40.
- Michel, H.**, Die künstlichen Edelsteine. Ihre Erzeugung, ihre Unterscheidung von den natürlichen u. ihre Stellung im Handel. Leipzig 1914. 8. mit 33 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.
- Nahrungsmittelchemie in Vorträgen**, gehalten auf dem von K. v. BUCHKA, W. KERP u. T. PAUL veranstalteten 1. Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie, herausgegeben von W. Kerp. Leipzig 1914. gr. 8. XXXII u. 579 SS. Mark 26,50.