

# Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 3.

21. Juli.

## Apparate.

Alfred Stephan, *Das Hydrosaccharometer*. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 53. 151–52. 1/5. — C. 1915. I. 241.) DÜSTERBEHN.

Gasbrenner mit Gewinde. Es werden Gasbrenner beschrieben, die man ohne Schlauch benutzen kann. Das Gaszuführungsrohr ist von unten mit Gewinde versehen, so daß sich der Brenner an jede Gasleitung anschließen läßt. Die Brenner sind von der Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 39. 352. 8/5.) JUNG.

Gottfried Dimmer, *Über Versuche an Thermometern mit Vakuummantel*. Angeregt durch die Arbeit von HAHN über *Thermometer mit Vakuummantel* zur Vermeidung des Fehlers durch den herausragenden Faden (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 24; C. 1914. I. 725) hat der Vf. eingehende Verss. über Temperaturmessungen mit derartig konstruierten Thermometern angestellt und gefunden, daß in Übereinstimmung mit der Theorie von CLAUDIUS, aus der sich ergibt, daß das Wärmeleitvermögen vom Druck des Gases unabhängig ist, ein Einfl. der Evakuierung auf den Fadenfehler nicht besteht. Außerdem wird auf die Zwecklosigkeit des von HAHN vorgeschlagenen Silberspiegels hingewiesen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 255–56. 25/5. [13/3.] Wien.) JUNG.

Ein neuer Gebläsekompressor. Der neue „Elektrokompressor“ wird durch Steckkontakt an die elektrische Leitung angeschlossen. Der erzeugte Druck ist sehr gleichmäßig, und der Luftstrom so reichlich, daß auch ein großes Gebläse betrieben werden kann. Der App. wird von der Firma KLIMSCH & Co. in Frankfurt a/M. hergestellt. (Chem.-Ztg. 39. 400. 26/5.) JUNG.

Verbrennungsröhrchen. Eine Abbildung zeigt ein *Verbrennungsschiffchen* zur Aufnahme des Probematerials, wobei dieses nur gegen die eigene Wandung des Behälters spritzen kann. Die Schiffchen werden von der Firma STRÖHLEIN & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, geliefert. (Chem.-Ztg. 39. 370. 15/5.) JUNG.

P. Wonneberger, *Die Kontinuität der Rektifikation, insbesondere von alkoholischen Flüssigkeiten*. Beschreibung von Rektifizierungsapparaten für die Sprengstoffindustrie. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 10. 13–16. 15/1. 29 bis 31. 1/2. Grimma.) SCHÖNFELD.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Stanley Allen, *Ein Atommodell mit einem magnetischen Kern*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 29. 40; C. 1915. I. 344.) Das vom Vf. vorgeschlagene Modell eines  
XIX. 2.



Atoms besteht aus einem oder mehreren Ringen von Elektronen, die einen Kern umgeben, dessen Durchmesser bedeutend größer ist als der Durchmesser des RUTHERFORDSchen Atoms, und der deshalb imstande ist, in seiner Umgebung merklliche magnetische Felder zu erzeugen. Die Gesamtladung des Kerns ist gleich  $Ne$  ( $e$  = Atomzahl). Das magnetische Moment des Kerns stammt aus der Bewegung der elektrisch geladenen Einzelteilchen ( $\alpha$ -Teilchen,  $\beta$ -Teilchen, Wasserstoffkerne oder positive Elektronen), aus denen er zusammengesetzt ist. Die diamagnetischen Eigenschaften des Atoms sind nur auf die äußeren Elektronen zurückzuführen, deren Bahnen einen Halbmesser von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm haben. Im *Magneton* sieht Vf. keine selbständige Einheit, sondern nur ein geeignetes Maß magnetischer Momente. Eine Betrachtung der Gesetze der Spektralserien zeigt, daß die Größe  $\mu$ , die „Phase“ der Serie, im Zusammenhang mit dem Winkelmoment desjenigen Teils des Kerns steht, der mit dem äußeren Elektron verbunden ist. Eine weitere Unters. dieser Größe wird zu einer vollständigeren Kenntnis der Struktur des Kerns führen. (Philos. Magazine [6] 29. 714—24. Mai. London. Univ. King's Coll.)

BUGGE.

**G. Tammann**, *Zur Atomistik chemischer Reaktionen in anisotropen Stoffen.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1914. 334; Ztschr. f. anorg. Ch. 90. 297; C. 1915. I. 518.) Dem Unterschiede in der Molekülverteilung (gleichmäßige der anisotropen festen Mischung oder Mischkrystalle und regellose der isotropen festen Mischung oder glasartigen Körper) müssen sehr erhebliche Unterschiede in dem Verlauf chemischer Rkk. und ihrer Begleiterscheinungen in anisotropen und isotropen Mischungen entsprechen.

1. Bei gleichmäßiger Verteilung zweier reagierender Molekülarten kann die Rk. zu Ende verlaufen, bei unregelmäßiger nicht. Dem ersten Fall entspricht eine diskontinuierliche Veränderung des Gleichgewichts, bei kontinuierlicher Änderung von Druck und Temp., dem zweiten eine kontinuierliche Änderung des Gleichgewichts. Dementsprechend muß es (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) viel leichter sein, Rkk. in anisotropen Mischungen zu finden und zu verfolgen als in isotropen festen Mischungen. Für Rkk. in starren anisotropen Körpern ist weder eine hohe Festigkeit, noch eine tiefe Temp. ein Hindernis ihres schnellen und vollständigen Verlaufes (B. von Martensit im Austenit bei Abkühlung in fl. Luft, Wiederkehr der Magnetisierbarkeit in verschiedenen Stählen beim Eintauchen in fl. Luft).

2. Die Rkk. in anisotropen Körpern zeichnen sich durch eine große lineare Geschwindigkeit aus, welche von der Temp. in der für die linearen Krystallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten bekannten Weise abhängen werden.

3. Aus der Art der Ausbreitung einer Rk. in einer anisotropen Phase kann man sich eine Vorstellung von der Orientierung der entstandenen Krystalle zu den ursprünglichen machen. Geht die Rk. ohne Entmischung vor sich, so entsteht im Krystallitenkonglomerat eine doppelte Struktur: einerseits bleiben die Grenzflächen der ursprünglichen aus der Schmelze entstandenen Krystallite erhalten, und andererseits bilden sich (in der Regel weniger deutlich) bei der Umwandlung die Grenzflächen der neuen Krystallite heraus (vgl. z. B. Umwandlung von  $\alpha$ -Eisen in  $\beta$ -Eisen auf den Schlißflächen von weichem Eisen nach EWEN). Sehr viel deutlicher sind die nicht selten überraschend regelmäßig angeordneten Krystallnadeln oder -plättchen, welche bei der Entmischung von Mischkrystallen entstehen (vgl. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie Fig 104 und 112).

4. In anisotropen Phasen finden die Rkk. nicht bei allen möglichen Mischungsverhältnissen statt, sondern können durch den Überschuß einer Mischungskomponente gänzlich unterdrückt werden, während in isotropen Phasen eine solche



Unterdrückung erfahrungsgemäß nicht stattfindet. Wenn von zwei Stoffen, welche im isotropen und anisotropen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, der eine Stoff eine diskontinuierliche Umwandlung erleidet, so muß (bei konstantem Druck) aus thermodynamischen Gründen die Umwandlungskurve bei einer Konzentration  $x_g$  mehr oder weniger deutlich rückläufig werden, so daß also jenseits  $x_g$  keine Umwandlung erfolgen kann. Ändert sich bei der Umwandlung das Raumgitter, während die Zahl  $n$  der Mol. im Raumgitterelement unverändert bleibt, so wird von atomistischem Standpunkt die Umwandlung bei einer Konzentration  $x = m/n$  vollständig unterdrückt werden, und man hat die Beziehung  $x_g \geq m/n$ , da  $x_g < m/n$  ausgeschlossen ist. Kann eine Umwandlungskurve nicht bis zu ihrem Umkehrpunkt verfolgt werden, so ist das Ausbleiben der Umwandlung auf atomistische Ursachen, nicht auf thermodynamische zurückzuführen.

5. Ändert sich das Raumgitter nicht, und tritt nur eine Isomerisation der einen Molekulart ein, so würde eine Unterdrückung der Umwandlung aus atomistischen Ursachen nicht stattfinden können. Bei Verlust und Wiederkehr des Ferromagnetismus ändern die betreffenden Metalle wahrscheinlich nicht ihre Kristallform. Es müßte deshalb erwartet werden, daß die magnetische Permeabilität in der Mischkristallreihe eines ferromagnetischen Metalles von seinem hohen Wert auf den sehr viel kleineren Wert des para- oder diamagnetischen Metalles kontinuierlich abnimmt.

6. Vf. teilt Verss. zur Best. der Umwandlungskurve der Mischkristalle von  $AgJ$  und  $AgBr$  mit. Umwandlung des  $AgJ$  bei  $141,4^\circ$ . In den Mischkristallen war die Umwandlung am Farbenumschlag (Orange in Gelb) schon bei 80 Mol.-%, am Auftreten und Verschwinden der Doppelbrechung bei 70 Mol.-%, am Auftreten von dunklen polyedrisch geförmten Linien u. Mk. (indem infolge Volumvermehrung beim Abkühlen sich Wülste bilden) bei 40 Mol.-%, am Auftreten einer makroskopisch sichtbaren Trübung erst bei 30 Mol.-%  $AgJ$  nicht mehr zu erkennen. Die Temp. der Umwandlung des  $AgJ$  sinkt infolge des Gehaltes der Mischkristalle an  $AgBr$  erst schnell, dann langsam. Das von der Thermodynamik verlangte schnellere Sinken bei größeren Gehalten an  $AgBr$  wurde nicht beobachtet, weil vor Erreichung der betreffenden Konzentration die Rk. unterdrückt wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 263—76. 6/4. [18/2.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)

GROSCHUFF.

Erik G. Thorin, Einige experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussungen. Es wurde die Änderung der Löslichkeit des Äthyläthers in W. durch verschiedene Stoffe untersucht. Bei  $28^\circ$  lösen 100 ccm reines W. 5,85 g Äthyläther. Durch die Na-Salze der Jod-, Brom-, Chlor- u. Fluorwasserstoffsäure, sowie der Schwefel-, Chrom- u. Wolframsäure, wird die Löslichkeit des Ä. herabgesetzt, u. zwar in der angegebenen Reihenfolge. Arsensaures Na salzt stärker aus als phosphorsaures. Neben anorganischen Salzen wurden dann noch organische geprüft. Dabei stellte sich heraus, daß die aliphatischen Anionen die Löslichkeit in gleicher Weise und in gleichem Maße, wie man dies bei den anorganischen Anionen findet, erniedrigen. Die aromatischen Anionen dagegen erhöhen die Löslichkeit oder beeinflussen sie nur wenig. Es wurde dann als Lsg.-Mittel Äthylalkohol u. als gelöster Stoff Phenylsulfoharnstoff verwendet. Bei Zusatz von  $LiCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaJ$  u.  $CaCl_2$  wurden unerwartet große Löslichkeitserhöhungen beobachtet. Demnach spielt das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle bei den Löslichkeitsveränderungen durch Salze. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 685—92. 28/5. [13/2.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.)

MEYER.

L. Silberstein, Strahlung aus einer elektrischen Quelle und Linienspektren. Die Wasserstoffserie. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. stellt eine Formel für die Intensität



der elektromagnetischen *Strahlung* einer Quelle als Funktion von  $\lambda$  und  $K(\lambda)$  auf, worin  $K$  eine Funktion von  $\lambda$  ist, welche die innere oder Atomdispersion definiert. Die Formel wird auf den einfachsten Fall der Dispersionsformel angewendet, und es wird der Vers. gemacht, die Linien des „ersten Wasserstoffspektrums“ durch den so erhaltenen Ausdruck darzustellen. (Philos. Magazine [6] 29. 709—14. Mai. [8/4.] London.)

BUGGE.

A. Doroschewski und S. Dworshantschik, *Zur Frage über die Eigenarten der elektrischen Leitfähigkeit in gemischten Lösungsmitteln*. Zwecks Nachprüfung der Formeln von LENZ-COHEN, ARRHENIUS und WAKEMAN untersuchten die Vf. die elektrische Leitfähigkeit von  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl_2$  und  $Ba(NO_3)_2$  in Gemischen von  $W. + A.$  und  $W. + CH_3OH$ . Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Für die Lsgg. starker Elektrolyte in gemischten Lösungsmitteln ( $W. +$  Alkohole) lassen sich die gleichen Formeln anwenden wie für Lsgg. in reinem  $W.$  In engen Verdünnungsgrenzen kann man die lineare Formel verwenden:

$$\lambda = A - \frac{a}{\sqrt{v}}$$

[ $n$  hängt von der Natur des Salzes ab;  $n = 3$  für  $KCl$  und  $NaCl$ ,  $n = 4$  für  $BaCl_2$  und  $Ba(NO_3)_2$  usw.]

Aus der Verdünnungsformel folgt, daß das Verhältnis  $\frac{\lambda}{\lambda_1}$ , worin  $\lambda$  die Leitfähigkeit in  $W.$ ,  $\lambda_1$  diejenige in gemischten Lösungsmitteln bedeutet, von der Konzentration des Salzes abhängig ist; die Formel von LENZ-COHEN (Mem. Acad. Petersb. [7] 30. 1882; Beibl. zu d. Ann. der Physik 7. 399; Ztschr. f. physik. Ch. 25. 1) ist also ungenau. — Die Formel von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 9. 487):  $l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2$  ist unrichtig. Die WAKEMANSche Formel (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 49):  $\frac{\Delta}{p(100-p)} = k$  wurde für verschiedene Lsgg. einwertiger Salze in  $H_2O + A.$  bestätigt. Die Formel ist für die praktische Verwendung geeignet. Für  $BaCl_2$  usw. bestätigt sich die WAKEMANSche Formel nicht. Man könnte sie folgendermaßen modifizieren:  $\frac{\Delta^2}{p(100-p)} = k$ , worin  $\alpha$  von der Natur des Salzes abhängig ist. In dieser Form kann man sie auch für Lsgg. von Ba-Salzen in  $W. + A.$  verwenden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1676—99. 15/12. 1914.)

SCHÖNFELD.

J. A. Pollock, *Ein neuer Ionentyp in der Luft*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 29. 514; C. 1915. I. 1295.) Vf. beschreibt die charakteristischen Eigenschaften von in der Luft vorkommenden Ionen, deren Beweglichkeit zwischen derjenigen der „kleinen“ Gasionen und der „großen“ Ionen von LANGEVIN liegt. Die Beweglichkeit dieses mittleren Ionentyps hängt mehr von dem Wasserdampfdruck als von der relativen Feuchtigkeit der Luft ab. Mittlere und große Ionen können in Luft gleichzeitig existieren, vorausgesetzt daß der Dampfdruck kleiner als 17 mm ist; bei höheren Drucken findet man nur große Ionen. Wahrscheinlich bestehen die mittleren Ionen aus einem starren Kern, der von einer dichten Wasserdampf-atmosphäre umgeben ist. Die Masse der Ionen wird mit zunehmendem Dampfdruck größer, bis bei einem kritischen Druck das adsorbierte Fluidum in den fl. Zustand übergeht, u. das Aggregat sich infolge der raschen Kondensation in ein großes LANGEVINsches Ion umwandelt. Die mittleren und großen Ionen bilden also eine gute Veranschaulichung der TROUTONSchen Entdeckung der zwei Arten



von Wasserdampfkondensation auf starren Oberflächen. (Philos. Magazine [6] 29. 636—46. Mai. [8/1.] Sidney. Univ. Phys. Lab.)  
BUGGE.

G. H. Livens, *Über die Elektronentheorie der optischen Eigenschaften der Metalle.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 27. 994; C. 1915. I. 118.) Vf. entwickelt in einer ausführlichen theoretischen Unters., die sich im wesentlichen den von THOMSON und LORENTZ ausgesprochenen Anschauungen anschließt, eine ins einzelne gehende Theorie für die Wrkg. sehr rasch wechselnder Felder in *Metallen*. Die von ihm formulierte Theorie, auf die näher einzugehen hier nicht möglich ist, steht im Einklang mit den von WILSON abgeleiteten Gleichungen für den Sonderfall gleichgerichteter Felder. (Vgl. auch Philos. Magazine [6] 29. 158; C. 1915. I. 344.) (Philos. Magazine [6] 29. 655—72. Mai. 1915. [14/11. 1914.] Sheffield Univ.)  
BUGGE.

C. V. Burton, *Die Zerstreuung und regelmäßige Reflexion des Lichtes durch Gasmoleküle.* Die vom Vf. entwickelten theoretischen Anschauungen beziehen sich auf Resonatoren, die, ohne zu absorbieren, Wellenenergie von bestimmter Frequenz zerstreuen; die vorwiegend physikalische Interesse bietenden Ausführungen entziehen sich infolge ihrer mathematischen Fassung einer auszuweisen Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 29. 625—36. Mai. [6/3.] Oxford. BOAR'S Hill.)  
BUGGE.

Bruno Thieme, *Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität und Versuche zur Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Flammenleitung.* Nach einer früheren Beobachtung des Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 490—99; C. 1912. I. 877) wird aus einer Flamme, in der sich zwei Elektroden gegenüberstehen, beim Durchgang der Elektrizität Kohlenstoff abgeschieden. Die Beobachtungen werden ergänzt und erweitert. Auch beim Anlegen von Wechselstrom an die Elektroden wird C abgeschieden, und zwar schwingen die Abscheidungen in der Frequenz des erregenden Stromes. Die so abgeschiedene Kohle zeigt eine ausgesprochene Polarität, während die auf gewöhnlichem Wege abgeschiedene elektrisch indifferent ist. Hochfrequenter Wechselstrom vermag aber keinen Kohlenstoff abzuschneiden. Die erste sichtbare Abscheidung tritt bei ca. 900 Perioden auf, so daß die Elektronen in der Flamme eine Zeit von 0,0006 Sekunden brauchen, um überhaupt eine ionisierende Wrkg. in Erscheinung treten zu lassen. Quantitative Messungen ergaben, daß das FARADAYSche Gesetz für die elektrolytische Abscheidung von C aus Flammgasen erfüllt wird, wenn der Kohlenstoff für seine Abscheidung in hohen Temp. als einwertig angesprochen wird. Dasselbe gilt auch für die Abscheidung von Cu aus mit Cu-Salzen beschickten Flammgasen. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 693—727. 28/5. [4/11.] 1914. Berlin. Physik. Lab. THIEME.)  
MEYER.

## Anorganische Chemie.

N. Peskow, *Zur Frage über die Ursachen und Bedingungen der Entfärbung der kolloidalen Lösungen von Arsentrisulfid.* Die colorimetrische Unters. der Farbenänderungen der kolloidalen Lsgg. von  $As_2S_3$  in Abhängigkeit 1. von der Darstellungsweise, 2. von der Konzentration ergab folgendes (vgl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1612; C. 1913. II. 4). Die Änderung der Farbe ist in höherem Grade von der Verteilung der Teilchen des Kolloids im Raume abhängig, als von deren Größe. Die Unters. über die Beständigkeit der einzelnen Lsgg. zeigte ferner die beiden Richtungen, in welchen sich die Änderung in der Verteilung dieser Teilchen im Raume vollziehen kann; sie werden vom Vf. als „Aggregation“ u. „Desaggregation“ der Teilchen bezeichnet. Im ersten Falle, d. h. wenn



sich die Teilchen zu einzelnen Komplexen (Aggregaten) vereinigen, wird die Lsg. dunkler; parallel damit nimmt die Beständigkeit der Lsgg. ab, da eine derartige Vereinigung der Teilchen den ersten Schritt zur Koagulation bedeutet. Im zweiten Falle, d. h. wenn sich jedes Teilchen im dispersoiden Medium getrennt von den übrigen Teilchen befindet, wird die Lsg. blasser, bezw. farblos; die Beständigkeit nimmt zu. Die Unters. des VORLÄNDERSCHEN farblosen Gemisches ergab, daß zwecks Darst. des farblosen  $As_2S_3$  die Ggw. eines stabilisierenden Stoffes (in diesem Falle arsenige S.) unbedingt erforderlich ist. Die farblose Lsg. enthält nicht eine molekulare Verb.  $(As_2O_3)_x(H_2S)_y$ , sondern  $As_2S_3$ ; die Teilchen befinden sich nicht im kristalloiden, sondern im kolloiden Zustande. Letztere Tatsache wurde bewiesen auf Grund der Unters. der Fähigkeit der elektrischen Übertragung der kolloiden  $As_2S_3$ -Lsgg. (in einem vom Vf. konstruierten App.; vgl. im Original). Das Zustandekommen der farblosen Lsg. wird auf das Zusammenwirken der folgenden Faktoren zurückgeführt: 1. die außerordentlich geringe Größe der Teilchen, 2. vollkommene Desaggregation der Teilchen. Es ergibt sich daraus die große Bedeutung der Verteilung der Teilchen im dispersoiden Medium für die Theorie der Farbe der kolloiden Lsgg. Bezüglich der Ausführung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1619—45. 15/12. 1914. Univ. Göttingen u. Warschau.) SCHÖNFELD.

Ernst Cohen und J. C. van den Bosch, *Physikalisch-chemische Studien am Antimon*. Das spezifische Gewicht von metallischem Antimon, das thermisch verschieden behandelt worden war, schwankte zwischen 6,690 und 6,674. Dilatometrische Verss. ergaben einen Umwandlungspunkt in der Nähe von  $101^\circ$ . Bei tieferer Temp. scheinen mehr als zwei Formen gleichzeitig zu existieren. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 757—60. 28/5. [2/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

L. Vegard, *Bemerkungen über das Serienspektrum des Wasserstoffs und die Konstitution des Atoms*. Nach ALLEN (vgl. Philos. Magazine [6] 29. 40; C. 1915. I. 344) läßt sich beim Wasserstoffserienspektrum die Abweichung von der BALMERSCHEN Formel erklären, wenn man annimmt, daß in gewissen Bewegungszuständen auf das Elektron das zentrale Feld eines Elementarmagnets mit einem Moment von 5 oder 6 Magnetonen einwirkt; als Stütze der Anschauung, daß der Kern 5 Magnetonen enthält, wird die Tatsache angeführt, daß das magnetische Moment, welches von einem in Kreisbahn mit einem Winkelmoment  $h/2\pi$  sich bewegenden Elektron erzeugt wird, genau 5 Magnetonen beträgt. Vf. diskutiert den letztgenannten Punkt und leitet für die magnetische Beeinflussung des Spektrums einen von der ALLENSCHEN Formel abweichenden Ausdruck ab, der ebenso gut den beobachteten Tatsachen entspricht. (Philos. Magazine [6] 29. 651—55. Mai. [8/2.] Christiania.) BUGGE.

Ernst Cohen und G. de Bruin, *Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik*. III. (S. 18.) *Die spezifische Wärme der Metalle*. 2. An der Hand von Messungen von E. GRIFFITHS (Proc. Royal Soc. London 89. Serie A. 179; C. 1914. I. 1633) wird gezeigt, daß die spezifische Wärme des Natriums von der thermischen Vorgeschichte des Metalls abhängt. Die wahre spezifische Wärme des Na ist eine Funktion seiner thermischen Vorgeschichte. Sowohl beim langsam gekühlten, wie beim abgeschreckten Na findet man bei bestimmter Temp. scharf definierte, reproduzierbare Werte für diese Konstante. Das Na ist ein metastabiles System, wie man es auch beim Cu, Bi, Cd usw. findet. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 748—56. 28/5. [2/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.



E. Belloni, *Gebrannte Magnesia und Magnesiumhydroxyd*. Vf. führt den Nachweis, daß die sog. *schwere gebrannte Magnesia*  $Mg(OH)_2$  ist. (Boll. Chim. Farm. 54. 227—29. 30/4.) GRIMME.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Physikalisch-chemische Studien am Zink*. II. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 426; C. 1914. II. 122.) Bei der dilatometrischen Unters. einer größeren Menge Zink, die nach dem Verf. von SCHOOP zerstäubt war, wurde bei der konstanten Temp. von  $25^\circ$  eine deutliche Kontraktion festgestellt. Zum Schluß wird gegen eine Abhandlung von BENEDICKS und ARPI (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 237; C. 1914. I. 817) polemisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 742—47. 28/5. [2/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

Arthur Holmes und Robert W. Lawson, *Blei und das Endprodukt des Thoriums*. II. (I. Mittlg.: Philos. Magazine [6] 28. 823; C. 1915. I. 190.) Über die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist schon berichtet worden; siehe Monatshefte f. Chemie 35. 1537; C. 1915. I. 727. — Nachgetragen sei folgendes: Bei der Best. des Alters eines Minerals durch Ermittlung des Blei- und Urgehaltes kann die Best. des At.-Gew. des Bleies zur Erhöhung der Genauigkeit verwendet werden. Zu berücksichtigen ist sowohl ein Gehalt an eigentlichem Blei als auch ein Gehalt an Thoriumblei. Die hierdurch notwendig werdenden Korrekturen beeinflussen aber die bisher aufgestellte Zeitskala der geologischen Perioden nur unwesentlich. Als eines der best geeigneten Mineralien für Altersbest. kommt *Zirkon* in Betracht, bei dem zwar die Schwierigkeit der Best. sehr kleiner Bleimengen vorhanden ist, im übrigen aber der Nachteil der Anwesenheit von eigentlichem Blei am wenigsten fühlbar wird. — Über die Frage nach dem Endprod. der *Aktiniumreihe* ist eine Diskussion im Original nachzulesen. (Philos. Magazine [6] 29. 673 bis 688. Mai. London. Imp. Coll. und Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Physikalisch-chemische Studien am Blei*. II. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 74. 202; C. 1910. II. 870.) Dichtebestimmungen an Bleiprobe verschiedener thermischer Vorgeschichte ergaben Werte, die zwischen  $D_{25}^{25}$  11,328 und 11,333 lagen. Anzeichen für eine Umwandlung waren bisher nicht vorhanden. Nach einer Mitteilung von HANS HELLER zerfällt aber Blei, das sich längere Zeit in einer Lsg. von 400 g Bleiacetat und 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,16 auf 1000 ccm W. befindet, zu einer spröden, bröckelnden Masse, die dem grauen Zinn gleicht. Ein chemischer Angriff liegt nicht vor, sondern wohl eine Umwandlung. Die pyknometrische Best. einer Bleiprobe von der  $D_{25}^{25}$  11,324 ergab nach der Behandlung bei  $15^\circ$  die  $D_{11,341}$ . Wurde diese Probe dann bei  $50^\circ$  behandelt, so sank die  $D_{11,313}$ , um nach der Behandlung bei  $25^\circ$  wieder auf 11,328 zu steigen. Die dilatometrische Unters. ergab, daß in dem mit der Bleisalzlg. behandelten Blei mehr als zwei Formen gleichzeitig vorhanden sind. Bemerkenswert ist, daß sich in einer Bleinitratlg. beim Eintauchen eines Stückes reinen Bleies ein Bleibaum bildet. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 733—40. 28/5. [29/12.] 1914. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Physikalisch-chemische Studien am Cadmium*. III. (Vgl. S. 18.) Zur Best. der Umwandlungswärme  $Cd(\alpha) \rightleftharpoons Cd(\gamma)$  wurde ein Umwandlungselement sechster Art benutzt. Gefunden wurde, daß der Übergang des  $\alpha$ -Cadmiums in die  $\gamma$ -Modifikation bei  $18^\circ$  von einer Wärmeabsorption von 739 g-Calorien pro g-Atom Cd begleitet wird. Die Umwandlungstemp. berechnet sich zu  $t = 94,8^\circ$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 728—32. 28/5. [8/2.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.



## Organische Chemie.

**W. Borsche und G. Heimbürger**, *Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen*. (Nachtrag.) Die frühere Mitteilung der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 452; C. 1915. I. 1158) wird durch einige Literaturangaben ergänzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 850. 29/5. [1/5.] Göttingen. Allg. chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Ch. Moureu, P. Th. Muller und J. Varin**, *Magnetische Refraktion und Rotation der Acetylenverbindungen*. (Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 269—80. Okt. 1914. — 1913. II. 2104.) DÜSTERBEHN.

**B. Lespieau**, *Untersuchungen über verschiedene Acetylenverbindungen*. 2. Mittlg. (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 137; C. 1912. II. 2043.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1914. I. 339. 1486; II. 20.) Nachzutragen ist folgendes. Das rohe *Dipropargyl*, erhalten durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Diallyltetrabromid, enthält *Hexandiin-2,5*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , F. 64°, Kp. 129 bis 130°. (Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 280—92. Okt. 1914.) DÜSTERBEHN.

**Anton Kailan**, *Über die Geschwindigkeit der Selbstveresterung zweibasischer Säuren*. Bei der Unters. der unter dem Einfluß alkoh. Salzsäuren vor sich gehenden Veresterung einer Reihe von zweibasischen SS. wurde die Beobachtung gemacht, daß diese SS. sich auch ohne Katalysator noch mit gut meßbarer Geschwindigkeit verestern. Bei Fortsetzung dieser Verss. wurden die *Leitfähigkeiten der Oxal-, Malon-, Bernstein-, Wein-, Fumar- und Maleinsäure* bei verschiedenen Konzentrationen bei 25° sowohl in absol., bezw. sehr wasserarmem als auch teilweise in wasserreicherem Äthylalkohol gemessen. Dabei ergab sich, daß die Reihenfolge der Stärke der SS. eine andere ist als in wss. Lsg., da z. B. in letzterer die Oxalsäure, hier dagegen die Maleinsäure das stärkste Leitvermögen besitzt. In den gleichen Alkoholen wurde auch die Geschwindigkeit der Selbstveresterung bei 25° für die oben genannten SS. und außerdem für die Äpfelsäure gemessen und jeweilig zu Versuchsbeginn nicht wie bei den einbasischen SS. entsprechend einer bimolekularen Rk. dem Quadrate, sondern entsprechend einer „sesquimolekularen“ Rk. der Potenz  $\frac{3}{2}$  der Konzentration ungefähr proportional gefunden. Es wurde dann eine Überschlagsrechnung über den Anteil der durch die H<sup>+</sup>-Ionen bewirkten Rk. an der Gesamtrk. angestellt, wobei sich ergab, daß dieser Anteil zwar recht beträchtlich sein, aber doch bei der Oxal- u. gegebenenfalls bei der Maleinsäure 50—70% nicht übersteigen dürfte. Das Fehlen des demnach zu erwartenden ansteigenden Ganges der sesquimolekularen Konstanten mit wachsender Säurekonzentration wird durch die Annahme erklärt, daß bei der Selbstveresterung zweibasischer SS. zu den beiden bei der Selbstveresterung einbasischer SS. sich abspielenden Rkk., der der Wasserstoffionen und der von je zwei Säuremolekülen — also der bimolekularen — mit Alkohol, hier noch eine dritte Rk. zwischen einem Säuremolekül — also in bezug auf die S. monomolekulare — mit dem A. kommt. Die eine Carboxylgruppe einer zweibasischen S. kann also die Veresterung der zweiten Carboxylgruppe des eigenen Moleküls ebenso bewirken wie die Veresterung der Carboxylgruppe eines anderen Moleküls. Der von SNETHLAGE (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 539; C. 1912. II. 480) aufgestellte Satz, daß die relative katalytische Wrkg. des undissoziierten Säuremoleküls mit wachsender Säurestärke wächst, wird auch für zweibasische SS. bestätigt und scheint auch für die eben erwähnte dritte Rk. zu gelten. Die verzögernde Wrkg. des W. ist teils gering, teils überhaupt kaum merklich, demnach von Fall zu Fall ver-

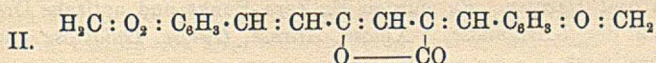
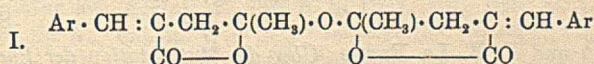


schieden. Die Reihenfolge für die Geschwindigkeit der Selbstveresterung der untersuchten SS. ist nicht die gleiche wie bei der Veresterung mit alkoh. Salzsäure. Bildet man aber die Prodd. aus den mit letzterer erhaltenen Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem jeweiligen Leitvermögen der betreffenden S., so erhält man die gleiche Reihenfolge, wie sie die Geschwindigkeiten ihrer Selbstveresterung zeigen. Das deutet darauf hin, daß sterische Einflüsse u. überhaupt solche, die für die indirekte Esterbildung in Betracht kommen, auch bei der direkten eine gewisse Rolle spielen müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 641—75. 28/5. 1915. [10/7. 1914]. Wien.) MEYER.

**Anton Kailan**, *Über indirekte Esterbildung in Alkohol-Wassergemischen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es werden einige Versuchsreihen über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Veresterungsgeschwindigkeit der Bernsteinsäure in Alkohol-Wassergemischen mitgeteilt, die 12,3, 25, 50 u. 75 Volumprocente W. enthielten. Außerdem werden noch einige Messungen über das Leitvermögen der Salzsäure in derartigen Gemischen angeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 676—84. 28/5. 1915. [18/7. 1914]. Wien.) MEYER.

**Alex. Mc Kenzie**, *Umwandlung von Traubensäure in ein Gemisch von Traubensäure und d-Weinsäure durch l-Äpfelsäure.* PASTEURS Beobachtung, daß saures Ammonium-d-tartrat eine krystallisierte Verb. mit saurem Ammonium-l-malat bildet, veranlaßte einen Vers. zur Spaltung von d,l-Säuren mittels aktiver SS. Als nun zu einer w., wss. Lsg. von traubensaurem K 1 Mol. l-Äpfelsäure zugesetzt wurde, krystallisierte ein Gemisch von saurem traubensauren u. saurem d-weinsauren K. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Fall der von VAN'T HOFF vermuteten Möglichkeit einer Spaltung durch Krystallisation aus einem opt.-akt. Lösungsmittel. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 440—43. April. [15/3.] Dundee. Univ. of St. Andrews. Univ. College.) FRANZ.

**W. Borsche**, *Über die Kondensation der  $\gamma$ -Ketonsäuren mit Aldehyden. II.* (I. Mitteilung s. BORSCHÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1108; C. **1914**. I. 1750.) Während aromatische  $\gamma$ -Ketonsäuren vom Typus der  $\beta$ -Benzoylpropionsäure mit aromatischen Aldehyden und Essigsäureanhydrid 1-Benzal-3-phenylcrotonlactone geben, entstehen aus lävulinisaurem Na unter gleichen Bedingungen durch Kondensation von 2 Mol. der S. mit 2 Mol. Aldehyd unter Verlust von 3 Mol. W.



Verb., die als intermolekulare Anhydride aus 2 Mol. Acetylzimtsäure betrachtet werden müssen. Diese „dimolekularen Acetylzimtsäureanhydride“ werden von wss.-alkoh. Sodalsg. zu einem Gemisch der ihnen zugrunde liegenden Acetylzimtsäuren und ihrer Äthylester aufgespalten und dürften entsprechend Formel I. konstituiert sein.

Verb.  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (Formel I.: Ar =  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —). Aus lävulinisaurem Na, Acetanhydrid u. Anisaldehyd auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 137—138°; wl. in sd. A., ll. in Eg., Aceton, Chlf. Kocht man das Anhydrid mit einer wss.-alkoh. Sodalsg., so erhält man die von THIELE, TISCHBEIN und LOSSOW (LIEBIGS Ann. **319**. 180; C. **1902**. I. 105) beschriebene  $\alpha$ -Anisallävulin-säure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C} (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , u. ihren Äthylester, der in Form



seines Semicarbazons isoliert wird. — *Semicarbazon des  $\alpha$ -Anisallävulinsäureäthylesters*,  $C_{16}H_{21}O_4N_3$ . Blättchen aus Eg. + W., F. 203–204°. — Um die  $\alpha$ -Stellung des Anisylrestes in der obigen Anisallävulinsäure sicher nachzuweisen, wird diese durch Erwärmen mit wss. NaOH u. Anisaldehyd in A. in die von BORSCHÉ (l. c.) beschriebene  $\alpha, \delta$ -*Dianisallävulinsäure*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , übergeführt. — *Verb.*  $C_{38}H_{22}O_6$  (Formel I: Ar =  $H_2C : O_2 : C_6H_4$ ). Aus lävulinsäurem Na, Piperonal und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Orangefelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 187°. —  $\alpha$ -*Piperonylidenlävulinsäure*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus der *Verb.*  $C_{26}H_{22}O_6$  mittels wss.-alkoh. Sodalsg. auf dem Wasserbade neben ihrem Äthylester. Schwach gelbliche Prismen aus Bzl., F. 125–126°. — Der nicht ganz rein erhaltene *Äthylester* wird aus Lg. in gelben, bei 84–85° schm. Krystallen erhalten. — *Semicarbazon des Äthylesters*,  $C_{16}H_{19}O_5N_3$ . Blättchen aus Eg. + W., F. 212° (Zers.), kaum l. in A., ll. in h. Eg. —  $\alpha, \delta$ -*Dipiperonylidenlävulinsäure*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5 : O_2 : CH_2$ . Aus  $\alpha$ -Piperonylidenlävulinsäure in alkal. Lsg. mittels Piperonal. Gelblichweißes Krystallpulver, F. 201°. — *1,4-Dipiperonylidenangelicalacton* (II). Aus der  $\alpha, \delta$ -Dipiperonylidenlävulinsäure beim Erhitzen über den F. etc. oder beim Erhitzen des Na-Salzes der  $\delta$ -Piperonylidenlävulinsäure mit Piperonal und Essigsäureanhydrid. Rotbraune Nadeln aus Nitrobenzol, F. 260–261°; kaum l. in A., Eg., Chlf., ll. in sd. Nitrobenzol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauroter Farbe. —  $\delta$ -*Piperonylidenlävulinsäure*,  $CH_2 : O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Aus Lävulinsäure, Piperonal u. wss.-alkoh. NaOH. Gelbliche Krystalle aus A., F. 150°; ll. in h. A. — *Verb.*  $C_{28}H_{20}O_6$  (Formel I: Ar =  $C_6H_5 \cdot CH : CH$ ). Aus lävulinsäurem Na, Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid. Gelbrote Nadeln aus A., F. 166°; läßt sich in kleinen Mengen unter stark vermindertem Druck (15 mm) ohne erhebliche Zers. destillieren; wl. in A., ll. in Eg., sl. in Chlf. —  $\alpha$ -*Cinnammallävulinsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus der *Verb.*  $C_{38}H_{26}O_6$  mittels wss.-alkoh. Sodalsg. auf dem Wasserbade neben ihrem Äthylester. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl., F. 154–155°. — *Äthylester*,  $C_{18}H_{18}O_5$ . Gelbliche Spieße aus Lg., F. 62–63°. —  $\alpha$ -*Cinnammal- $\delta$ -anisallävulinsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Cinnammallävulinsäure mit Anisaldehyd und wss.-alkoh. NaOH oder beim Kochen des früher beschriebenen 1-Cinnammal-4-anisalangelicalactons mit wss.-alkoh. Sodalsg. Hellgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 233–234°; wl. in sd. A., leichter l. in h. Essigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 842–49. 29/5. [27/4.] Göttingen. Allg. chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über die Mutarotation der Phenylsazone von Pentosen und Hexosen*. Es wurden F., Zers.-Punkt und optische Drehung der Phenylsazone der *l*-Arabinose, *d*-Xylose, *Altrose*, *Gulose*, *Galaktose* und *Glucose* von neuem bestimmt.

Osazon der	F.	Zers.-Punkt	$[\alpha]_D$ der frisch bereiteten Lsg.	$[\alpha]_D$ der Lsg. nach 18–24 Stdn.
<i>l</i> -Arabinose . . . . .	166°	200°	+0,55	+0,3
<i>d</i> -Xylose . . . . .	164°	167°	–0,1	–0,43
<i>d</i> -Altrose . . . . .	178°	189°	–0,4	–0,29
<i>d</i> -Gulose . . . . .	168°	180°	+0,07	+0,5
<i>d</i> -Galaktose . . . . .	201°	202°	+0,73	+0,34
<i>d</i> -Glucose . . . . .	208°	208°	–0,62	–0,35

Die Ergebnisse sind in beistehender Tabelle mitgeteilt; die optischen Best. wurden ausgeführt mit Lsgg. von 0,1 g in 5 ccm eines Gemisches von A. u. Pyri-



din. (Journ. of Biol. Chem. 20. 429—31. März. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

**Géza Zemplén und Eduard Desiderius László, Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose.** Die Vff. haben durch Umsetzung von Glucose mit Fettsäurechloriden in Ggw. von Pyridin in Chlf. Pentaacylderivate der Glucose dargestellt. Es werden die  $\beta$ -Pentaisovalerylglyucose, die  $\beta$ -Pentalaurylglyucose, die  $\beta$ -Pentalpalmitylglyucose, die  $\beta$ -Pentastearylglyucose, sowie die  $\alpha$ -Pentalaurylglyucose u. die  $\alpha$ -Pentalpalmitylglyucose beschrieben. Auf analogem Wege lassen sich mittels der Chlorkohlensäureester die  $\beta$ -Pentacarboäthoxyglyucose u. die  $\beta$ -Pentacarbomethoxy-pentaglyucose gewinnen. Acylderivate der Zucker, die verschiedene Säurereste enthalten, entstehen bei der Umsetzung der Acetohalogenverb. der Zucker mit den Ag-Salzen der einzuführenden SS. Da der Acetohalogenverb. die  $\beta$ -Konfiguration zukommt, so gehören auch die so erhaltenen Verb. der  $\beta$ -Reihe an. So gibt Acetobromglucose mit benzoesaurem Ag in sd. Bzl. die  $\beta$ -Tetraacetylbenzoylglyucose, und Acetobromcellobiose in entsprechender Weise die  $\beta$ -Heptaacetylbenzoylcellobiose.

$\beta$ -Pentaisovalerylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_6H_5O)_5$ . Aus  $\beta$ -Glucose in Pyridin + Chlf. mittels Isovalerylchlorid in Chlf. unter Kühlung. Nadeln aus A., F. 92°; ll. in Chlf., Ä., PAe., Bzl.,  $CS_2$ , h. A., wl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +9,1^0$  (in Chlf.; 0,4469 g Subst. in 12,578 g Lsg., D. 1,45). —  $\alpha$ -Pentalaurylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_{12}H_{23}O)_5$ . Aus  $\alpha$ -Glucose u. Laurylchlorid in Pyridin + Chlf. unter Kühlung. Nadeln aus Chlf. + A., schm. bei raschem Erhitzen bei 52°; sll. in Chlf., Bzl., Ä., PAe.,  $CS_2$ , weniger l. in h. A.;  $[\alpha]_D^{20} = +40,62^0$  (in Chlf., 0,2416 g Subst. in 11,237 g Lsg., D. 1,455). —  $\beta$ -Pentalaurylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_{12}H_{23}O)_5$ . Aus  $\beta$ -Glucose analog der vorigen Verb. Nadeln aus Chlf. + A., F. 66°; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der  $\alpha$ -Verb.;  $[\alpha]_D^{20} = +3,9^0$  (in Chlf.; 0,7241 g Subst. in 11,7237 g Lsg., D. 1,44). —  $\alpha$ -Pentalpalmitylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$  (vgl. STEPHENSON, Biochem. Journ. 7. 429; C. 1914. I. 525). Aus  $\alpha$ -Glucose in Pyridin + Chlf. mittels Palmitylchlorid in Chlf. unter Kühlung. Nadeln aus Chlf. + A., F. 75°; ll. in Chlf., Ä., PAe., wl. in A., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +29,7^0$  (in Chlf., 0,1787 g Subst. in 12,0248 g Lsg., D. 1,47). —  $\beta$ -Pentalpalmitylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_{16}H_{31}O)_5$ . Aus  $\beta$ -Glucose entsprechend der  $\alpha$ -Verb. Mikrokrystallinisches Pulver aus Aceton, F. 72°; ll. in Chlf., Bzl.,  $CS_2$ , Ä., PAe., wl. in A., unl. in W.,  $[\alpha]_D^{20} = +4,6^0$  (in Chlf.; 1,1844 g Subst. in 12,4537 g Lsg.; D. 1,42). —  $\beta$ -Pentastearylglyucose,  $C_6H_7O_6(C_{18}H_{35}O)_5$ . Aus Glucose in Pyridin + Chlf. mittels Stearylchlorid in Chlf. Kugelförmige Aggregate von mikrokrystallinischer Struktur aus Aceton, F. 78°; ll. in Chlf.,  $CS_2$ , Bzl., w. Ä., w. PAe. und w. Pyridin, wl. in A., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +14,12^0$  (in Chlf.; 0,7190 g Subst. in 11,6154 g Lsg.; D. 1,43). —  $\beta$ -Pentacarbomethoxyglyucose,  $C_6H_7O_6(CO \cdot O \cdot CH_3)_5$ . Aus  $\beta$ -Glucose in Pyridin + Chlf. mittels Chlorkohlensäuremethylester in Chlf. Rhomboederähnliche Platten aus wss. Methylalkohol; schm. zwischen 122—123°; ll. in Chlf., h. A., Methylalkohol; wl. in Ä., PAe.,  $CS_2$ ; fast unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +1,35^0$  (in Chlf.; 0,6328 g Subst. in 12,3431 g Lsg., D. 1,45). —  $\beta$ -Pentacarboäthoxyglyucose,  $C_6H_7O_6(CO \cdot O \cdot C_2H_5)_5$ . Aus  $\beta$ -Glucose in Pyridin + Chlf. mittels Chlorkohlensäureäthylester in Chlf. Säuren oder Platten aus Methylalkohol, F. 102°; ll. in Chlf., w. A. u. Methylalkohol, wl. in Ä., PAe.,  $CS_2$ , fast unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +2,47^0$  (in Chlf.; 0,6903 g Subst. in 13,0211 g Lsg.; D. 1,45). Wird durch alkoh. KOH, sowie beim Kochen mit verd. HCl verseift, in letzterem Falle langsamer als die  $\beta$ -Pentaacylglyucose. —  $\beta$ -Tetraacetylbenzoylglyucose,  $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Acetobromglucose und benzoesaurem Ag in sd. Bzl. Prismen aus A., F. 146°; ll. in Chlf., h. A.; wl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -28,1^0$  (in Chlf.; 0,2544 g Subst. in 12,650 g Lsg.; D. 1,45). —  $\beta$ -Tetraacetylsalicylglyucose,  $C_6H_7O_6(CO \cdot CH_3)_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Aus Acetobromglucose und salicylsaurem Ag in sd. Bzl. Prismen aus A., F. 184°; ll. in



Chlf., h. A., wl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -43,4^\circ$  (in Chlf.; 0,2540 g Subst. in 11,4989 g Lsg.; D. 1,45). Wird durch alkoh. KOH unter B. von Salicylsäure verseift. —  $\beta$ -Tetraacetylhippurylglucose,  $C_8H_8O_6(CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Acetobromglucose und hippursäurem Ag in sd. Bzl. Nadeln aus Aceton, F. 193—194°; ll. in Chlf., h. A., wl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +3,64^\circ$  (in Chlf.; 0,2856 g Subst. in 12,726 g Lsg.; D. 1,47). —  $\beta$ -Heptaacetylbenzoylcellobiose,  $C_{13}H_{14}O_{11}(CO \cdot CH_3)_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Acetobromcellobiose und benzoesaurem Ag in sd. Bzl. Nadeln aus A., F. 210°; ll. in Chlf., h. Bzl., weniger l. in h. A., wl. in Ä., fast unl. in PAe. und h. W.;  $[\alpha]_D^{20} = -30,5^\circ$  (in Chlf.; 0,5626 g Subst. in 12,5041 g Lsg.; D. 1,45). —  $\beta$ -Heptaacetylsalicylcellobiose,  $C_{12}H_{14}O_{11}(CO \cdot CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Aus Acetobromcellobiose und salicylsäurem Ag in sd. Bzl. Nadeln aus Methylalkohol, schm. zwischen 221 und 223°; ll. in Chlf., weniger l. in Ä., k. A., noch weniger l. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -43,43^\circ$  (in Chlf.; 0,4110 g Subst. in 12,256 g Lsg.; D. 1,47). Wird durch alkoh. KOH unter B. von Salicylsäure verseift. —  $\beta$ -Heptaacetylhippurylcellobiose,  $C_{12}H_{14}O_{11}(CO \cdot CH_3)_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Aus Acetobromcellobiose u. hippursäurem Ag in sd. Bzl. Nadeln aus Methylalkohol, F. 186° (Zers.); ll. in Chlf., weniger l. in Ä., PAe., k. A., fast unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -15,04^\circ$  (in Chlf.; 0,5061 g Subst. in 12,4955 g Lsg.; D. 1,46). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 915—26. 29/5. [1/5.] Budapest. Org.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

John Arthur Meads und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XXIII. *Weitere Versuche über die sogenannten Siliconsäuren*. (Teil XXII: Journ. Chem. Soc. London 105. 679; C. 1914. I. 1646.) Auch Benzyl- und Propylsiliconsäure zeigen das Verhalten zusammengesetzter Gemische, deren Bestandteile durch verschiedene Kondensationen der dreiwertigen Silicole,  $R \cdot Si(OH)_3$ , entstanden sein dürften. Durch vollständige Hydrolyse erhält man die krystallisierten Na-Salze,  $R \cdot SiO_2Na$ , die bisher allein als definierte Verb. anzusehen sind. — Benzylsiliciumtrichlorid,  $C_7H_7Cl_3Si$ , farblose Fl., Kp. 215—216°, wird bei langsamem Eintropfen in k. W. zum größten Teil in ein l. Prod. verwandelt, das langsam in ein unl. amorphes Prod. übergeht; Ä. entzieht der Lsg. ein farbloses, leicht zu pulverndes Harz, F. 40—50°, sl. in Ä., Bzl., Chlf., l. in A., Eg., wl. in PAe.; löst sich langsam in 25%ig. wss. KOH; aus der alkal. Lsg. fällen HCl,  $NH_4Cl$  oder  $CO_2$  einen flockigen Nd.; bei der fraktionierten Fällung aus Ä. durch PAe. wachsen F. und Mol.-Gew. mit abnehmender Löslichkeit, gleichzeitig verschiebt sich die Zus. von  $C_7H_7 \cdot SiO_2H$  zu  $(C_7H_7 \cdot SiO)_2O$ . Die Zers. des Trichlorids mit Dampf ergibt eine harte M., F. 60—70°, die annähernd die Zus. des Anhydrids hat. Alle erhaltenen Prodd. lösen sich in Natriummethylat; beim Eindunsten der Lsg. über  $H_2SO_4$  und KOH krystallisiert das Na-Salz, ll. in k. W.

Propylsiliciumtrichlorid,  $C_3H_7Cl_3Si$ , aus Propylmagnesiumbromid und  $SiCl_4$ , Kp. 123—125°, liefert beim Einführen seines Dampfes mittels eines Luftstromes in k. W. ein amorphes Prod., das zum Teil in Ä. l. ist. Der in Ä. l. Teil ist eine farblose, leimartige M., ll. in Bzl., Aceton, wl. in A., unl. in PAe., die die Löslichkeit langsam verliert; der in Ä. unl. Teil ist auch sonst unl. und hat die Zus. des Anhydrids  $(C_3H_7 \cdot SiO)_2O$ ; die verschiedenen Formen der Propylsiliconsäure lösen sich in 30%ig. wss. KOH; aus der alkal. Lsg. fällen HCl,  $NH_4Cl$  oder  $CO_2$  nur ganz unl. Prod. Beim Eindunsten der Lsg. in Natriummethylat krystallisiert das Na-Salz in farblosen Nadeln oder Prismen, l. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 107. 459—68. April. [8/3.] Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

A. Michaelis, *Über Arsenbenzoensäure*. Die *p*-Benzarsinsäure,  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ , wird nach MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 320. 303; C. 1902. I. 917) durch Erhitzen von *p*-Tolylarsinsäure mit  $HNO_3$  (D. 1,2) im Rohr auf 150° dargestellt und

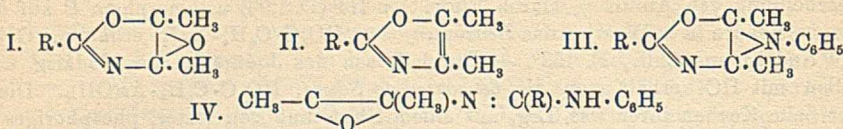


aus h. W. oder verd. A. umkrystallisiert. Zur Unterscheidung der *p*-Tolylarsinsäure u. der *p*-Benzarsinsäure eignen sich, wenn nicht die SS. in deutlichen Krystallen vorliegen (*p*-Tolylarsinsäure: Nadeln, *p*-Benzarsinsäure: Blättchen), ihre Anilinsalze. Die Salze beider SS. krystallisieren in Nadeln. Das Anilinsalz der *p*-Tolylarsinsäure schm. bei  $119^{\circ}$ , das der *p*-Benzarsinsäure schm. überhaupt nicht, sondern zers. sich unter Abscheidung von Anilin. — Durch Einw. von HJ (D. 1,96) u. amorphem P auf die Benzarsinsäure in h. W. wird das *Benzarseniodür*,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsJ}_2$ , erhalten. Gelbrote Nadeln aus Chlf., F.  $153^{\circ}$ . — Durch Lösen des Jodürs in wss. Sodalg. und Fällen mit HCl erhält man die *benzarsenige Säure*,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{OH})_2$ . Diese gibt beim Kochen ihrer wss. Lsg. mit einem Überschuß von fester, phosphoriger S. die *Arsenobenzoensäure*,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}:\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Gelbweißes, amorphes Pulver; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unl. in W. und organischen Lösungsmitteln; l. in verd. Alkalien. — *Na-Salz*,  $\text{Na}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{As}_2$ . Gelbbraunes, amorphes Pulver; ll. in W., wl. in verd. NaOH. — Analog der *p*-Tolylarsinsäure gibt die *o*-Tolylarsinsäure mit  $\text{HNO}_3$  die *o*-Benzarsinsäure. Diese S. ist in W. und in verd.  $\text{HNO}_3$  viel leichter l. als die *p*-Verb. und kann event. aus nicht zuviel h. W. umkrystallisiert werden. Von der *p*-Verb. unterscheidet sie sich charakteristisch durch ihr Anilinsalz, das in W. sl. ist. Die S. schm. nicht beim Erhitzen. Bei der Reduktion mit rotem Pd u. HJ entsteht das *o*-Benzarsiniodür, das beim Eindampfen der ursprünglichen Lsg. in gelben Krystalkrusten erhalten wird und in Chlf. wl., in Ä. und h. W. ll. ist. Versetzt man eine wss. Lsg. des Jodürs mit einem Überschuß von fester, phosphoriger S., so erhält man die *o*-Arsenobenzoensäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{As}_2$ . Gelbes Pulver, schm. unter teilweiser Zers., spurenweise l. in h. W. und A., fast unl. in Bzl., Ä., Chlf., ll. in wss. Ätzalkalien und kohlen-sauren Alkalien. Das Na-Salz bildet eine zähe, schwer fest werdende M. — Nach den Unters. von KOBERT sind die beiden Arsenobenzoensäuren stark giftig, und zwar die *o*-Verb. noch stärker als die *p*-Verb. Beide SS. wirken vor allem auf die Nieren, die sie für Eiweiß und Zucker durchlässig machen, sowie auf den Magen und die Leber. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 870—73. 29/5. [8/5.]. 1021. 12/6. [3/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Otto Diels und Donald Riley, *Über den Reaktionsverlauf zwischen aromatischen Aldehyden und Diacetylmonoxim bei Gegenwart von starker Salzsäure*. Wie DIELS und SHARKOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1862; C. 1913. II. 259) gezeigt haben, lassen sich Benzaldehyd und Furfurol in Ggw. starker Alkalien mit Diacetylmonoxim zu Oximen ungesättigter 1,2-Diketone,  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , kondensieren. Anisaldehyd tritt unter gleichen Bedingungen überhaupt nicht in Rk.; eine Kondensation gelingt indes in Ggw. von konz. HCl. Die Rk. verläuft aber in anderem Sinne und führt unter Abspaltung von 1 Mol. W. zu einer Verb. von völlig anderem Charakter. Benzaldehyd und Diacetylmonoxim liefern in Ggw. von starker HCl ein analoges Prod. Die Struktur dieser Kondensationsprodd. dürfte der Formel I. entsprechen. Die neuen Verbb. sind schwache Basen, deren gut krystallisierende Salze bereits von W. hydrolytisch gespalten werden. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und W. tritt ein Atom Sauerstoff aus; den Reduktionsprodd. kommt die Formel II. zu. Läßt man auf das Kondensationsprod. Phenylisocyanat einwirken, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung ein Prod., das sich weder durch Zinkstaub u. W. reduzieren läßt, noch mit Phenylisocyanat reagiert. Ihm kommt die Formel III. zu. Anilin bewirkt eine tiefgreifende Umwandlung der Kondensationsprodd. Zwar besitzen die Umwandlungsprodd. mit dieser Base die Zus. einfacher Additionsprodd., indes sind sie im Gegensatz zu den sehr beständigen Ausgangsmaterialien sehr zersetzlich; dies führt zu der Annahme, daß mit der Aufnahme des Anilins eine Ringsprengung verbunden ist, u.



die Verbb. entsprechend der Formel IV. zusammengesetzt sind. Von verd. SS. werden die Anilide unter Abspaltung der berechneten Menge Diacetyl zerlegt. Bewirkt man den Zerfall durch Oxalsäure, so lassen sich neben dem Diketon Oxalate unbeständiger Amidine isolieren, die bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien in Oxalsäure, Anilin und die zu erwartenden Säureamide zerfallen.



*Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (Formel I.:  $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —). Aus Diacetylmonoxim, Anisaldehyd und konz. HCl. Krystalle mit 1 Mol. W. aus W., schm. wasserhaltig zwischen 72 und 80°; verliert das Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , schm. dann bei 140—142° und wird so lichtempfindlich, daß das Präparat im Dunkeln aufbewahrt werden muß; ll. in A., l. in Bzl., Chlf., Pyridin, Essigester, swl. in Ä. und PAe.; gibt mit SS. krystallisierende Salze, die durch W. gespalten werden. — *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel III.:  $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —). Aus der *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  in absol.-äth. Suspension mittels Phenylisocyanat neben Diphenylbarnstoff und einem gelben Öl, das mit Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure Diacetylosazon gibt. Krystalle aus Methylalkohol, F. 164—165°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in W., Ä., PAe. — *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (Formel II.:  $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —). Aus der *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  in sd. W. mittels Zinkstaub. Krystalle aus Acetonitril, F. 71 bis 72°; Kp.<sub>11</sub> 175°; l. in PAe.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ; sll. in A., Bzl.; ist mit Wasserdampf flüchtig. Bildet mit Mineralsäuren krystallisierende Salze, die durch W. hydrolytisch gespalten werden. Beim Erwärmen mit 9%ig.  $\text{HNO}_3$  entsteht zunächst das Nitrat der Base, bei weiterem Erhitzen tritt Zerfall unter B. von W., Diacetyl, Methyl- oder Äthylnitrit, Anissäure und einer bei 164—165° schm. *Verb.* ein. — *Anilid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  (Formel IV.:  $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —). Aus der *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  und Anilin bei 100°. Krystalle aus Methylalkohol, F. 164°; wird mit SS. in Diacetyl, Anilin,  $\text{NH}_3$  und Anissäure gespalten. — Beim Kochen des Anilids mit 5%ig. wss. Oxalsäure erhält man neben Diacetyl ein *Oxalat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das sich aus Methylalkohol in Krystallen vom F. 157° ausscheidet und beim Verreiben mit Natriumbicarbonatlg. in Oxalsäure, Anilin und Anissäureamid zerlegt wird. — *Verb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (Formel I.:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Aus Diacetylmonoxim, Benzaldehyd und 37%ig. HCl. Wasserhaltige Nadeln aus W., verliert das Krystallwasser an der Luft und wird dann lichtempfindlich, schm. wasserhaltig zwischen 58—62°, wasserfrei bei 100—101°, wl. in Ä., PAe. und k. W., sonst ll. Gibt mit Mineralsäuren Salze, die durch W. zerlegt werden. — *Verb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$  (Formel II.:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Aus der *Verb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  in sd. W. mittels Zinkstaub. Krystalle, schm. zwischen 50 und 55°; Kp.<sub>11</sub> 147°; sll. in A., Bzl., sonst ll.; ist mit Wasserdampf flüchtig; bildet mit Mineralsäuren krystallinische Salze, die durch W. zerlegt werden. — *Anilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (Formel IV.:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Aus der *Verb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  und Anilin bei 100°. Krystalle aus Methylalkohol. Beim Kochen des Anilids mit 5%ig. Oxalsäurelsg. entsteht neben Diacetyl das Oxalat einer wenig beständigen Base, das mit Natriumbicarbonatlg. Anilin u. Benzamid liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 897—905. 29/5. [7/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Alfred Senier und Robert Benjamin Forster, *Studien über Phototropie und Thermotropie*. Teil VI. *Durch Zerreiben und Bestrahlen entstandene polymorphe Vanillarylamine*. (Teil V: Journ. Chem. Soc. London 105. 2462; C. 1915. I. 41). Der Eintritt der m-Methoxygruppe in die p-Oxybenzalarylamine hat keinen Einfluß



auf die B. polymorpher Formen. — *Vanillalanilin*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , hellgelbe, bald gelblich werdende Nadeln aus PAe., F. 157° (korr.); wird durch Zerreiben und Bestrahlen nicht verändert, ist bei der Temp. des festen  $\text{CO}_2$  und bei etwa 150° thermotrop. — *Vanillal-o-toluidin*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , bräunliche Tafeln aus PAe., F. 113—114° (korr.), zwischen gewöhnlicher Temp. u. 90° thermotrop. — *Vanillal-m-toluidin*, blaßgelbliche Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 84° (korr.), ist zwischen -80 und +80° thermotrop; beim Zerreiben entsteht eine kanariengelbe Form, thermotrop, die bei 50° und im Dunkeln langsam in die hellere übergeht; beide gehen bei längerer Bestrahlung in eine anscheinend beständige, tiefer gefärbte Form über. — *Vanillal-p-toluidin*, blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 119—120°, thermotrop zwischen -80 und +100°; gibt beim Zerreiben eine etwas tiefer gefärbte Form, die bei 50° wieder in die andere übergeht; beim schnellen Abkühlen einer h. PAe.-Lsg. erhält man tiefgelbe Krystalle, die bei weiterem Abkühlen schnell hellgelb werden; bei langem Bestrahlen entsteht eine tiefer gefärbte, anscheinend beständige Form. — *Vanillal-o-4-xyloidin*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , blaßgelbe Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 112 bis 113° (korr.), thermotrop zwischen -80 u. +100°, und zwar entsteht bei tieferer Temp. eine dunklere Form; beim Zerreiben entsteht eine tiefgelbe Form, die bei -80° thermotrop ist und bei 100° in die andere zurück verwandelt wird; beide geben bei langer Bestrahlung eine tiefer gefärbte Form. — *Vanillal-m-4-xyloidin*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , farblose, im Licht schnell braungelb werdende Tafeln aus PAe., F. 109° (korr.), thermotrop zwischen gewöhnlicher Temp. u. -80°; bei langer Bestrahlung entsteht eine braune Form. — *Vanillal-p-xyloidin*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , blaßgelbe Nadeln aus Xylol, F. 103° (korr.), thermotrop zwischen -80 u. +100°; beim Zerreiben entsteht eine etwas tiefer gelbe Form, die bei 90° zurückverwandelt wird und bei langer Belichtung eine polymorphe Form zu geben scheint. — *Vanillal-ψ-cumidin*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ , blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 123—124° (korr.), liefert bei langer Belichtung eine gelbbraune, thermotrope Form; beim Zerstoßen der Krystalle entsteht ein farblores Pulver, das beim Reiben grünlichgelb wird; diese Form ist bei tiefen Temp. thermotrop und geht bei 70° in die blaßgelbe über.

*Vanillal-p-chloranilin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , fast farblose Prismen aus Bzl., F. 128—129° (korr.), thermotrop zwischen -80 und +125°; beim Zerreiben entsteht eine gelbliche, bei tiefen Temp. thermotrope Form, die bei ca. 60° in die andere übergeht; beide Formen liefern bei langer Bestrahlung eine tiefer gefärbte, beständige Form. — *Vanillal-m-bromanilin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , braungelbe Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 75° (korr.), liefert beim Zerreiben eine tiefgelbe Form, F. 70° (korr.) nach dem Erweichen bei 67°; beide sind bei 15—65° thermotrop und geben bei langer Belichtung eine tiefer gefärbte, beständige Form. — *Vanillal-p-bromanilin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$ , gelbliche Nadeln aus PAe., F. 123—124° (korr.), thermotrop bei 15—120°; beim Zerreiben entsteht eine tiefgelbe Form, die bei 60° wieder in die hellere übergeht; beide geben bei langer Bestrahlung eine dunklere Form. — *Vanillal-p-aminophenol*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , schokoladenfarbige Tafeln aus Xylol, F. 201—202° (korr.) nach bei ca. 170° beginnender Zers., wahrscheinlich dimorph, doch sind die Unterschiede nicht deutlich. — *Vanillal-m-anisidin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , tiefgelbe Prismen aus PAe., F. 118—119° (korr.), thermotrop zwischen -80 u. +117°; beim Zerreiben entsteht eine etwas dunklere Form, die bei 60° in die hellere übergeht; beide geben bei langer Bestrahlung eine tiefer gefärbte Form. — *Vanillal-p-anisidin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , fast farblose Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 132° (korr.), thermotrop zwischen -80 u. +130°; beim Zerreiben entsteht eine gelbliche Form, die bei ca. 80° in die



andere übergeht, bei tiefen Temp. thermotrop ist und bei langer Bestrahlung in eine braungelbe Form verwandelt wird.

*Vanillal-o-aminobenzoessäure*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gelblichorange Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 169° (korr.), thermotrop zwischen  $-80$  u.  $+160^\circ$ . — *Vanillal-m-aminobenzoessäure* krystallisiert bei gewöhnlicher Temp. aus A. in gelben und orange Krystallen; das Gemisch wird langsam völlig orange; die Lsgg. in A., Nitrobenzol, Xylol sind gelb, die in Aceton, Methylalkohol tiefrot. — *Vanillal-p-aminobenzoessäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , gelbe Nadeln aus Xylol, F. 213–214° (korr.) nach bei ca. 200° beginnender Zers.; aus A. erhält man neben den gelben sehr wenig beständige orangefarbene Krystalle; beim Zerreiben der gelben Form entsteht eine weitere orange; die beiden letzteren sind bei tiefen Temp. thermotrop und geben bei langer Bestrahlung eine tiefgefärbte, beständige polymorphe Form. — *Vanillal-benzidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , gummiguttfarbige Krystalle aus Nitrobenzol, F. 184–186° (korr.), beginnt bei etwa 150° sich zu zers., die Lsg. in Nitrobenzol ist tiefrot, sonst wl.; thermotrop zwischen  $-80$  u.  $+170^\circ$ ; beim Zerreiben entsteht eine terrakottafarbige Form, thermotrop zwischen  $-80$  u.  $+170^\circ$ , die bei langer Bestrahlung eine fast schwarze polymorphe Form liefert. — *Vanillal- $\alpha$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , gelbliche Nadeln aus Xylol, F. 113–114° (korr.), thermotrop zwischen  $-80$  u.  $+110^\circ$ ; beim Zerreiben entsteht eine tiefer gelbe Form, thermotrop bei tiefer Temp., die bei 60° wieder in die hellere übergeht; im Sonnenlicht gehen beide in eine tiefer gefärbte, beständige Form über. — *Vanillal- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , gelbbraunliche Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 148–149° (korr.), bei höheren Temp. bis 135° thermotrop; die beim Zerreiben entstehende gelbe Form wird bei 90° zurückverwandelt; beide geben bei längerer Bestrahlung eine dunklere Form. (Journ. Chem. Soc. London 107. 452–59. April. [8/3.] Galway. Univ. College.) FRANZ.

Henry Wren und Charles James Still, *Konfiguration der stereoisomeren Diphenylbernsteinsäuren*. Von den beiden symm. Diphenylbernsteinsäuren läßt sich die niedriger schm.  $\alpha$ -S. durch Krystallisation des Brucinsalzes aus W. spalten; sie ist demnach die d,l-S., während die  $\beta$ -S. die Mesoform ist. — Zur Darst. von *Diphenylbernsteinsäure* fügt man in Anlehnung an das Verf. von KOMNENOS (LIEBIGS Ann. 375. 254; C. 1910. II. 1058) eine Lsg. von 38,1 g Jod in 200 cem Ä. unter Kühlung zu einer Aufschlammung von Natriumäthylat (8 g Na) in einer Lsg. von 49,2 g Phenylessigester in 100 cem Ä.; nach mehreren Stunden gibt man wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hinzu, entfernt den ausgeschiedenen  $\beta$ -Ester, erhitzt den Rückstand der äth. Lsg. unter vermindertem Druck, hydrolysiert ihn mit wss.-alkoh. KOH und fällt mit konz.  $\text{BaCl}_2$  das Salz der  $\alpha$ -S. —  $\beta$ -*Diphenylbernsteinsäureäthylester*, fast farblose Nadeln aus A., F. 140–141° (korr.), liefert mit konz. HCl bei 200° in 5½ Stdn.  $\beta$ -*Diphenylbernsteinsäure*, Krystalle aus A., F. 229–230°; beim Erhitzen mit wss.-alkoh. KOH entsteht ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -S. —  $\alpha$ (d,l)-*Diphenylbernsteinsäureäthylester*, Krystalle aus PAe., F. 82–83,5°, gibt beim Erhitzen mit wss.-alkoh. KOH  $\alpha$ (d,l)-*Diphenylbernsteinsäure*, Krystalle aus W., F. 183°, nach dem Wiedererstarren F. 220–221°; beim Krystallisieren des Brucinsalzes aus W. erhält man das Salz der d-S. — *d-Diphenylbernsteinsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Nadeln aus W., F. 179–180°, nach dem Wiedererstarren F. 212–214°, swl. in k. W., wl. in sd. W., Bzl., ll. in A., Ä., hygroskopisch;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +397,3^\circ$  (c = 1,4525 in Aceton),  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +369,5^\circ$  (c = 1,4955 in A.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +403,0^\circ$  (c = 1,4665 in Essigester). — *l-Diphenylbernsteinsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus den Rückständen der d-S. isoliert, Krystalle aus W., F. 176–177°, nach dem Wiedererstarren F. 211,5–214°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -368,9^\circ$  (c = 2,3325 in A.). (Journ. Chem. Soc. London 107. 444–51. April. [3/3.] Belfast. Municipal Techn. Inst.) FRANZ.



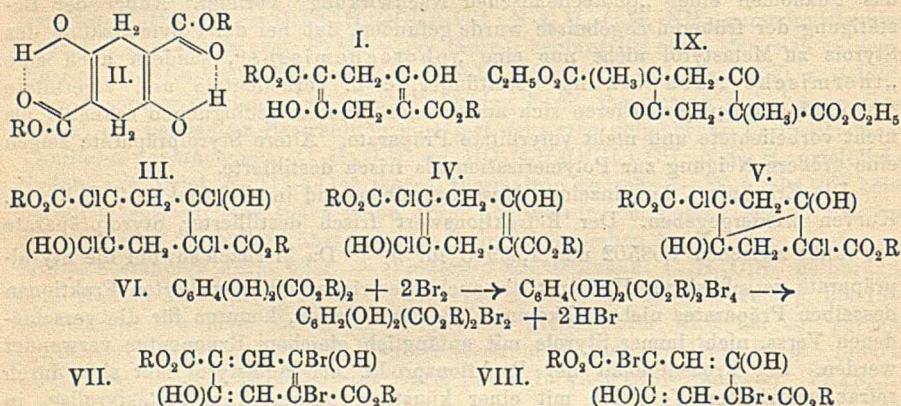
Hans Stobbe, *Polymerisation des Styrols*. (Zweite Abhandlung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 371. 259; C. 1910. I. 1249.) (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2701; C. 1914. II. 1315). Vf. hat den früher mit Hilfe von Viscositätsmessungen festgestellten Verlauf der Polymerisation des *Styrols* jetzt auch durch die viel empfindlichere Messung der Lichtrefraktion verfolgt. Es ergab sich eine wesentliche Stütze folgender drei Sätze. 1. Die Polymerisationsrk. des frisch destillierten *Styrols* hat in ihren Anfangsstadien eine kleinere Geschwindigkeit als später; sie ist daher anormal und in die bisher wenig studierte Gruppe autokatalytischer Prozesse einzureihen. — 2. Das Licht beschleunigt die Rk. *Styrol*  $\rightarrow$  *Metastyrol* sehr wesentlich. — 3. Ein vorher durch Licht bestrahltes *Styrol* polymerisiert sich in der Dunkelheit schneller weiter, als ein nicht vorbelichtetes *Styrol*, so daß also das Phänomen einer „photochemischen Nachwirkung“ vorliegt. Außer der Bestätigung der früheren Ergebnisse wurde gefunden, daß bei der Polymerisation des *Styrols* zu *Metastyrol* nicht nur eine „photochemische“, sondern auch eine „thermische Nachwirkung“ stattfindet, d. h. vorbelichtete und vorerhitzte *Styrol*präparate polymerisieren sich unter sonst gleichen Bedingungen schneller als nicht vorbelichtete und nicht vorerhitzte Präparate. Ältere *Styrol*präparate zeigen eine größere Neigung zur Polymerisation als frisch destillierte.

Die Ergebnisse der einzelnen Messungsreihen sind im Original in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Der Refraktionswert frisch destillierter *Styrol*präparate schwankt zwischen 1,53502 und 1,53948 für  $n_c^{20}$ . Da hiernach sowohl die *Styrol*präparate verschiedener Herkunft als auch die wiederholt destillierten Fraktionen desselben Präparates nicht vollkommen identisch waren, konnten für die verschiedenen Verss. nicht immer *Styrole* mit anfänglich gleichem Exponenten verwendet werden. Der Prozentgehalt der Reaktionsprodd. am *Metastyrol* läßt sich durch refraktometrischen Vergleich mit einer künstlich hergestellten *Metastyrol*lsg. in *Styrol* nicht sehr genau feststellen, da das *Metastyrol* sich nur sehr langsam in *Styrol* auflöst, und daher inzwischen bereits die Polymerisation des *Styrols* beginnt. Ein Präparat von frisch destilliertem *Styrol* enthält nach 40 stdg. Belichtung etwa 2,5%, nach 90 stdg. Belichtung etwa 6,5% *Metastyrol*. (LIEBIGS Ann. 409. 1—13. 7/5. 1915. [3/12. 1914.] Leipzig. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

A. Hantzsch, *Die Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters und seiner Halogenderivate*. Durch Kombination einer chemischen Methode (Verhalten gegen Brom) mit der optischen Absorptionsmethode ist die Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters nun endgültig ermittelt, und mit Hilfe der optischen Methode zugleich ein wesentlicher Unterschied dieses Esters von dem ihm genetisch nächst verwandten Acetessigester festgestellt worden: der Succinylobernsteinsäureester ist 1,4-Dihydrodioxyterephthalsäureester (vgl. I.), u. zwar ein „starres“ Dienol, welches in scharfem Gegensatz zum Acetessigester in keinem Lösungsmittel u. überhaupt unter keinen Bedingungen eine Ketoform, bezw. Keto-Enol-Gleichgewichte in nachweisbaren Mengen bildet. Diese Dienolformel I. ergibt sich chemisch dadurch, daß der Succinyloester bei Anwesenheit von A. auch im festen Zustande glatt 4 Atome Brom unter B. einer farblosen Lsg. zu einem ll. *Tetrabromid* addiert. [Wegen dieser Bromaddition kann dem Ester also nicht die von NEF (LIEBIGS Ann. 258. 272) bevorzugte Formel eines  $\Delta$ -2-5-Dihydroderivates mit zwei Gruppen  $>CH \cdot COOR$  zukommen. Die B. seines Dinitrosoderivates, in welchem unzweifelhaft zwei Gruppen  $>C(NO) \cdot COOR$  vorhanden sind, beweist also nicht die präformierte Existenz zweier Gruppen  $>CH \cdot COOR$  im Succinyloester.] In den meisten anderen Medien versagt allerdings die Brommethode, weil alle nichtalkoh. Lsgg. nur langsam, unvollständig oder garnicht mit Brom reagieren. Doch zeigt alsdann die optische Methode (geprüft wurden die Lsgg. in A., Methylalkohol u. Ä.), daß der Ester in allen, auch



in den gegen Brom indifferenten Medien nur als Dienol gelöst ist; denn seine Absorption bleibt stets mit der der alkoh. Lsg. fast identisch und ist durchaus verschieden von der der im *C-Dimethylsuccinylobernsteinsäureester* (vgl. IX.), welcher eine dem Aceton und dem Dimethylacetessigester ähnliche Kurve ergibt, stabilisierten Ketoform. — Die außerordentliche Stabilität der Enolform beim Succinylobernsteinsäureester hängt jedenfalls mit dessen ringförmiger Struktur als *cis*-Enol zusammen und wird noch verständlicher, wenn man sie zu einer Nebenvalenzformel mit drei Ringen (vgl. II.) erweitert; denn nur die ringförmigen *cis*-Enole werden durch Konjunktion direkt einen Sechsering bilden und sich so stabilisieren können, während die offenen Enole, wie Acetessigester, der *cis*-Konfiguration u. damit der Ringbildung durch Übergang in *trans*-Enole ausweichen können.



Die Halogenderivate des Succinylobernsteinsäureesters sind sehr mannigfaltig u. von eigenartigem Verhalten. Das in alkoh. Lsg. glatt entstehende *Tetrabromid*,  $C_{12}H_{16}O_6, Br_4$ , kann allerdings ebensowenig isoliert werden, wie das analoge Acetessigesterdibromid; es zerfällt schon durch die meisten indifferenten Lösungsmittel primär wieder in seine Komponenten und erklärt damit, daß der Succinyloester, obgleich er in allen Medien ein Enol ist, doch in verschiedenen Medien mit Brom nicht reagiert. Auch das aus der Tetrabromidlsg. durch Silberchlorid erhaltliche *Succinylobernsteinestertetrachlorid*,  $C_{12}H_{16}O_4, Cl_4$ , ist nur in alkoh. Lsg. nachzuweisen, aber ebensowenig zu isolieren; es verhält sich im übrigen wie das Tetrabromid. Das Chlor kann quantitativ mit Kaliumjodid titriert werden. Beide Tetrahaloide geben mit Ferrichlorid eine rotbraune Farbenreaktion. — Dihalogenadditionsprodd. konnten nicht einmal vorübergehend nachgewiesen werden; sie scheinen spontan in Tetrahaloide u. freien Succinyloester zu zerfallen. Dafür gibt es noch eine zweite, völlig verschiedene Reihe von Haloidadditionsprodd. Die beiden Reihen werden als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Haloide bezeichnet; sie sind chemisch deutlich verschieden. Die bisher besprochenen  $\alpha$ -Haloide sind nur in alkoh. Lsg. zu erhalten, an sich aber nicht isolierbar; erkennbar u. bestimmbar sind sie durch ihre momentane Abscheidung von Jod aus Jodkalium. Sie geben ferner mit Silberoxyd augenblicklich Silberhaloide u. regenerieren aus ihrer alkoh. Lsg. primär stets unveränderten Succinylobernsteinsäureester, indem das Halogen den A. oxydiert. Die  $\beta$ -Dihaloide, von denen allerdings nur das aus dem festen Ester durch Chlor bei tiefer Temp. erhaltliche  $\beta$ -Dichlorid,  $C_{12}H_{16}O_6, Cl_2$ , gut charakterisiert ist, sind stabiler. Dieses Dichlorid ist in fester Form isolierbar (Nädelchen aus h. Essigsäureanhydrid; Zers.-Punkt  $106^\circ$ ; gibt mit Ferrichlorid keine Färbung) und zerfällt nur langsam, aber völlig glatt in 2 Mol. Salzsäure und Dioxytterephthalsäureester,



$C_{12}H_{14}O_6$ ; es ist ferner indifferent gegen Jodkalium, Silberoxyd und gegen überschüssiges Halogen, also überhaupt nicht in ein Tetrahaloid überzuführen und nur durch Reduktion (mit Zinkstaub u. Eg.), nicht aber wie das  $\alpha$ -Tetrachlorid durch Lösungsmittel, wie A., in Succinyloester zurückzuverwandeln. Das  $\beta$ -Dichlorid verhält sich also fast wie eine gesättigte Verb. Auch optisch ist es von den  $\alpha$ -Haloiden prinzipiell verschieden; es absorbiert nur allgemein, während die  $\alpha$ -Haloide ähnlich dem Succinyloester selektiv absorbieren. Nach alledem kann dieses Dichlorid nicht die dem  $\alpha$ -Tetrachlorid (III.) verwandte Konstitution des vergeblich gesuchten  $\alpha$ -Dichlorids (IV.) besitzen. Da es gegen Halogene und Jodkalium indifferent ist, also keine Enoldoppelbindung mehr enthält, wird ihm die einzige mit diesen Eigenschaften vereinbare Formel V. zukommen, obgleich diese wegen der Anwesenheit einer para-Bindung im Sechsring etwas auffallend ist. — Die Vers. zur Isolierung des analogen  $\beta$ -Dibromids scheiterten an dessen Unbeständigkeit. Dafür wurden zwei von diesem  $\beta$ -Dibromid des Succinyloesters verschiedene Dibromide gefunden. Sie entstehen nämlich unter Abspaltung von Bromwasserstoff und verwandeln sich nicht, wie das  $\beta$ -Dichlorid, unter Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoff, sondern von 1 Mol. freiem Brom (bezw. durch Jodkalium von 1 Mol. Jod) in Dioxyterephthalsäureester. Sie sind also Dibromide des Dioxyterephthalsäureesters u. gehören damit einer dritten Reihe von Haloidderivaten an. Ihre B. aus Succinyloester verläuft wohl primär über das erwähnte Tetrabromid (vgl. VI.). Diese beiden *isomeren Dibromide des Dioxyterephthalsäureesters* unterscheiden sich fast nur dadurch, daß ihre Spaltung in die beiden Komponenten bei dem einen, dem  $\alpha$ -Dibromid, leichter und bei niederer Temp. (40–50°) erfolgt als bei dem anderen, dem  $\beta$ -Dibromid (88°). Das  $\alpha$ -Dibromid geht spontan in das  $\beta$ -Dibromid über; ersteres ist also die labilere, letzteres, welches kurze Zeit haltbar u. analysierbar,  $C_{12}H_{14}O_6Br_2$ , ist, ist die relativ stabilere Form. Die Konstitution dieser beiden Isomeren ergibt sich aus diesen Eigenschaften unter der Annahme, daß sie beide aus dem Succinylobernsteinsäureestertetrabromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen; denn diese Abspaltung kann entweder zwei in o-Stellung oder zwei in p-Stellung befindliche Bromatome betreffen. Die Formeln drücken also aus, daß das  $\alpha$ -Bromid (VII.) weniger symmetrisch ist als das  $\beta$ -Dibromid (VIII.) und deshalb leichter sein Brom verliert als dieses, sowie daß es sich spontan zu letzterem isomerisiert. Die Enolnatur dieser Dibromide wird dadurch angezeigt, daß sie in A. sofort Brom absorbieren. Das durch Addition zweier Brommoleküle zu erwartende Hexabromid ist allerdings nicht einmal in Lsg. zu erhalten, sondern liefert durch spontanen Zerfall *Dibromchinondicarbonsäureester*,  $C_6Br_2O_2(CO_2R)_2$ . Das bereits von HERMANN (LIEBIGS Ann. 211. 327) aus festem Succinylobernsteinsäureester und Bromdampf erhaltene Prod. ist im wesentlichen mit dem  $\beta$ -Dibromid identisch. Das von ZECKENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2800) bei der Oxydation des Succinylobernsteinsäureesters durch Brom zu Dioxyterephthalsäureester in kleiner Menge erhaltene Nebenprod., welches für ein Hydrat dieses Esters angesehen wurde, dürfte ein Gemisch dieses Esters mit einem Dibromid gewesen sein. Der aus diesem Hydrat mit Hydroxylamin in alkal. Lsg. hervorgehende *Tetrahydrodioxyterephthalsäureester* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2801), sowie die nach JEANRENAUD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1280) aus Dioxyterephthalsäureester auf ähnliche Weise entstandene freie *Tetrahydrodioxyterephthalsäure*,  $C_6H_6(OH)_2(CO_2H)_2$ , konnten nicht wieder erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 772–85. 8/5. [31/3.]) BLOCH.

A. Hantzsch, *Über chromoisomere Salze von acetessigesterähnlichen Phenol- und Enolderivaten*. Nicht nur stickstoffhaltige, zum Teil ziemlich komplizierte Säuren, bezw. Pseudosäuren, sondern auch einfachere, stickstofffreie Verbb., nämlich solche von acetessigesterähnlicher Struktur, bilden chromoisomere Salze. Die hier be-

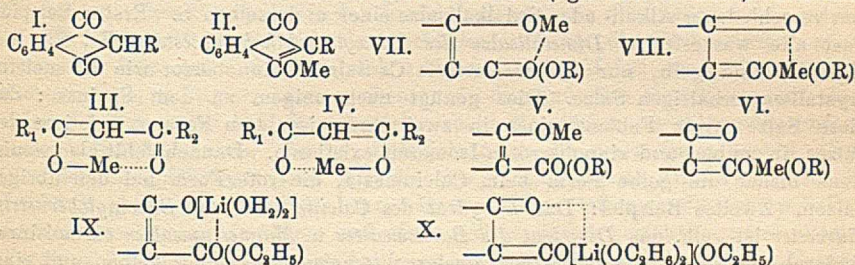


obachteten Verhältnisse geben über die Ursache u. das Wesen der *Chromoisomerie von Metallsalzen* besonders deutliche Auskunft.

Verbb. von der symm. Strukturformel  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$  geben niemals chromoisomere Enolsalze. Dies ist an den aus Indandionen (I.) sich ableitenden Oxindonsalzen (II.) nachgewiesen worden; diese Salze sind sämtlich „monochrom“, u. zwar je nach der Natur des Substituenten R entweder nur gelb oder nur rot. Verbb. von unsymm. Struktur  $R_1 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R_2$ , also z. B. acetessigesterähnliche Stoffe  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$ , geben aber in vielen der direkten optischen Unters. zugänglichen Fällen chromoisomere Salze, u. zwar zwei scharf gesonderte Reihen, welche natürlich nur dann direkt nachweisbar sind, wenn mindestens die stärker absorbierende Reihe farbig ist. Diese Tatsachen können nur so erklärt werden: Symm. Verbb. wie die Indandione können nur ein einziges Enol, bezw. Enolsalz, unsymm. Verbb. dagegen zwei strukturisomere Enole u. somit auch zwei verschiedene Enolsalze liefern: 1.  $R_1 \cdot C(OMe) : CH \cdot CO \cdot R_2$ , 2.  $R_1 \cdot CO \cdot CH : C(OMe) \cdot R_2$ . Diese letzteren werden sich durch Verschiedenheit der Lichtabsorption unterscheiden und danach die chromoisomeren Salze in einfachster, struktureller Formulierung darstellen. Chromoisomere Metallsalze sind also in erster Linie strukturisomere Salze, deren Anionen zwei verschiedene Bindestellen oder Bindungsmöglichkeiten für Kationen besitzen. Die Strukturformeln dieser Salze sind allerdings sekundär aus den früher bereits bei der Salzbildung des Acetessigesters und der Nitroparaffine angeführten Gründen durch Restaffinitätsbindung zwischen dem Metall und dem ungesättigten Carbonylsauerstoff zu „konjugierten“ Enolsalzen mit einem hierdurch erzeugten Sechsring zu erweitern (vgl. III. u. IV.). Danach könnte also bereits der Acetessigester zwei „chromoisomere“ Salze liefern, die aber beide farblos, also nicht durch das Auge zu unterscheiden sein würden, und sich als „Ultraviolettchromoisomere“ wahrscheinlich dem direkten Nachweis ihrer Existenz deshalb entziehen würden, weil ihre der optischen Diagnose allein zugänglichen Lsgg. wie die fast aller Chromoisomeren, identische Lösungsgleichgewichte erzeugen würden. So können chromoisomere Salze bei den acetessigesterähnlichen Stoffen erst dann beobachtet oder nachgewiesen werden, wenn die Absorption mindestens der stärker absorbierenden Reihe bis ins sichtbare Spektralgebiet übergreift; alsdann wird man zwischen einer farblosen, nur im Ultraviolett absorbierenden und einer gelben, auch im Violett absorbierenden Reihe zu unterscheiden haben, während bei noch stärkerer Absorption des Säureions auch die schwächer absorbierende Salzreihe zu erwarten ist. — Genau dementsprechend verhalten sich die Salze des „verdoppelten“ und zugleich ringförmigen Acetessigesters, des Succinylobernsteinsäureesters, dessen Struktur als Dienol festgestellt worden ist (vgl. vorangehendes Referat). Er liefert erstens farblose u. (allerdings nur indirekt nachweisbare) gelbe Monometallsalze, sowie zweitens gelbe und rote Dimetallsalze. Aber auch die Oxydationsprodd. des Succinyloesters, der p-Dioxyterephthalsäureester,  $C_6H_2(OH)_2 \cdot (COOR)_2$ , und der Dioxychinondicarbonsäureester,  $C_6O_2(OH)_2(COOR)_2$ , liefern chromoisomere, gelbe und rote Dimetallsalze. Alle diese Ester enthalten zwei namentlich bei der Salzbildung als Chromophor fungierende Gruppen  $(HO) \cdot C : C \cdot CO \cdot OR$ , die sich in die isomeren Gruppen  $:CO \cdot C : C(OH) \cdot OR$  umlagern können. Man hat danach in diesen chromoisomeren Salzen die beiden strukturisomeren Komplexe  $MeO \cdot C : C \cdot CO \cdot OR$  u.  $O : C : C : C(OMe) \cdot OR$  anzunehmen. Die den Benzolderivaten zugehörigen Salze aus Dioxyterephthalsäureestern werden als benzoide oder Phenolsalze (V.) unterschieden von den chinoiden oder Enolsalzen (VI.). Diese Unterscheidung wird ihrer Allgemeinverständlichkeit wegen auch übertragen auf die chromoisomeren Salze des den Dihydrobenzolderivaten zugehörigen Succinylobernsteinsters und des stets chinoiden Dioxychinondicarbonsäureesters. Von diesen Isomeren sind die schwächer farbigen die Phenolsalze und die stärker ab-



sorbierenden die Enolsalze, was für die Dioxyterephthalsäurederivate folgendermaßen nachgewiesen werden kann. Es existieren schon die freien Dioxyterephthalsäureester in zwei Chromisomeren, einer farblosen und einer gelben Reihe. Die farblosen Ester sind wegen ihrer optischen Identität mit den echten Dimethoxyterephthalsäureestern,  $C_6H_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ , die wahren Dioxyester,  $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$ , und die gelben Isomeren die chinoiden Enolester. Und da nun sowohl die wahren Phenole als auch die Enole wie Acetessigester bei der Salzbildung ihre Absorption verstärken, so bildet der farblose Phenolester die gelben Salze, u. der gelbe Enolester die roten Salze. Erstere sind also die Phenolsalze, letztere die Enolsalze. Aus der Unters. der in allen Medien l. chromoisomeren Dioxyterephthalsäureester folgt ferner, daß auch diese chromoisomeren Komplexe, wie in allen analogen Fällen, noch zu Valenzisomeren zu erweitern sind (vgl. VII. u. VIII.). Hiernach



unterscheiden sich die benzoiden und chinoiden Formen nur durch Allodesmie (Wechsel der Lage von einfachen u. doppelten Bindungen) innerhalb eines beiden gemeinsamen Sechsrings, also nicht prinzipiell, sondern nur graduell; was dem geringen Unterschied der Farben (Gelb und Rot) entspricht. Von jedem der oben erwähnten Dioxydicarbonsäureester könnten sich wegen des Vorhandenseins zweier chromophorer Komplexe drei verschiedene Salzreihen ableiten: 1. Dibenzoiden Salze von schwächster Absorption, bezw. gelber Farbe. 2. Benzoidchinoide Salze von mittlerer Absorption, bezw. oranger Farbe. 3. Dichinoide Salze von stärkster Absorption, bezw. roter Farbe. Doch sind meist nur gelbe u. rote Salze, und zwar fast stets in scharf gesonderten Formen, isoliert worden; nur bei den Salzen des Dioxychinondicarbonsäureesters finden sich auch Anzeigen der Existenz von orangen Formen. — Der Succinylbernsteinsäureester ist kein Benzolderivat, wohl aber der Dioxyterephthalsäureester. Dennoch sind die chromoisomeren Dimetallsalze beider Ester gelb und rot. Der Benzolring wirkt also nicht, wie es nach H. KAUFFMANN zu erwarten wäre, auxochrom in dem Sinne, daß die Salze des Benzolderivats dunkler farbig sind als die des entsprechenden Nichtbenzolderivats. Das Auftreten, bezw. die Vertiefung der Farbe bei der Salzbildung beruht vielmehr primär, entsprechend den Entwicklungen des Vfs., auf der B. neuer, stärker absorbierender Atomkomplexe außerhalb des Benzolringes. Daß der Benzolring sekundär auxochrom wirkt und in welchem Sinne, wird später erörtert werden. Von der Dioxyterephthalsäure sind alle Salze mit farblosen Metallionen im reinen Zustand farblos; die anscheinend gelbe bis braune Farbe wird nur durch Oxydation in alkal. Lsg. hervorgerufen oder vielmehr vorgetäuscht. Daß nur die Salze des Dioxyesters farbig, die der Dioxysäure aber farblos sind, rührt im wesentlichen davon her, daß bei der Salzbildung der S. das Carbonylsauerstoffatom bereits seine gesamte Restaffinität mit dem benachbarten Metallatom abgesättigt hat  $-C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} Me$ , so daß durch weitere Salzbildung am Phenolrest, z. B. beim Salz,  $C_6H_2(ONa)_3 \cdot (COONa)_2$ , nicht, wie bei den Estern, durch Vermittlung dieses Sauerstoffatoms der stärker absorbierende (chromophore) Sechsring erzeugt werden kann.



Bisweilen sind die hier behandelten Chromoisomerien nicht durch Isolierung zweier verschiedenfarbiger Formen eines u. desselben Salzes direkt, sondern nur indirekt nachweisbar. Über die *indirekten Nachweise von Chromoisomerie bei Metallsalzen* wird folgendes bemerkt: 1. Wie der Vf. gezeigt hat, sind alle Alkali- und Erdalkalisalze einer farbigen S. von unveränderlicher Konstitution selbst bei sehr ungesättigter Natur des Säureions (z. B. der Oxindonreihe) in festem Zustand „monochrom“ und in Lsg. fast isospektisch. Ferner besitzen die farblosen Alkali- und Erdalkalisalze farbloser SS. im Ultraviolett praktisch identische Absorptionsspektren. Die Kationen Cs, Rb, K, NR<sub>4</sub>, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg bringen also keine durch die hier verwendeten Methoden nachweisbaren spezifischen, optischen Effekte hervor. Man kann daher auch bei Abwesenheit zweier chromoisomerer Salze indirekt auf Chromoisomerie schließen durch den Nachweis der Verschiedenfarbigkeit verschiedener Alkali- oder Erdalkalisalze einer u. derselben S. Erstes Beispiel: Fast alle wasserfreien *Dimetallsalze des Dioxytterephthalsäureesters* (K-, Na, Ba-, Mg-Salz) sind gelb, nur das wasserfreie Ca-Salz ist zinnoberrot wie die meisten krystallwasserhaltigen Salze. Dies genügt nach obigem zu dem Schlusse: daß diese Salze, trotz Fehlens eines in zwei chromoisomeren Formen existierenden Salzes, in gelben und zinnoberroten Isomeren existieren. Danach fehlt also wenigstens bisher die gelbe Form beim Calciumsalz, die rote Form bei den übrigen Salzen. Zweites Beispiel: Das *Dihydrat des Calciumsalzes von Succinylbernsteinsäureester* ist gelb, das *Dihydrat des Bariumsalzes u. Magnesiumsalzes* carmoisinrot. Dadurch wird analog die Existenz zweier chromoisomerer (einer gelben und einer carmoisinroten) Reihen der Dimetallsalze dieses Esters bewiesen. Drittes Beispiel: *Salicylaldehyd*, das als Formylphenol mit der Gruppe HO·C : C·CHO ebenfalls hierher gehört, bildet zwar ein gelbes neutrales Kaliumsalz, aber ein farbloses, neutrales Ammoniumsalz. Dies genügt zu dem indirekten Nachweis, daß auch die *Salicylaldehydsalze* in zwei *Chromoisomeren*, als farblose Phenolsalze u. gelbe Enolsalze, existieren, gemäß den beiden Formeln: H<sub>4</sub>NO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHO u. O : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : CH·OK.

— 2. Da alle Hydrate u. Alkoholate von farblosen Alkali- u. Erdalkalisalzen auch farblos sind, also die Addition dieser Medien keine wahrnehmbaren optischen Effekte hervorbringt, und da Oxycarbonsäureester, bezw. deren Ionen entweder überhaupt keine Hydrate oder Alkoholate oder höchstens ebenfalls solche ohne optische Veränderung erzeugen, so darf man schließen: Wenn das Hydrat eines Alkali- oder Erdalkalisalzes eine andere Farbe besitzt als das entsprechende Alkoholat (oder ein Additionsprod. mit einer anderen farblosen Komponente, z. B. Chloroform), so liegt ein zweiter indirekter Nachweis von Chromoisomerie vor: die beiden verschiedenfarbigen Salze der hier behandelten Ester gehören alsdann zwei strukturisomeren Reihen an. Erstes Beispiel: Das *Dilithiumsalz des Succinylbernsteinsäureesters* ist als Dihydrat gelb, als Dialkoholat carmoisinrot. Von den beiden Additionsprodd. gehört also das gelbe Hydrat zu den gelben Phenolsalzen u. das rote Alkoholat zu den roten Enolsalzen. Oder genauer: die beiden verschiedenen Lösungsmittel (W. u. Ä.) sind beide am Lithium gebunden und in dieser Bindungsweise optisch ebensowenig verschieden wie z. B. eine wss. Lsg. von Lithiumhydrat und eine alkoh. Lsg. von Lithiumalkoholat. Der verschiedene optische Effekt wird vielmehr dadurch hervorgebracht, daß das Lithium an zwei verschiedene Sauerstoffatome gebunden ist, entsprechend den Formeln IX. u. X. — 3. Ein weiterer, ähnlich zu begründender Nachweis von Chromoisomerie ist gegeben, wenn ein wasserfreies Alkali- oder Erdalkalisalz eines Phenol- oder Enolderivats eine andere Farbe besitzt als sein Hydrat oder Alkoholat. Beispiel: Das Dihydrat des *Bariumsuccinylbernsteinsäureesters* ist lichtcarmoisinrot, dagegen das wasserfreie Salz gelb, während das wasserfreie und das hydratische Calciumsalz gelb ist; woraus folgt, daß das wasserfreie, gelbe Bariumsalz und sein rotes Dihydrat zwei strukturver-



schiedenen Reihen angehören, gemäß Formeln IX. u. X. Denn der Einwand, daß das gelbe Bariumsalz durch bloße Hydratisierung rot werde, erledigt sich dadurch, daß das gelbe Calciumsalz durch dieselbe Hydratisierung gelb bleibt. — 4. Endlich ist für derartige Salzreihen Chromoisomerie dann indirekt nachgewiesen, wenn sie im festen Zustande eine andere Farbe besitzen als in wss. oder alkoh. Lsgg. Beispiel: Die reinen *Monoalkalisalze des Succinylobernsteinsäureesters* sind bisher nur farblos erhalten worden, geben aber gelbe wss. Lsgg. Dieser anscheinend bathochrome Effekt des Lösungsvorganges zeigt also die Existenz einer den farblosen Monometallsalzen isomeren, gelben Reihe von Monometallsalzen an, die allerdings nur in Lsg., aber wohl nur in Form von wasserreichen Hydraten zu existieren scheint. Denn die bei der Lsg. auftretende Farbvertiefung kann auch hier nicht durch bloße Hydratisierung ohne sonstige chemische Veränderung hervorgebracht werden, weil durch Hydratisierung die meisten roten Dimetallsalze des Succinyloesters gelb, also heller farbig werden. Das W. beeinflußt wegen seiner verschiedenen Wrkg. die Farbe zweier nächst verwandter Salze nur indirekt: durch Addition an das Metall werden Metallhydratationen erzeugt, u. letztere können ebenso wie die einfachen Metallionen mit einem und demselben Anion bald die schwächer, bald die stärker absorbierenden chromoisomeren Salze erzeugen. Zweites Beispiel: Auch die wasserfreien *sauren Alkalisalze des Salicylaldehyds* sind wie die des Succinyloesters farblos, bilden aber gleichfalls gelbe wss. u. alkoh. Lsgg. Daraus folgt, daß auch die sauren Salicylaldehydsalze in einer farblosen und einer gelben Reihe bestehen, welche letztere allerdings fast nur in Lsg., aber doch ausnahmsweise (als Halbhydrat des Natriumsalzes) auch in festem Zustande existiert. Das an das Natrium addierte W. schützt also das feste, gelbe Enolsalz vor seiner Isomerisation zu dem sonst stabilen, farblosen Phenolsalz.

Experimenteller Teil. A. *Salze des Succinylobernsteinsäureäthylesters*, nach R. H. Clark und R. Andrich. Die reinen Monoalkalisalze werden aus der äth. Lsg. des Esters durch Zusatz einer Lsg. von knapp 1 Atom, die reinen Dialkalisalze durch Zusatz einer Lsg. von reichlich 2 Atomen Alkalimetall in A. gefällt; beide sind rasch bei Luftabschluß zu filtrieren und zu trocknen; aus ihnen (in Ä.-A.-Suspension) werden durch Schütteln mit wss. Erdalkalichloridlsgg. bei 0° unter Luftabschluß die viel beständigeren Erdalkalisalze dargestellt. Von diesen sind farblos die von F. HERRMANN (LIEBIGS Ann. 211. 327) als rosa beschriebenen (weil durch Dimetallsalz verunreinigten) Monometallsalze aller Alkalimetalte, die sich aber in W. und A. mit intensiv gelber Farbe l., also als Hydrate und Alkoholate auch in einer gelben Form bestehen, gelb das Dihydrat des Di-Li-Salzes und Ca-Salzes, sowie die meisten wasserfreien Dimetallsalze (auch Ca-Salz), carmoisinrot die meisten übrigen Hydrate und Alkoholate der Dimetallsalze;  $\text{Li}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; (das durch Erwärmen entstehende wasser- u. alkoholfreie Di-Li-Salz ist ziegelrot, also wohl ein Mischsalz von gelbem und carmoisinrotem). —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; lichtcarmoisinrot. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , gelb. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelb. —  $\text{Mg} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; rot, gelatinös.

B. *Salze des p-Dioxyterephthalsäureäthylesters*, nach R. H. Clark u. R. Andrich, treten außer in den von F. HERRMANN beschriebenen zinnoberroten Formen auch in gelben Formen auf. —  $\text{Li}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; zinnoberrot; geht an der Luft langsam, rascher bei 90° in das alkoholfreie, gelbe Salz über. — Von den zumeist als gelb oder bräunlich beschriebenen *Salzen der p-Dioxyterephthalsäure* wurden völlig farblos erhalten das Mono- u. Di-K-Salz, Di-Na-Salz, Di-NH<sub>4</sub>-Salz, Alkylammoniumsalze, Ba-Salz, Zn-Salz; Tetra-K- und Tetra-Na-Salz. Alle anfangs fast farblosen Lsgg. werden an der Luft rasch gelb, entfärben sich aber wieder durch Schütteln mit Zinkstaub.

C. *Salze des Dioxychinondicarbonsäureesters*, nach V. Eyre. Der gelbe Dioxy-



chinondicarbonsäureester läßt sich in wss. Lsg. zum Unterschiede von Succinyl-obernsteinsäureester u. Dioxyterephthalsäureester mit Phenolphthalein u. Alkali als zweibasische S. (nicht ganz scharf) titrieren. Die bei stufenweiser Neutralisation zuerst entstehenden Monometallsalze sind in Lsg. rot, die alsdann entstehenden Dimetallsalze gelb. Im festen Zustand sind die meisten Salze, namentlich alle Salze farblos, anorganischer Basen, rein gelb; doch treten verschiedene Alkylammoniumsalze auch in roten Formen auf, allerdings meist nur in Verb. mit dem Lösungsmittel. — Diammoniumsalz; rein gelb, wl. in W., neutral. — Beschrieben werden noch Trimethylammoniumsalze, ein gelbes,  $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_2[OH \cdot N(CH_3)_3]_2$  und ein rotes,  $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_2[OHN(CH_3)_3]_2 + C_6H_6$ ; wird beim Übergießen mit Lg. oder Ä. unter Verlust des Benzols sofort gelb; Pyridinsalze, ein rotes (mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Py) und ein gelbes (mit 1 Mol. Py) u. Tetramethylammoniumsalze, ein gelbes, kristallinisches, u. ein rotes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 785—97. 8/5. [31/3.]) BLOCH.

**A. Hantzsch**, *Die Chromoisomerie der p-Dioxyterephthalsäurederivate als Phenol-Enolisomerie*. Dioxyterephthalsäureester,  $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$ , das Oxydationsprod. des Succinyl-obernsteinsäureesters besteht in zwei Modifikationen, einer farblosen, überaus labilen und einer gelbgrünen, stabilen Form (vgl. HERRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2802). Früher wurde versucht, die Farbverschiedenheit dieser bisherigen sogenannten „physikalisch Isomeren“ durch Verschiedenheit der Konstitution, also chemisch durch Isomerie zu erklären. Im folgenden wird nachgewiesen, daß die sogenannte Polymorphie NEFs (LIEBIGS Ann. 258. 261) tatsächlich nach HERRMANN und dem Vf. doch eine Isomerie ist, und daß gegenüber der weiteren Behauptung NEFs, „auch die gefärbten Verbb. sind unbedingt Benzolderivate“, die ursprüngliche Auffassung zu Recht besteht: Nur die farblosen Dioxyterephthalsäurederivate sind Benzolderivate; die gelben „Modifikationen“ sind tatsächlich doch Chinonderivate. Und dasselbe gilt für die von NEF zur Stütze seiner Ansicht herangezogenen, teils farblosen, teils farbigen Pyromellitsäurederivate; nur erstere gehören einer benzoiden, letztere aber einer chinoiden Reihe an.

*Die Chromoisomerie der freien Dioxyterephthalsäure und ihrer Ester* ist der im vorangehenden Referat behandelten Chromoisomerie ihrer Salze ganz analog, stellt aber den viel selteneren und noch nie genau untersuchten Fall einer solchen Isomerie von freien SS. oder eigentlich Derivaten freier Phenole dar. Es handelt sich hier, wenn man von den normalen Benzolderivaten, den Phenolcarbonsäurederivaten ausgeht, um einen Übergang des ursprünglichen Phenolwasserstoffatoms an das ursprüngliche Carbonyl in der Gruppe  $COOC_2H_5$ , wodurch das echte, farblose Benzolderivat (I.) in ein farbiges (gelbes) Chinonderivat (II.) übergeführt wird. Danach besteht also für die Dioxyterephthalsäurederivate eine „Phenol-Enolisomerie“; die Dioxyterephthalsäureester sind strukturisomer als echte oder Phenolcarbonsäureester und Pseudo- oder Enolcarbonsäureester, und die freien Dioxyterephthalsäuren sind isomer als echte oder Phenolcarbonsäuren u. Pseudo- oder Enolcarbonsäuren. — Begründet wird diese Auffassung durch die Entdeckung zweier scharf gesonderter Formen des *Dichlordioxyterephthalsäuredimethylesters*,  $C_6Cl_2O_2H_2(COOCH_3)_2$ , einer farblosen und einer gelben, die im Unterschied von allen bisher bekannten Chromoisomeren beide sehr beständig sind und alle Eigenschaften echter Isomere aufweisen. Zweitens durch die genaue Unters. seiner Lsgg. Dieselben sind je nach der Natur der Medien farblos oder gelb, entsprechen also dem farblosen und gelben Methylester; sie sind optisch den Lsgg. des nur in der farblosen Form stabilen Äthylesters identisch und enthalten danach (vgl. LIEBIGS Ann. 384. 138) stets monomolekularen Ester, woraus folgt, daß auch die in den gelben Lsgg. enthaltenen gelben Ester nicht Polymere (geschweige denn nach NEF Polymorphe), sondern wahre Isomere der farblosen Ester sind. Ferner wird zufolge der genau

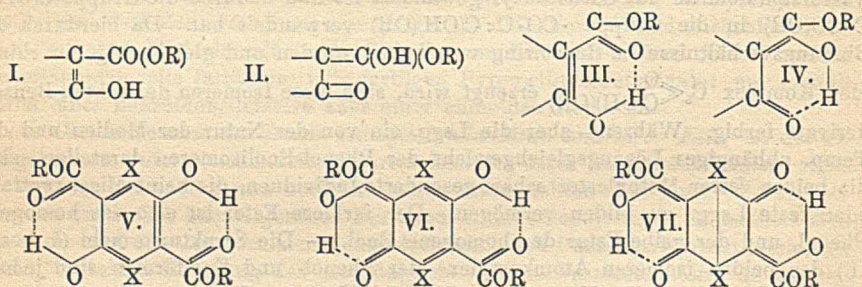


optischen Unters. die Farbe und vor allem auch die Gesamtabsorption dieser Lsgg. von freien Phenolderivaten mit beweglichen Wasserstoffatomen ganz ähnlich wie die der Lsgg. von Keto-Enolisomeren, z. B. von Acetessigestern, durch die Natur der Lösungsmittel sehr stark u. auch durch Temperaturverschiedenheit sehr merklich verändert, während in scharfem Gegensatz hierzu alle Derivate der Dioxytterephthalsäureester, in denen die Phenol-Wasserstoffatome durch unbewegliche organische Reste ersetzt sind, also die bereits bekannten Diacylderivate,  $C_6Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(COOR)_2$ , und die noch unbekanntes Dialkylderivate,  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ , in allen Medien und bei allen Temp. zwischen 0 und 90° optisch so gut wie konstant sind. Da also die Absorption der freien Phenole unter denselben Bedingungen, unter denen die der strukturell unveränderlichen Phenolderivate konstant bleibt, sehr stark verändert wird, so müssen diese optischen Veränderungen der Phenolcarbonsäureester auf einer chemischen Veränderung beruhen, und zwar auf einer intramolekularen Verschiebung dieser beweglichen Wasserstoffatome, da die optische Veränderlichkeit mit deren Ersatz durch unbewegliche Alkyle oder Acyle verschwindet. Ferner sind die farblosen Lsgg. der Dioxytterephthalsäureester (in wss. Methylalkohol) mit den Lsgg. der Dimethoxyester,  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ , optisch fast identisch; die in den farblosen Lsgg. enthaltenen farblosen Ester sind also die echten benzoiden Phenolformen von der obigen Formel I. Die farbigen, gelben Ester sind nun aber ebenfalls SS., also Hydroxylderivate und nicht ketonartige Chinonhydroderivate; dies folgt daraus, daß sie gleich den ersteren Salze zu bilden vermögen; denn den zwei chromoisomeren Phenolestern entsprechen die im vorhergehenden Referat beschriebenen zwei chromoisomeren Salzreihen. Dieser Bedingung kann aber nur die obige Formel II. genügen, in der das bewegliche saure Phenolwasserstoffatom an das Carbäthoxyl gewandert ist und dadurch die Gruppe  $C(OH) : C \cdot CO(OR)$  in die Gruppe  $\cdot CO : C(OH)(OR)$  verwandelt hat. Da hierdurch die Bindungsverhältnisse im Benzolring verschoben werden und gleichzeitig ein chinoider Komplex  $C_6 \ll C(OH)(OR)$  erzeugt wird, sind diese Isomeren der echten Benzolderivate farbig. Während aber die Lsgg. ein von der Natur der Medien und der Temp. abhängiges Lösungsgleichgewicht der Phenol-Enolisomeren darstellen, sind die beiden festen Methylester scharf gesonderte Individuen, die keine Mischkristalle oder feste Lsgg. zu bilden vermögen. Der farblose Ester ist also das homogene Phenol, und der gelbe Ester das homogene Enol. — Die Strukturformeln (I. bezw. II.) der beiden isomeren Atomkomplexe der Phenol- und Enolformen sind jedoch zu den Nebenvalenz- oder Konjunktionsformeln III., bezw. IV. zu erweitern, in denen durch Restaffinität zwischen den ungesättigten Carbonylsauerstoffatomen und den abdissoziierbaren Wasserstoffatomen heterocyclische Ringe geschlossen und „konjugierte“ Phenol-, bezw. Enolderivate gebildet werden. Von den für diese Formeln sprechenden Gründen werden nur folgende angeführt: Erstens würden die beiden Isomeren nach ihren „benzoiden“ u. „chinoiden“ Strukturformeln sehr verschieden sein; sie sind aber einander auch optisch in ihren farblosen u. gelben Lsgg. sehr ähnlich und nur durch die Lage (Verschiebung), nicht aber durch die Form ihrer Absorptionskurven verschieden. Gemeinsam ist beiden derselbe Sechsering, u. verschieden nur die Lage der einfachen und doppelten, bezw. Nebenvalenzbindungen. Beide Formeln unterscheiden sich nur durch „Allodesmie“ und sind einander so ähnlich, wie es die beiden Isomeren optisch tatsächlich sind. Zweitens würden die Enolsäuren nach ihren einfachen Strukturformeln, die sonst nur in indifferenten Verbb. nachgewiesene, also nicht saure Gruppe:  $C(OH)_2$  enthalten. Dieser Widerspruch verschwindet ebenfalls in den obigen Nebenvalenzformeln, da in diesen je eins dieser Wasserstoffatome ebenso wie bei den isomeren Phenolcarbonsäuren durch Nebenvalenzbindung mit dem Carbonylsauerstoff sauer wird. Eine dritte



Tatsache, die für diese Nebenvalenzformeln spricht, ist der charakteristische optische Unterschied zwischen Hydroxyl- und Methoxylderivaten einerseits und den zugehörigen Acetylderivaten andererseits. — Die gelben Enolester sind also die ersten Repräsentanten der nach K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2867; C. 1912. II. 1870) im Methantricarbonsäureester in sehr kleiner Menge enthaltenen desmotropen Estergruppe  $C:C(OH)(OR)$ , u. die gelben Enolsäuren enthalten die nach O. ROTHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 845; C. 1914. I. 1569) bei der Racemisierung aktiver  $\alpha$ -Oxysäuren vorübergehend anzunehmende desmotrope Carboxylgruppe  $C:C(OH)_2$ . Diese „Oxyenole“ werden aber, wie auch alle einfachen Enole, z. B. das Enol des Acetessigesters, nur in Form der konjugierten Komplexe  $CO\cdot CR:C(OH)OR$ , bezw.  $CO\cdot CR:C(OH)_2$ , also nur als Sechsringe mit Nebenvalenz-

bindung existenzfähig sein. Berücksichtigt man endlich, daß die beiden desmotropen Gruppen in allen Dioxytterephthalsäurederivaten zweimal vorhanden u. in einen  $C_6$ -Ring eingefügt sind, so würden drei Isomere möglich sein: Benzoides Diphenole (V.), monochinoide Phenolenole (VI.), dichinoide Dienole (VII.). Die farblosen Formen sind wegen ihrer optischen Identität mit den Dimethoxyestern,  $C_6H_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ , sicher benzoid nach V., und die gelben Formen höchstwahrscheinlich einfache Chinoide von der Formel VI., und nicht dichinoide Dienole von der Formel VII., weil diesen letzteren eine unter ähnlichen Bedingungen bisher noch nicht sicher nachgewiesene para-Bindung zukommen würde. Doch wird die gelbe Reihe der Einfachheit wegen stets als die chinoide oder Enolreihe bezeichnet u. im Text bisweilen entsprechend durch die gekürzten Dienolformeln  $C_6X_2O_2[C(OH)(OR)]_2$  bezeichnet, da die Phenol-Enolformeln (VI.) bei ähnlicher Kürzung undeutlich werden würden.



Die isomeren *Dichlordioxyterephthalsäuredimethylester* veranschaulichen am deutlichsten die Eigenschaften der farblosen und der gelben Enolform, sowie deren wechselseitige Beziehungen; die beiden Formen sind hier annähernd gleich stabil, der gelbe Methyl ester ist beliebig lange haltbar. Der farblose Methyl ester kristallisiert ausschließlich aus einer sd., gesättigten äth. Lsg. beim raschen Abkühlen und beim Ausfällen der Methylalkohollsg. mit W.; dagegen erhält man den gelben Ester aus der Äthylalkohollsg. durch Ausfällen mit W. Aus denselben Medien scheiden sich bei langsamem Verdunsten ebenso wie aus den anderen üblichen Lösungsmitteln fast stets beide Formen nebeneinander ab. Sie bilden aber alsdann, wie auch unter den Bedingungen ihrer wechselseitigen Übergänge, stets scharf gesonderte Individuen, lassen sich also leicht mechanisch durch Auslesen voneinander trennen. Glatt entsteht der weiße Ester aus dem gelben durch Erhitzen; die Entfärbung setzt bei  $135^\circ$  rasch ein und verläuft bei  $140^\circ$  fast momentan, ohne daß die Substanz sich verflüssigt. Erst bei  $177^\circ$  schm. der farblose Ester, aber zu einer gelben Fl., aus dieser entsteht beim Abkühlen die gelbe Form, der gelbe Schmelzfluß erstarrt, wenn man ihn mit einer Spur der farblosen Form berührt hat, von



diesen Impfstellen aus zu dem farblosen Ester. Chemische Unterschiede zwischen dem farblosen und dem gelben Ester ließen sich bisher, wohl wegen ihres leichten wechselfeitigen Überganges, nicht feststellen: es entstand stets nur ein einziges (das unter den Reaktionsbedingungen stabile) Produkt, so z. B. durch Ammoniakgas nur das gelbe Ammoniumsalz. *Dichlordioxyterephthalsäureäthylester*, sowie beim *Dibromdioxyterephthalsäuremethyl- und -äthylester* sind in der farblosen Form viel stabiler als in der gelben. Dagegen verhalten sich die Methyl- u. Äthylester der Dibromverb. in allen Lsgg. optisch identisch. In allen Medien werden die beiden Formen auch bei den tiefsten Temp. sofort identisch; die Farbe der Lsgg. wechselt von Farblos bis tief Gelb. Die auch bei anderen Isomeriepaaren nachgewiesene Verschiebung der Lösungsgleichgewichte durch Lösungsmittel u. Temp. kann hier bei dem Gleichgewicht (farbloser Phenolester  $\rightleftharpoons$  gelber Enolester) direkt beobachtet werden, die Farbintensität nimmt auf Kosten des farblosen Phenolesters bei gleicher Verdünnung zu mit der folgenden Reihenfolge der Lösungsmittel:  $H_2O - CH_3OH - C_2H_5OH - C_6H_{11}OH - C_2H_5OC_2H_5 - CH_3CO_2H - CHCl_3, CCl_4, C_6H_6$ . Diese Reihenfolge entspricht nur mit Ausnahme von Ä. und Eg. der der Dielektrizitätskonstanten. Aus den Absorptionsspektren läßt sich folgern, daß die Lsg. in wss. Methylalkohol nur den farblosen Phenolester, andererseits die Lsg. in Chlf. fast nur den gelben Enolester enthält.

*Dichlordimethoxyterephthalsäureäthylester*,  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ , aus dem gelben Dikaliumsalz des Dichlordioxyesters durch mehrtägiges Kochen mit überschüssigem Methyljodid (eventuell in äth. oder methylalkoh. Verd.), besser aber durch Digerieren des Salzes mit Dimethylsulfat erhalten, bildet aus A. rein weiße Nadelchen vom F. 177°, ist in den meisten Medien leicht und mit stark blaugelber Fluorescenz, aber auch in Chlf. und Bzl. völlig farblos l. Der Dimethoxyester ist entsprechend der Unveränderlichkeit seiner chemischen Konstitution in allen Lsgg. optisch bis auf unwesentliche Abweichungen konstant und mit der Lsg. des Dioxyesters in wss. Methylalkohol optisch identisch. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die farblose Form des Dioxyesters dieselbe „benzoide“ Struktur besitzt wie der Dimethoxyester,  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(COOR)_2$ , also der wahre Phenolester  $C_6Cl_2(OH)_2(COOR)_2$  ist. Andererseits enthalten die intensiv gelben Lsgg. in Chlf., Tetrachlormethan und Bzl. fast nur die gelbe Form. Auch die optische Unters. des Temperatureffektes führt zu demselben Ergebnis. Die *Methylester der Dibrom- und Dijoddioxyterephthalsäure*, die analog den bereits bekannten Äthylestern dargestellt wurden, verhalten sich nicht wie der Dichlormethylester, sondern wie der Dichloräthylester; sie sind also bei gewöhnlicher Temp. ausschließlich als die farblosen Phenolderivate beständig und werden nur je nach der Natur der Lösungsmittel ähnlich dem Dichlormethylester mehr oder minder weitgehend zu den gelben Enolderivaten isomerisiert, die sich aber im festen Zustande nicht erhalten lassen. Der farblose *Dibrommethylester*,  $C_6Br_2(OH)_2(COOCH_3)_2$ , gibt bei 205° ohne Zers. eine gelbe Schmelze, die beim Erstarren aber rasch wieder farblos wird; der *Dijodester*,  $C_6J_2(OH)_2(COOCH_3)_2$ , zers. sich bei 188°. Wesentlich anders verhalten sich die halogenfreien gewöhnlichen *Dioxyterephthalsäureester*. Gleich dem Äthylester ist auch der Methylester in der farblosen Phenolform nur im Dampfzustand, bezw. beim unmittelbaren Übergang des Dampfes in den festen Zustand, also durch Sublimation, zu erhalten, verwandelt sich aber sehr leicht spontan in die gelbgrüne Enolform. Somit konnten die optischen Eigenschaften der echten Dioxyterephthalsäureester,  $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$ , nur aus denen des Dimethoxyderivates abgeleitet werden, in welchem der Phenoltypus strukturell fixiert ist. — *Dimethoxyterephthalsäureester*,  $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ , wird aus dem zinnoberroten Dikaliumsalz des Dioxyterephthalsäureesters mit Dimethylsulfat erhalten, F. 102°. Er ist viel leichter löslich als der gelbe  $\psi$ -Dioxyterephthalsäureester, auch ziemlich reichlich in h. W. Alle diese Lsgg.



sind ebenfalls farblos, aber von grünlichblauer Fluorescenz. Dagegen sind alle Lsgg. des freien sogenannten Dioxyterephthalsäureesters im Unterschiede von denen des Dimethoxyesters gelbgrün; sie absorbieren auch weit stärker, sind aber — auch im Unterschiede von denen des chlorierten Dioxyesters — in allen Medien unabhängig vom Lösungsmittel von gleichartig gelbgrüner Farbe. Somit ist auch in allen Medien praktisch fast nur der gelbe Enolester gelöst, sogar in Methylalkohol, obgleich letzterer beim chlorierten Dioxyester fast nur die farblose Phenolform herstellt. Auch durch Erhitzen wird die Farbe der Lsgg. des Dioxyterephthalsäureesters nicht merklich vertieft. Nach alledem liegt also das Lösungsgleichgewicht der beiden Isomeren unter allen Bedingungen praktisch so gut wie vollständig und unveränderlich auf Seite des chinoiden Enolesters.

*Dioxyterephthalsäure* und *Dichlordioxyterephthalsäure* existieren ebenfalls in je einer farblosen und einer gelben Form, die sich aber durch An- oder Abwesenheit von Krystallwasser unterscheiden, also streng genommen nicht isomer sind. Da jedoch entsprechend der folgenden Zusammenstellung: Farblos: Dioxyterephthalsäuredihydrat, Dichlordioxyterephthalsäure. Gelbgrün: Dioxyterephthalsäure, Dichlordioxyterephthalsäuredihydrat, das Krystallwasser bei der chlorfreien S. anscheinend hypsochrom (entfärbend), bei der chlorhaltigen Säure aber umgekehrt anscheinend bathochrom (farberzeugend) wirkt, so ist auch in diesem scheinbaren Widerspruch ein indirekter Nachweis von Chromoisomerie enthalten: Es liegen Isomere vor, die nur in ihren Stabilitätsverhältnissen durch das angelagerte W. entgegengesetzt beeinflußt werden. Wasserfrei ist also die Dioxyterephthalsäure eine Enolsäure oder Pseudosäure, und ihr Dichlorderivat die echte Phenolsäure; wasserhaltig ist umgekehrt die chlorfreie S. ein Phenol und die chlorierte S. ein Enol. In Lsgg. verhalten sich die beiden SS. hinsichtlich ihrer Isomerieverhältnisse sehr ähnlich wie ihre Ester. *Dichlordioxyterephthalsäure* bildet Lösungs-gleichgewichte, deren Lage von der Natur der Medien wie die der Ester abhängig ist. Die Lösungsmittel ordnen sich also nach Zunahme der Farbintensität der gelösten Säure wie folgt: Verd. Säuren-Wasser-Alkohole-Äther. Bemerkenswert ist, daß überhaupt nur das gelbgrüne Dihydrat mit Ä. eine gelbgrüne Lsg. ergibt, während die farblose, wasserfreie S. sich auch in wasserhaltigem Ä. kaum löst. — Die nicht chlorierte einfache *Dioxyterephthalsäure* bildet in allen Medien, in denen sie sich überhaupt löst, also auch in wss. Methylalkohol, der sonst die Existenz der farblosen Formen am meisten begünstigt, nur gelbe Lsgg. Im Unterschied zu den farblosen Lsgg. der Dimethoxyderivate absorbieren die sogen. Dioxyverb. weit stärker und in allen Medien fast identisch. Da alle diese Lsgg. ein „Gelb“ von fast gleicher Qualität u. Intensität enthalten, sind in ihnen auch chemisch fast nur die gelben Enolformen, und nicht Gleichgewichte zwischen Enol- u. Phenolformen enthalten, wie in den Lsgg. der Dichlorderivate. Dioxyterephthalsäure und ihre Ester sind also in allen Lsgg. praktisch „Pseudodioxyterephthalsäurederivate“.

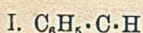
In einer zusammenfassenden Besprechung der erhaltenen Resultate erklärt der Vf., daß diese vorläufig noch völlig regellos erscheinenden Veränderungen der Stabilität der festen Chromoisomeren bei nur geringen Veränderungen der Konstitution eine bestimmte chemische Erklärung und Formulierung zurzeit noch ausschließen. Der Vf. wendet sich hier gegen die durch H. KAUFFMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 83; C. 1913. I. 2075) in Anwendung gebrachten Formeln mit Valenzersplitterung. — Als ein allgemein wichtiges Ergebnis der Arbeit darf der folgende Satz bezeichnet werden: Methoxyl u. Hydroxyl sind — auch bei ihrer Auffassung als Auxochrome in Verbindung mit Benzolresten und chromophoren Gruppen — optisch von (fast) gleicher Wirksamkeit, was wieder gegenüber H. KAUFFMANN betont wird. Wesentlich stärkere Farbe und Absorption einer Hydroxyverb. im



Vergleich mit der *Methoxyverb.* ist also nicht nach H. KAUFFMANN durch gesteigerte Valenzersplitterung, sondern stets durch konstitutive Änderung und meist durch Umlagerung zu erklären. — Schließlich verfehlt der Vf. gegenüber NEF, H. KAUFFMANN und H. PAULY den Wert seiner Umlagerungstheorie neben der Auxochromtheorie und der Theorie der Valenzelektronen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 797 bis 816. 8/5. [31/3.])

BLOCH.

**B. Stoermer, I.** Die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Stilbene und ihrer Carbonsäuren. Die Konfigurationsbestimmung des Stilbens u. Isostilbens ist bisher noch nicht einwandfrei erfolgt. Es erschien nun aussichtsvoll, die Konfiguration der Stilbene sicher festzustellen, wenn es gelang, die ihrer Carbonsäuren, der beiden  $\alpha$ -Phenylzimtsäuren zu ermitteln und diese dann durch Kohlensäureabspaltung in die beiden Stilbene zu verwandeln. Die Konfigurationsbest. der beiden SS. glückte in ähnlicher Weise wie bei den beiden Zimtsäuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3099; C. 1912. II. 2089) und ergab für die stabile  $\alpha$ -Phenylzimtsäure vom F. 172° die Formel I und für die labile  $\alpha$ -Phenyl-*allo*-zimtsäure vom



F. 137—138° die Formel II.



hochschm. S. (I) ergab bei der Kohlensäureabspaltung hauptsäch-

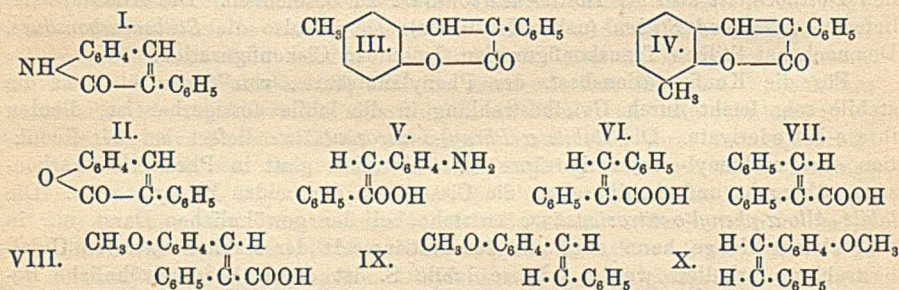
lich *Isostilben*, ist also als *Isostilbencarbonsäure* zu bezeichnen. Die *Allosäure* (II) lieferte vorwiegend *Stilben* (neben *Isostilben*); sie ist also die *Stilbencarbonsäure*. Demnach hat *Stilben* Transkonfiguration, *Isostilben* Ciskonfiguration.

Für die Konfigurationsbest. der Phenylzimtsäure, von denen übrigens die stabile sehr leicht durch Uviolbestrahlung in die labile umlagerbar ist, dienen ihre *o*-Nitroderivate. Die stabile  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäure liefert bei der Reduktion eine  $\alpha$ -Phenyl-*o*-aminozimtsäure, die diazotiert glatt in Phenanthrencarbonsäure übergeht und damit schon die Cisstellung der beiden Phenyle zeigt. Die labile *Allo*- $\alpha$ -phenyl-*o*-nitrozimtsäure entsteht bei der gewöhnlichen Darst. nur in sehr kleiner Menge kann aber aus den Natriumsalz der stabilen S. durch Uviolbestrahlung erhalten werden. Diese labile S. ist durch außergewöhnliche Beständigkeit ausgezeichnet. Alle bisher üblichen Verfahren zur Umlagerung in die stabile Form versagten. Erst bei 48 stdg. Belichtung mit der Quarzlampe in Bzl. unter Zusatz von etwas Jod entstand eine sehr geringe Menge der stabilen Form. Die aus Nitrosäure durch Reduktion entstehende *Allo*- $\alpha$ -phenyl-*o*-aminozimtsäure ist nur in Form von Salzen beständig. In freier Form geht sie sofort in Phenylcarbostyryl über. Das Ba-Salz läßt sich diazotieren und geht beim Verkothen glatt in  $\alpha$ -Phenylcumarin über. Diese Tatsachen beweisen die Cisstellung von Nitrophenyl u. Carboxyl in der labilen Nitrosäure. Die Überführung der *Allo*-*o*-aminosäure in *Allo*- $\alpha$ -phenylzimtsäure gelang durch einen bestimmten Kunstgriff. (LIEBIGS Ann. 409. 13—19. 7/5. [4/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**B. Stoermer und L. Prigge, II.** Über die stereoisomeren  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäuren und andere Stilbenderivate. Bei der Darst. der  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäure entsteht die *Allo*- $\alpha$ -phenyl-*o*-nitrozimtsäure nur in sehr geringer Menge. Ihre Gewinnung gelingt leicht durch Uviolbestrahlung des Na-Salzes der stabilen Modifikation in wss. Lsg. Die *Allosäure* wird im Gegensatz zu der stabilen S. nicht durch Essigsäure gefällt. Hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 146—147°. Bzl. löst bei 18° 0,47%. Außerordentlich beständig. Lagert sich erst bei 48-stdg. Belichtung mit einer Quarzlampe in sehr geringer Menge in die stabile S. um. — *Amid* der  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäure,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$ . Blaßgelbe Nadelchen aus Toluol, F. 173 bis 174°. — *Anilid* der  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäure,  $C_{21}H_{16}O_3N_2$ . Citronengelbe Nadeln aus A., F. 136°. — *Amid* der *Allo*- $\alpha$ -phenyl-*o*-nitrozimtsäure,  $C_{15}H_{12}O_2N$ . Citronen-



gelbe Kryställchen aus Chlf. und PAe., F. 166—167°. — *Anilid der allo- $\alpha$ -Phenyl-o-nitrozimtsäure*,  $C_{21}H_{16}O_6N_2$ . Gelblichweißes Krystallpulver aus A., F. 148—149°. —  *$\alpha$ -Phenyl-o-aminozimtsäure*. Aus der stabilen  $\alpha$ -Phenyl-o-nitrozimtsäure durch Reduktion. Liefert bei der Uviolbestrahlung in Bzl. *Phenylcarbostyryl* (I.), das weiter unten beschrieben wird. Die Aminosäure liefert durch Diazotierung und Reduktion stets nur Phenanthrencarbonsäure neben kleinen Mengen des unten beschriebenen  $\alpha$ -Phenylcumarins (II.). [Die von MAYER und BALLE (LIEBIGS ANN. 403. 178; C. 1914. I. 1507) als *Verb.  $C_{17}H_{14}O_2$*  beschriebene Substanz, die beim Erhitzen von 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure entsteht, hat in Wirklichkeit die Zus.  $C_{16}H_{12}O_2$  u. ist 3-Phenyl-6-methylcumarin von der Formel III. Dasselbe entsteht auch aus Homosalicylaldehyd und Benzylecyanid in A. bei Ggw. von KOH durch Verseifung des zunächst gebildeten Nitrils. Ebenso ist die an gleicher Stelle beschriebene *Verb.  $C_{16}H_{14}O_2$* , die beim Erhitzen von 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure entsteht, offenbar das analoge 3-Phenyl-8-methylcumarin,  $C_{16}H_{14}O_2$ , von der Formel IV.] Die einfache Phenanthrencarbonsäure liefert beim Erhitzen kein Phenylcumarin. Die Allo- $\alpha$ -phenyl-o-nitrozimtsäure liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak *Allo- $\alpha$ -phenyl-o-aminozimtsäure* (V.). Diese ist nur in Form von Salzen beständig. In freiem Zustande geht sie sofort in *Phenylcarbostyryl*,  $C_{15}H_{11}ON$  (I.), über. Weiße Nadelchen aus Bzl. u. Chlf., F. 227°. Das



Ba-Salz der Alloaminosäure liefert beim Diazotieren und Verkothen  $\alpha$ -Phenylcumarin (II.). Weiße Nadelchen aus A., F. 139—140°. Die Alloaminosäure liefert beim Eintropfen der diazotierten Lsg. in eine h. Lsg. von Natriumhypophosphit bei Ggw. von Naturkupfer *Allo- $\alpha$ -phenylzimtsäure* (VI.). Krystalle aus Chlf. und PAe., F. 136°. Die stabile  $\alpha$ -Phenylzimtsäure vom F. 172° hat also die Konfiguration VII.

*p-Methoxystilbencarbonsäure*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$  (VIII.). Aus Anisaldehyd u. Phenyllessigsäure bei Ggw. von Piperidin bei 160—170°. Weiße Nadeln aus A., F. 189°. Bzl. löst bei 15° 0,175%. — *Amid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Porzellanartige Blättchen aus A. oder Bzl. + PAe., F. 131,5—132,5°. — *Allo-p-methoxystilbencarbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Aus dem Na-Salz der stabilen *p*-Methoxystilbencarbonsäure in wss. Lsg. durch Uviolbestrahlung. Weiße Krystallaggregate aus Bzl., F. 123°. Bzl. löst bei 15° 1,945%. Sehr beständig. Lagert sich in Bzl. bei Ggw. von Jod durch Bestrahlung mit der Quarzlampe in die stabile S. um. — *Anilinsalz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Krystalle aus anilinhaltigem Bzl. + PAe., F. 116°. Dissoziiert sehr leicht. — *Amid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Weiße Nadeln aus Chlf. und PAe., F. 168—169°. — *p-Methoxystilben* (IX.). Aus *p*-Methoxystilbencarbonsäure durch Dest. bei gewöhnlichem Druck. Weiße Blättchen, F. 135—136°. PAe. vom Kp. 30—50° löst bei 18° 0,356%. Lagert sich in Bzl.-Lsg. bei Uviolbestrahlung ziemlich rasch um in *Allo-p-methoxystilben*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$  (X.), Öl. Bei gewöhnlicher Temp. mit PAe. mischbar. Lagert sich bei der Dest. unter 15 mm Druck vollständig in die stabile Form um.



Kp.<sub>1,5</sub> 143—145° unter teilweiser Umlagerung in die stabile Form. Riecht süßlich. *o*-Nitrostilben. Aus *o*-Nitrostilben-*p*-diazoniumsulfat durch Erhitzen mit Amylalkohol und Kupferpulver. Krystalle aus Bzl., A., Lg. oder Aceton, F. 72—73°. PAe. vom Kp. 30—50° löst bei 18° 1,128%. Liefert in Bzl.-Lsg. durch Uviolbestrahlung *Allo-o-nitrostilben*. Intensiv citronengelbe Kryställchen aus PAe., F. ca. 42°. PAe. vom Kp. 30—50° löst bei 18° 2,22%. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür u. Eg.-HCl das schon bekannte stabile *o*-Aminostilben. (LIEBIGS Ann. 409. 20—35. 7/5. [4/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**B. Stoermer und G. Voht, III. Über stereoisomere  $\alpha$ -substituierte Zimtsäuren.**  
 *$\alpha$ -Phenylzimtsäure (Isostilbencarbonsäure)*, F. 172°, 100 g PAe. lösen bei 15° 0,023 g. *Amid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Weiße Nadelchen aus verd. Aceton, F. 127°. — *Anilid*, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON. Krystalle aus A., F. 141°. Das Na-Salz der  $\alpha$ -Phenylzimtsäure liefert in wss. Lsg. durch Bestrahlung mit der Uviolampe oder schneller mit der Quarzlampe das Salz der *Allo- $\alpha$ -phenylzimtsäure (Stilbencarbonsäure)*. Diese S. wird im Gegensatz zur stabilen Form beim Ansäuern mit Essigsäure kaum gefällt. Weiße, verfilzte Blättchen aus Eg., F. 137—138°. 100 g PAe. lösen bei 15° 0,053 g. — *Amid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Krystalle aus Chlf. und Lg., F. 167—168°. — *Anilid*, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON. Krystalle aus Chlf. und PAe., F. 179°. Die Allosäure lagert sich in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von Jod bei Belichtung mit der Quarzlampe wieder in die stabile S. um. Auch durch Erhitzen lassen sich beide SS. wechselseitig ineinanderumlagern, doch lagert sich die stabile S. schwieriger um als die Allosäure. Die stabile  $\alpha$ -Phenylzimtsäure liefert beim Erhitzen mit Baryt überwiegend *Isostilben*. Kp.<sub>10</sub> 136—137° (F. i. D.). Die Allosäure liefert bei gleicher Behandlung hauptsächlich *Stilben*.

*$\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril*. F. 86°, Kp.<sub>33</sub> 228—230°, PAe. löst bei 19° 2,3%. Lagert sich in Bzl.-Lsg. bei der Uviolbestrahlung um in *Allo- $\alpha$ -phenylzimtsäurenitril*. Schwach süßlich riechendes Öl. Kp.<sub>23</sub> 213—214°. PAe. löst bei 19° 17,3%. Geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in das stabile Nitril über.

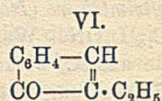
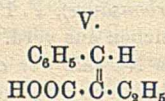
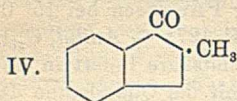
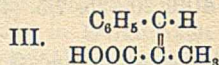
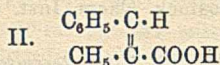
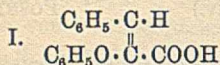
*$\alpha$ -Phenoxyzimtsäure*. F. 181°, PAe. löst bei 16° 0,03%. Hat wahrscheinlich die Konfiguration I. *Amid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Derbe Nadeln aus A., F. 172°. Die S. lagert sich in alkoh. Lsg. bei Belichtung mit der Quarzlampe um in *Allo- $\alpha$ -phenoxyzimtsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. Weiße Nadeln aus Lg., F. 73°, PAe. löst bei 16° 0,4%. — *Anilinsalz*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Krystalle aus Bzl. und PAe., F. 98—99°. — *Amid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Weiße Nadeln aus Lg., F. 107°.

*$\alpha$ -Phenoxy-*p*-methoxyzimtsäure*. Aus phenoxyessigsäurem Natrium und Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid bei 150°. Wird über den Äthylester gereinigt. F. 200°, PAe. löst bei 20° 0,007%. Gibt kein Anilinsalz. — *Äthylester*. Kp.<sub>18</sub> 220 bis 240°. Krystalle aus A., F. 63°. — *Amid*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Weiße Nadeln aus Chlf. und Lg., F. 194°. Die S. lagert sich als Na-Salz in wss. Lsg. bei Belichtung mit der Quarzlampe um in *Allo- $\alpha$ -phenoxy-*p*-methoxyzimtsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>. Wird über das Anilinsalz gereinigt. Weiße Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 120°. PAe. löst bei 20° 0,04%. — *Anilinsalz*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 113°. — *Amid*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 123—124°.

*$\alpha$ -Methylzimtsäure*. Der Methylester entsteht aus Propionester, Benzaldehyd und Natrium und wird durch alkoh. Natron verseift. Die beiden bisher bekannten Formen vom F. 82°, bezw. 74° sind nicht stereoisomer, sondern wahrscheinlich dimorph. Sie entsprechen beide der Formel II. Die Säure vom F. 82° geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Lg. oder PAe. in die Säure vom F. 74° über. Die umgekehrte Umwandlung gelingt durch Umkrystallisieren aus verd. A. Beim Erwärmen beider SS. entsteht eine Mischform vom F. 78—79°. Beide SS. zeigen fast die gleiche Löslichkeit in PAe. 2,27% bei 18,5° (F. 74°); 2,24% bei 20° (F. 82°). Der F. der niedriger schm. reinen S. liegt bei 76—77°. Beide Formen verhalten



sich chemisch völlig gleich. Sie geben kein Anilinsalz und sind in konz.  $H_2SO_4$  farblos l. — Na-Salz. Durchsichtige Nadeln aus A., die an der Luft verwittern, zwl. in A. — *Phenylhydrazinsalz*. Watteähnliche Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 64—65°. — *Amid*. Verfilzte Blättchen aus verd. A., F. 127°. — *o-Methylester*.  $Kp_{16}$  137—138,5°, F. 38—38,5°. Beide Formen der stabilen  $\alpha$ -Methylzimtsäure lagern sich in Bzl.-Lsg. beim Bestrahlen mit der Quarzlaugung um in *Allo- $\alpha$ -methylzimtsäure*,  $C_{10}H_{10}O_2$  (III.). Derbe, stark lichtbrechende, monokline Krystalle aus PAe., F. 91



bis 92°. PAe. löst bei 18° 0,76%. Die Mischform mit den beiden stabilen SS. schm. bei ca. 48—50°. Na-Salz. Feine Nadeln, sll. in A. Die Umlagerung in die stabile S. erfolgt bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. — *Anilinsalz*,  $C_{10}H_{10}O_2 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ . Watteähnliche Nadeln mit Bzl. + PAe., F. 74—74,5°. — *Methylester*. Farbloses Öl von sehr schwachem Geruch. Erstarrt auch beim Abkühlen nicht.  $Kp_{16}$  122°. — *Amid*. Feine Nadeln aus verd. A., F. 137—138°. Die Allo- $\alpha$ -methylzimtsäure löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit blauvioletter bis schwarzvioletter Farbe unter B. von  $\alpha$ -Methylindon,  $C_{10}H_8O$  (IV.). Tiefgelbe Krystalle aus A.,  $Kp_{16}$  119 bis 120°, F. 47—47,5°, sll. in organischen Lösungsmitteln. Riecht furchtbar stechend. Ziemlich unbeständig. Zerfließt beim Aufbewahren. Als Nebenprod. bei der Darst. entsteht zuweilen ein nicht näher untersuchter Körper (fast farblose Krystalle aus A., F. 173—174°). *Phenylhydrazon*. Dunkelgelbes Öl. — *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{11}ON_3$ . Tiefgelbe Nadelbüschel aus verd. A., F. 192—193°.

$\alpha$ -Äthylzimtsäure. F. 104°. Lagert sich in Bzl.-Lsg. bei Belichtung mit der Quarzlampe um in Allo- $\alpha$ -äthylzimtsäure (V.). Öl. — *Anilinsalz*,  $C_{11}H_{12}O_2 \cdot C_6H_5NH_2$ . Krystalle mit Bzl. + Lg., F. 81°. Geht beim Lösen in konz.  $H_2SO_4$  über in  $\alpha$ -Äthylindon (VI.). Gelbes Öl. Riecht furchtbar stechend. — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{13}ON_3$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 181°. (LIEBIGS Ann. 409. 36—58. 7/5. [4/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**E. Wedekind**, *Über die Oxydation des  $\delta$ -Oxysantonins zur Santononsäure*. (Studien in der Santoninreihe: 13. Mitteilung.) (12. Mitteilung siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2483; C. 1914. II. 1051.) Der Vf. hat das Verhalten des von WEDEKIND und KOCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1845; C. 1905. II. 48) beschriebenen Isoartemisins ( $\delta$ -Oxysantonin) gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Ozon untersucht. Während sich die üblichen Oxydationsmittel als ungeeignet erweisen, gibt die Einw. von Ozon eine Ketonsäure,  $C_{15}H_{20}O_7$ , neben einem nicht näher charakterisierten neutralen Prod. Die S., die als Santononsäure bezeichnet wird, ist identisch mit der von ANGELI und MARINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 248; C. 1907. I. 1333; vgl. BARGELLINI, GIALDINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 248; C. 1908. I. 1629) durch Oxydation von Santonin in alkal. Lsg. mittels  $KMnO_4$  erhaltenen Ketonsäure. Während die S. der genannten Autoren einen gelben, nicht krystallisierenden Sirup darstellt, hat der Vf. sie in krystallinischem Zustande erhalten. Sie gibt, wie bereits von ANGELI und MARINO angegeben, ein Bisphenylhydrazon und spaltet beim Erwärmen mit  $PbO_2$  u. Essigsäure  $CO_2$  unter B. einer Verb.  $C_{14}H_{20}O_5$  ab. — *Santononsäure*,  $C_{15}H_{20}O_7$ . Man behandelt Oxysantonin in Chlf. unter Kühlung mit Ozon, gießt auf Eis und läßt



über Nacht stehen. Krystalle aus Essigester + PAe.; Zersetzungspunkt 205°; ll. in w. A., weniger l. in Ä., unl. in PAe.; 1 Tl. löst sich in 100 Tln. W. bei Zimmer-temp. und in 40 Tln. sd. W.;  $[\alpha]_D^{20} = +24,03^\circ$  (0,1916 g Subst. in 25 ccm A.);  $[\alpha]_D = +24,49^\circ$  (0,1940 g Subst. in 25 ccm Chlf.). Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. leicht, FEHLINGSche Lsg. langsam. — *Hydrazon*. Aus der S. in Eg. mittels Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen. Schm. bei 98–100°, zers. sich bei weiterem Erhitzen, ll. in w. NaOH. Bei neueren Verss. zeigte das Hydrazon einen fast um 10° höheren Zersetzungspunkt, der in hohem Grade von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. Die Analyse zeigte, daß drei Phenylhydrazinreste in das Molekül eingetreten sind. Die B. dieses Körpers, vermutlich eines Hydrazids, scheint durch etwas erhöhte Temp. begünstigt zu werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 891–95. 29/5. [3/5.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**W. Madelung und M. Tencer**, *Über schwefelhaltige Derivate des Indols und Methylindols*. Die Vf. beabsichtigten, ein  $\beta$ -Mercaptoindol darzustellen. Verss. zur Synthese dieser Verb. durch Ringschluß mißlingen; dagegen ließen sich Schwefel und schwefelhaltige Reste in das Indol und Methylindol einführen; die erhaltenen Verbb. besaßen aber eine andere Zus. als die gewünschte. — Während aromatische Organomagnesiumverbb. mit Schwefel unter B. der entsprechenden Thiophenole reagieren, gibt das Indolmagnesiumbromid eine indifferente Verb., die sich aus zwei durch ein Atom Schwefel verbundenen Indolylresten zusammensetzt und als *Diindolylsulfid* bezeichnet wird. Methylindol liefert in entsprechender Weise  $\alpha, \alpha'$ -*Dimethyl-diindolylsulfid*. Die neuen Verbb. sind auffallend indifferent gegen chemische Reagenzien. Sie geben keine Additionsverbb. mit SS., nur konz. Schwefelsäure zeigt durch das Auftreten von Orangefärbung — im Falle der Schwefelverb. des Methylindols vorübergehende Blaufärbung — eine Einw. an. Weder salpetrige S., noch Essigsäureanhydrid bewirken eine Veränderung. Gegen Oxydationsmittel sind die Verbb. beständig; Sulfone lassen sich nicht darstellen. Beim Kochen mit alkoh. KOH tritt nur eine geringe Zers. ein. Beim Erhitzen über den F. zers. sich die Sulfide unter B. von Indol, bezw. Methylindol. — Läßt man auf die Indolmagnesiumbromidlg. schweflige S. einwirken, so erhält man das dem obigen Sulfid entsprechende *Sulfoxyd*, das sich durch Zinkstaub und Eg. glatt zu der ersteren Verb. reduzieren läßt. Auch die Einw. von Chlorschwefel, SCl<sub>2</sub>, auf Indolmagnesiumbromid führt zu dem Diindolylsulfid. Für die Konstitution der Schwefelverb. des Indols bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder werden die zwei Indolylreste durch das Schwefelatom am Stickstoff oder am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom miteinander verbunden. Die vergeblichen Verss., Iminogruppen nachzuweisen, sprechen wohl eher für erstere Auffassung.

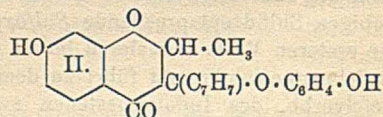
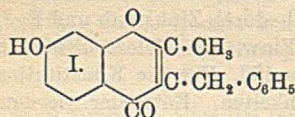
*Diindolylsulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Aus einer äth. Indolmagnesiumbromidlg. (erhalten aus äth. Äthylmagnesiumbromidlg. und Indol) mittels Schwefelpulver oder Chlorschwefel. Nadeln aus Xylol, F. 232°; ll. in Aceton, sonst wl. —  $\alpha, \alpha'$ -*Dimethyl-diindolylsulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Aus  $\alpha$ -Methylindolmagnesiumbromid in Ä. mittels Schwefel. Zeigt im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie die vorige Verb., F. 226°. — *Diindolylsulfoxyd*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. Aus Indolmagnesiumbromidlg. mittels äth. Schwefeldioxydsg. Krystalle aus verd. A., F. 157° (Zers.); seine Lsgg. zers. sich beim Kochen teilweise unter B. von Indol. Beim Erwärmen mit Eg. u. Zinkstaub auf dem Wasserbade entsteht Diindolylsulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 949–53. 29/5. [5/5.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**W. Madelung und M. Tencer**, *Über einige Reaktionen des Indols*. Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhält man p-Diaminophenylsulfid. Überträgt man die Rk. auf das Indol und erhitzt dieses mit Schwefel auf 180–190°, so ent-



steht eine schwefelfreie Verb.  $C_{14}H_{12}N_2$ . Nadeln aus Aceton, schm. beim langsamen Erhitzen bei  $319^\circ$  unter Zers., beim schnellen Erhitzen bei  $326^\circ$ ; ll. in Eg., A., weniger l. in Ä., Bzl., Xylol; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht. Bei der Einw. schwacher Oxydationsmittel, wie  $FeCl_3$ , verd. J- oder Br-Lsgg. entsteht ein grünes, schwer lösliches, nicht krystallisierendes Oxydationsprod. Die stark fluorescierenden Lsgg. der Verb.  $C_{14}H_{12}N_2$  färben sich an der Luft infolge Oxydation allmählich grünlich. Die Verb.  $C_{14}H_{12}N_2$  besitzt keine basischen Eigenschaften oder Neigung zur B. von additionellen Verbb.; auch läßt sie sich weder acetylieren, noch benzoylieren. Bei der Oxydation mit konz.  $HNO_3$  gibt sie Isatin, demnach ist in ihr noch der Indolkern enthalten. — Kondensiert man Indol mit Nitrobenzol in Ggw. von etwas alkoh. KOH (vgl. ANGELLI, MORELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 697; C. 1908. II. 605), so erhält man *Phenylcarbylamin* neben dem in sekundärer Rk. entstehenden Azobenzol. Diese Rk. dürfte in der Weise zu deuten sein, daß das zunächst zu erwartende Anil des Indolons,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C:N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N \\ \diagup CH \end{matrix}$ , entsteht, daß aber diese Verb. unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temp. in zwei gleiche Teile, nämlich Phenylcarbylamin, zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 953—55. 29/5. [5/5.] Freibur*g* i. B. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**Serge Jacobson und Brojendranath Ghosh, Synthesen von Benzo- $\gamma$ -pyronen und Flavonen.** Teil I. Die Cumarinsynthese von v. PECHMANN führt zu Benzo- $\gamma$ -pyronen, wenn die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe des Acetessigesters durch  $\alpha$ -Substituenten herabgesetzt wird. Methylacetessigester liefert nur Cumarin, Äthylacetessigester ein Gemisch und Benzylacetessigester nur Benzo- $\gamma$ -pyron. Die Konstitution der Prodd. folgt aus der Zers. mit Alkali, wobei Benzo- $\gamma$ -pyrone eine Oxysäure und ein neutrales Keton, Cumarine aber ein Oxyketon und eine Phenylpropionsäure oder eine Oxycumarsäure, die beide alkalilöslich sind, liefern. Der Einfluß des Kondensationsmittels (SIMONIS, REMMERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2229; C. 1914. II. 786) auf den Verlauf der Rk. ist geringer als der der Substitution.



**Experimentelles.** 7-Oxy-3-benzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{17}H_{14}O_3$  (I.), aus 3 g Resorcin und 5 g Benzylacetessigester in Ggw. von 20 ccm  $H_2SO_4$  (D. 1,85) beim Stehen über Nacht, gelbliche Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus verd. A., F.  $186^\circ$ , sublimiert bei  $120^\circ$ , die Lsg. in  $H_2SO_4$  fluoresciert intensiv blauviolett; wird aus der Lsg. in verd. NaOH durch  $CO_2$  gefällt (Trennung von Methylindencarbonsäure); bei 4-stünd. Kochen mit  $30\frac{0}{10}$ ig. KOH entstehen Benzylacetone u.  $\beta$ -Resorecylsäure. *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{16}O_4$ , durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellt, Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus A., F.  $168^\circ$ . *Benzoylderivat*,  $C_{24}H_{18}O_3$ , mittels Pyridin dargestellt, Nadeln mit  $1H_2O$ , F.  $150^\circ$ . *Methyläther*,  $C_{18}H_{16}O_3$ , mittels Methylsulfat und NaOH erhalten, weiße Nadeln aus Eg., F.  $119^\circ$ . *Äthyläther*,  $C_{19}H_{18}O_3$ , Nadeln aus A., F.  $145^\circ$ . *Thioderivat*,  $C_{17}H_{14}OS_2$ , aus 7-Oxy-3-benzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyron beim Schmelzen mit  $P_2S_5$ , ziegelrote Prismen aus Eg. + W., F.  $198^\circ$  (Zers.). — 7-Oxy-3-methoxybenzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{22}H_{20}O_5$  (II.) (vgl. FRIES, KLOSTERMANN, LIEBIGS Ann. 362. 1; C. 1908. II. 790), aus 3 g Resorcin u. 5 g Benzylacetessigester in Ggw. von 5 ccm  $H_2SO_4$ , gelbe Prismen aus verd. Eg., F.  $224^\circ$ ; beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetyl-



derivat des 7-Oxy-3-benzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyrons. — 3-Benzyl-2,7-dimethylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{19}H_{16}O_2$ , von FRIES und KLOSTERMANN als ein Cumarin (3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin) beschrieben, entsteht aus 3 g m-Kresol und 5 g Benzylacetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$ , weiße Nadeln aus A., F. 117°; beim Kochen mit 50%ig. KOH entsteht Benzylaceton. — Bei einem Vers., das 3-Äthyl-4,7-dimethylcumarin von FRIES und KLOSTERMANN aus m-Kresol und Äthylacetessigester zu erhalten, entstand Verb.  $C_{20}H_{22}O_2$ , F. 130°.

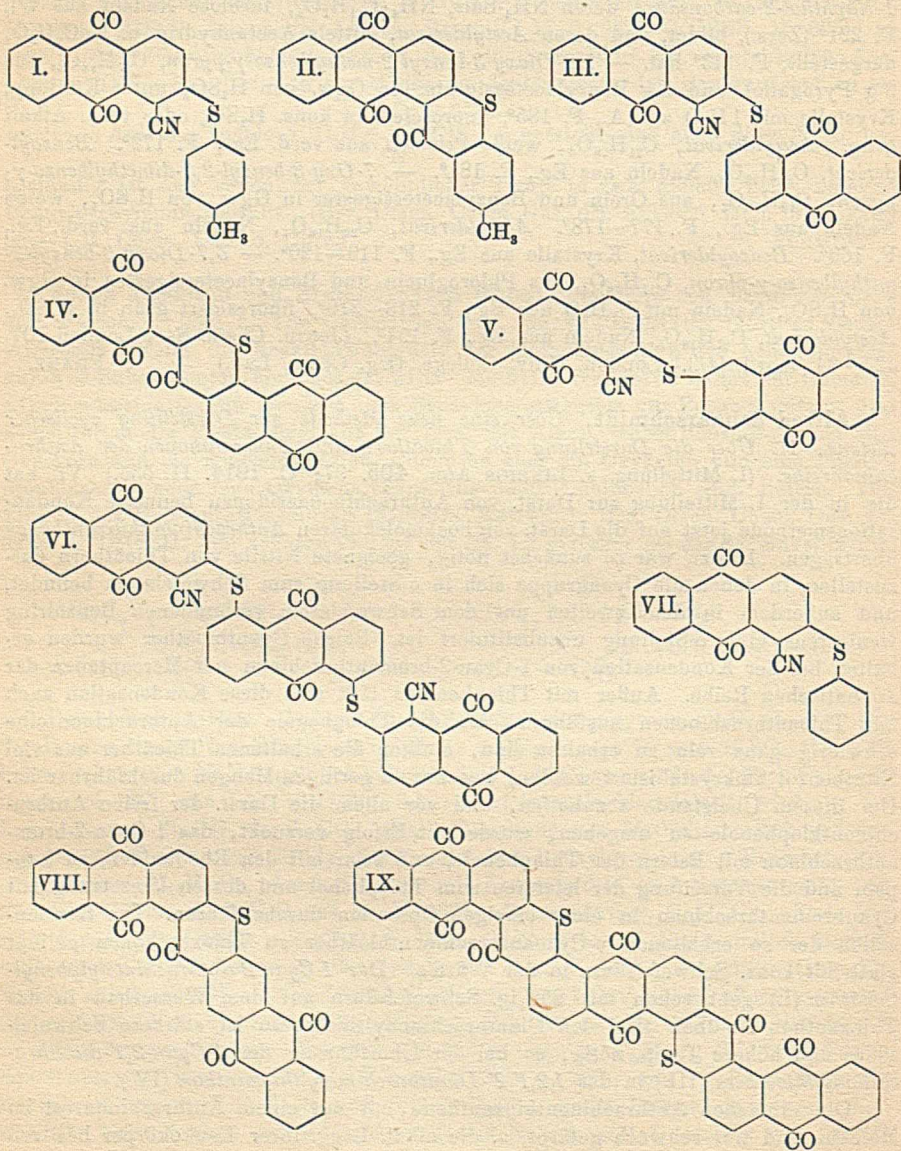
3-Benzyl-2-methyl-1,4- $\alpha$ -naphthapyron,  $C_{21}H_{16}O_2$ , aus 4 g  $\alpha$ -Naphthol und 6 g Benzylacetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$ , gelbe Nadeln aus A., F. 187°, unl. in k. Alkali; fluoresciert grün in  $H_2SO_4$ ; sd. 50%ig. KOH zers. zu Benzylaceton und 1-Naphthol-2-carbonsäure, deren  $NH_4$ -Salz,  $NH_4 \cdot C_{11}H_7O_3$ , farblose Nadeln aus W., F. 221° (Zers.), bildet, und deren Acetylderivat, mittels Acetanhydrid u.  $NaC_2H_3O_2$  dargestellt, F. 143° hat. — 7,8-Dioxy-3-benzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{17}H_{14}O_4$ , aus 3 g Pyrogallol und 5 g Benzylacetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$  unter Kühlung, Krystalle mit  $1H_2O$  aus A., F. 185°, fluoresciert in konz.  $H_2SO_4$  oder verd. Alkali grün. Acetylderivat,  $C_{21}H_{18}O_6$ , weiße Prismen aus verd. Eg., F. 172°. Benzoylderivat,  $C_{31}H_{22}O_6$ , Nadeln aus Eg., F. 184°. — 7-Oxy-3-benzyl-2,5-dimethylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{18}H_{16}O_3$ , aus Orcin und Benzylacetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$ , weiße Nadeln aus Eg., F. 177—178°. Acetylderivat,  $C_{20}H_{18}O_4$ , Nadeln aus verd. Eg., F. 169°. Benzoylderivat, Krystalle aus Eg., F. 119—120°. — 5,7-Dioxy-3-benzyl-2-methylbenzo- $\gamma$ -pyron,  $C_{17}H_{14}O_4$ , aus Phloroglucin und Benzylacetessigester in Ggw. von  $H_2SO_4$ , Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus Eg., F. 218—219°, fluoresciert grün in  $H_2SO_4$ . Acetylderivat,  $C_{21}H_{18}O_6$ , Nadeln aus Eg., F. 154°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 424—34. April. [4/3.] London. Univ. College. Org. Chem. Lab.) FRANZ.

Alfred Schaarschmidt, Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone. II. Über die Darstellung von Thioäthern und Thioxanthonen der Anthrachinonreihe. (I. Mitteilung s. LIEBIGS Ann. 405. 97; C. 1914. II. 535.) Vf. hat die in der I. Mitteilung zur Darst. von Anthrachinonacridonen benutzte Kondensationsmethode jetzt auf die Darst. von hochmolekularen Anthrachinonthioxanthonen übertragen. Hierzu war es zunächst nötig, geeignete Nitrile von Thioäthern darzustellen, in denen die Cyangruppe sich in o-Stellung zum Schwefelatom befindet, und außerdem in dem zweiten mit dem Schwefelatom verbundenen Benzolring wenigstens eine o-Stellung unsubstituiert ist. Solche Cyanthioäther wurden erhalten bei der Kondensation von 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Mercaptanen der aromatischen Reihe. Außer mit Thiophenolen läßt sich diese Kondensation auch mit Thioanthrachinonen ausführen. Da die Thiophenole der Anthrachinonreihe schwierig ganz rein zu erhalten sind, mußten die erhaltenen Thioäther aus viel Nitrobenzol umkrystallisiert werden, was nur in geringen Mengen durchführbar ist. Um diesem Übelstande abzuweichen, und vor allem die Darst. der freien Anthrachinonthiophenole zu umgehen, wurde mit Erfolg versucht, das 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit Estern der Thiophenole, und zwar mit den Rhodaniden, zu kuppeln und die Verseifung der letzteren zum Thiophenol und dessen Umsetzung mit Cyanbromanthrachinon in einer einzigen Operation durchzuführen. Die Kondensation der so erhaltenen o-Cyananthrachinonthioäther zu Thioxanthonen gelingt glatt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme. Der 1-Cyan-2-anthrachinonylphenylthioäther (I.) geht schon mit 95%ig. Schwefelsäure auf dem Wasserbad in das Thioxanthon II. über. Bei den Dianthrachinonylthioäthern ist stärkere Schwefelsäure und höhere Temp. nötig, so bei der Überführung des 1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylthioäthers (III.) in das 1,2,1',2'-Dianthrachinonylthioxanthon (IV.).

Die einfachen Anthrachinonthioxanthone mit nur einem Änthrachinonrest im Molekül sind nur schwach gefärbt, u. die alkal. Lsgg. ihrer Leukokörper besitzen



nur wenig Affinität zur Pflanzenfaser. Während bei den o-Cyanphenylaminoanthrachinonen bei dem Übergang in die Acridone (l. c.) eine beträchtliche Aufhellung der Eigenfarbe zu beobachten ist, scheint hier im analogen Falle eine, wenn auch schwache, Farbvertiefung aufzutreten. Die Leukokörper der Anthrachinonthioxanthe l. sich in wss. Alkali mit intensiv blauer bis blaugrüner Farbe. Diese Legg. erzeugen auf Baumwolle gleiche Färbungen, die beim Waschen u. Behandeln mit Natriumhypochlorit die Farbe des Thioxanthons annehmen. Bei den einfachen Anthrachinonthioxanthonen sind die erhaltenen Färbungen nur schwach. Ausgesprochenen Charakter von Küpenfarbstoffen zeigen erst die Anthrachinonthioxanthe mit 2, bezw. 3 Anthrachinonresten.





Experimenteller Teil. *1-Cyan-2-anthrachinonyl-p-tolythioäther*,  $C_{22}H_{19}O_2NS$  (I.). Aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon u. p-Thiokresol in sd. Amylalkohol bei Ggw. von Pottasche. Schwach gelbe Nadelbüschel aus Eg., F. 251°. Violetrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen gelbrot unter Thioxanthonbildung. Blaugrün l. in alkal. Natriumhydrosulfitslg. — *1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylthioäther*,  $C_{29}H_{15}O_4NS$  (III.). Aus Anthrachinon-1-thiophenol und 1-Cyan-2-bromanthrachinon bei Ggw. von Pottasche in sd. Amylalkohol oder Fenchosol. Bräunlichgelbes Pulver (mkr. Nadelchen) aus Nitrobenzol. Bei 310° noch nicht geschm. Die Küpe ist braunrot und färbt Baumwolle schwach gelb. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *1-Cyan-2,2'-dianthrachinonylthioäther*,  $C_{29}H_{15}O_4NS$  (V.). Aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und Anthrachinon-2-thiophenol bei Ggw. von Pottasche in sd. Amylalkohol. Hellgelbe Nadelchen aus Nitrobenzol. Bei 310° noch nicht geschm. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Die Küpe ist gelbbraun. — *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',5'-anthrachinondithioäther*,  $C_{44}H_{18}O_6N_2S_2$  (VI.). Aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und Anthrachinon-1,5-dithiophenol mit Pottasche in sd. Amylalkohol. Orangefelbes Pulver aus Nitrobenzol. Bei 310° noch nicht geschm. Die Küpe ist grün und färbt Baumwolle schwach gelb; unl. in k. konz.  $H_2SO_4$ . — *1-Cyan-2-anthrachinonylphenylthioäther*,  $C_{21}H_{11}O_2NS$  (VII.). Aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und Phenylrhodanid mit Pottasche in sd. Amylalkohol. Fahlgelbe Nadeln aus Eg., F. 207°. Die Küpe ist intensiv blaugrün, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  carminrot. Analog kann der vorher beschriebene *1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylthioäther* aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und Anthrachinon-1-rhodanid mit Pottasche in sd. Amylalkohol erhalten werden.

*Thioxanthon*,  $C_{22}H_{12}O_3S$  (II.). Aus 1-Cyan-2-anthrachinonyltolythioäther mit 95%ig.  $H_2SO_4$  bei 100°. Gelbe Plättchen aus Eg. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Die Küpe ist blauolivgrün. Gibt auf Baumwolle blaugüne, durch Oxydation an der Luft schwach gelbe Färbungen. — *Thioxanthon*,  $C_{39}H_{12}O_5S$  (IV.). Aus 1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylthioäther mit 96%ig.  $H_2SO_4$  bei 190°. Bräunlich orangefarbiges Pulver aus Nitrobenzol, F. über 310°. Die Küpe ist blaugrün, die Färbung auf Baumwolle ist intensiv blaugrün, nach der Oxydation orangegelb. — *Thioxanthon*,  $C_{39}H_{12}O_5S$  (VIII.). Analog aus 1-Cyan-2,2'-dianthrachinonylthioäther. Gelbes Pulver; swl. in sd. Nitrobenzol. Rot l. in  $H_2SO_4$ . Die Küpe ist olivgrün u. färbt Baumwolle olivgrün, nach der Oxydation gelb. — *Thioxanthon*,  $C_{44}H_{18}O_8S_2$  (IX.). Aus Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',5'-anthrachinondithioäther mit konz.  $H_2SO_4$  bei 200°; swl. in sd. Nitrobenzol. Die Küpe ist intensiv schwarzblau und färbt Baumwolle schwarzblau, nach der Oxydation orangerot. (LIEBIGS Ann. 409. 59–78. 7/5. [28/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

**A. Baskow**, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm des Systems Benzoesäure-Pyridin*. II. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1604; C. 1914. I. 134). 1. Zustandsdiagramm. F. des Pyridins — 38,2°. Zugabe von Benzoesäure zu Pyridin erniedrigt nur wenig den F. des Py. Der eutektische Punkt entspricht einem Gehalt von ca. 5 Mol-% Benzoesäure und einer Temp. von — 42,2°. Von hier aus steigt die Kurve und bildet ein Maximum bei 43,7°, entsprechend einer Verb. von 1 Mol. Pyridin + 1 Mol. Benzoesäure. Das System enthält noch einen eutektischen Punkt: 42,8° (55% Benzoesäure).

2. Leitfähigkeitsdiagramm. Die Leitfähigkeiten wurden nach KOHLRAUSCH bestimmt bei 0, 25, 50, 75, 100, 125 usw. bis 250°. Durch Zugabe von Benzoesäure zu Pyridin wird die Leitfähigkeit bedeutend erhöht. Bei Lsgg. mit 1 Mol-% Benzoesäure kann die Leitfähigkeit genau gemessen werden. Bei weiterem Zusatz von Benzoesäure nimmt die Leitfähigkeit zu, ähnlich wie im System Benzoesäure + Anilin und Toluidin. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist meistens positiv, d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit der Temp. zu. Das Leitfähigkeitsmaximum



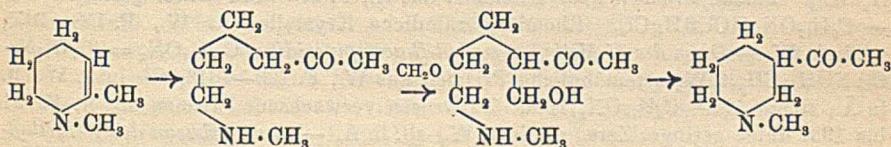
entspricht ca. 66 Mol.-% Benzoesäure, d. h. einem Gemisch von 1 Mol. Py und 2 Mol. Benzoesäure. — Spezifischer Widerstand: 66,66 Mol.-% Benzoesäure, bei  $100^{\circ}$  16,7 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $125^{\circ}$  16,6 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $150^{\circ}$  17,6 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $175^{\circ}$  19,0 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $200^{\circ}$  22,6 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $225^{\circ}$  57,3 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $110^{\circ}$  14,1 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $115^{\circ}$  16,4 Ohm  $\times 10^{-3}$ ; bei  $120^{\circ}$  16,3 Ohm  $\times 10^{-3}$ . Das Optimum der Leitfähigkeit liegt also bei  $110^{\circ}$ . Im Gebiet der besten elektrischen Leitfähigkeit, d. h. ober- und unterhalb der Konzentration 66 Mol.-% Benzoesäure ist der Temperaturkoeffizient negativ, d. h. die Leitfähigkeit nimmt ab mit steigender Temp. Das Maximum des negativen Temperaturkoeffizienten entspricht ebenfalls einem Gehalt von 66 Mol.-% Benzoesäure. Die gut leitenden Schmelzen von Pyridin mit Benzoesäure zeigen mit steigender Temp. eine Leitfähigkeitszunahme bis zu einem Maximum; von da ab nimmt die Leitfähigkeit bei steigender Temp. ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1699—1716. 15/12. 1914. St. Petersburg. Chem. Lab. des elektrotechn. Inst.) SCHÖNFELD.

**A. Lipp** und **E. Widmann**, *Zur Kenntnis einiger Tetrahydropyridine und ihres Verhaltens zu Aldehyden*. Nach früheren Unterss. sind  $\delta$ -Aminoketone nicht beständig, sondern spalten entweder für sich oder bei der Salzbildung W. ab und gehen in Tetrahydropyridine über. Ähnlich verhalten sich  $\gamma$ -Aminoketone, die dabei Pyrroline liefern. Die Neigung zur Wasserabspaltung ist eine verschiedene, je nachdem mit dem Stickstoff eine Alkyl- oder Arylgruppe verbunden ist, und zwar gehen die arylierten Aminoketone erst bei der Salzbildung in Pyrroline oder Tetrahydropyridine über, während bei den Aminoketonen mit Wasserstoff oder einem Alkyl am Stickstoff weder die freien Ketone, noch deren Salze erhalten werden können. Spätere Unterss. der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2471; C. 1905. II. 967) führten aber zu der Annahme, daß in der wss. Lsg. von *N*-Methyltetrahydropicolin das entsprechende freie Aminoketon vorhanden ist. Ebenso enthält die wss. Lsg. des 2-Methylpyrrolins  $\gamma$ -Aminopropylmethylketon. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich das *N*-Äthyltetrahydropicolin, sowie das  $\alpha,\beta$ -Dimethyltetrahydropyridin analog verhalten. Es handelt sich also wohl um ein allgemeines Verhalten des Tetrahydropicolins und seiner am Stickstoff alkylierten Homologen.

Von besonderer Bedeutung ist die Einw. von Formaldehyd und seinen Homologen auf am Stickstoff alkylierte Tetrahydropicoline. LIPP nahm früher (LIEBIGS Ann. 294. 135; C. 97. I. 386) an, daß der Aldehydrest mit der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe reagiere, u. der aus dem Reaktionsprod. durch Reduktion entstehende Körper mit LADENBURGS *N*-Methylpipercolinalkin identisch sei. Dies erwies sich aber als irrtümlich, u. LADENBURG (LIEBIGS Ann. 301. 117; C. 98. II. 715) erhielt bei dem reduktiven Abbau des Reaktionsprod.  $\beta$ -Äthylpyridin. Er nahm daraufhin an, daß der Eingriff des Formaldehyds in der  $\beta$ -Stellung des Tetrahydropicolinkernes erfolge, und erklärte die B. eines  $\beta$ -Äthylpiperidins aus der intermediären B. eines *N*-Methyl- $\alpha,\beta$ -äthylenpiperidins. Vf. hat nun in vorliegender Arbeit die Frage nach der Konstitution des Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropicolin von neuem geprüft. Es wurde bestätigt gefunden, daß das Kondensationsprod. selbst, wie LADENBURG annahm, ein  $\beta$ -Derivat des Pyridins oder Piperidins ist und schließlich *N*-Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin liefert, doch entsteht das Prod. in ganz anderer Weise, als LADENBURG angenommen hat. LIPP hatte schon früher (LIEBIGS Ann. 289. 205; C. 96. I. 369) beobachtet, daß beim Benzoylieren des Tetrahydropicolins nicht das erwartete Benzoylderivat dieser Base entsteht, sondern eine daraus durch Wasseraufnahme und Ringaufspaltung abgeleitete Verb., nämlich die Benzoylverb. des Aminobutylmethylketons. Ebenso erhält man, wenn man aus dem bromwasserstoffsäuren *N*-Phenyltetrahydropicolin die Base in Freiheit setzt, an ihrer Stelle *N*-Phenylaminobutylmethylketon. Kommt letzteres mit SS. zu-



sammen, so entstehen wieder Salze des N-Phenyltetrahydropicolins. Analog verhalten sich N-Phenyl- und N-p-Tolylaminopropylmethylketon, die bei der Salz- bildung Pyrroline liefern. Es lag nun der Gedanke nahe, daß das eigentümliche Verhalten des Tetrahydropicolins und der übrigen eben erwähnten Verbb. nicht, wie man früher annahm, durch den Einfluß der negativen Phenylgruppen, sondern durch die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bedingt ist, von denen das eine mit dem Stickstoff und gleichzeitig mit einem Alkylrest verbunden ist. Dadurch ist die Möglichkeit zur B. eines Ketons gegeben, ähnlich wie bei den Salzen des Cotarnins und Hydrastinins eine solche zur B. eines Aldehyds. Ohne Zweifel wird auch das Radikal, welches mit dem Stickstoff verbunden ist, auf das Verhalten der Base einen bestimmten Einfluß ausüben, aber es ist nicht allein maß- gebend. Während das N-Phenyltetrahydropicolin als solches überhaupt nicht erhalten werden konnte, sondern nur das entsprechende Aminoketon, lassen sich das Tetra- hydropicolin, seine am Stickstoff alkylierten Homologen und die entsprechenden Pyrrolinderivate leicht gewinnen. Dagegen konnten von diesen Verbb. die zu- gehörigen Aminoketone als solche nicht isoliert werden. Trotzdem muß aber an- genommen werden, daß diese Verbb. als Aminoketone in Lsg. vorhanden sind. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit für eine Reihe von Verbb. mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wenn nun eine wss. Lsg. von N-Methyltetrahydropicolin nicht diese Base als solche, sondern das entsprechende Keton enthält, so wird der Formaldehyd auf dieses einwirken. Es wird zunächst ein Wasserstoffatom des dem Carbonyl benachbarten Methylens durch Methylol ersetzt werden. Hierauf findet unter Wasserabspaltung B. eines Piperidinringes statt. Hierbei entsteht nicht wieder ein Tetrahydropyridin, sondern ein beständiges  $\beta$ -substituiertes Piperidin



Die vorliegende Arbeit behandelt die Verss., die beweisen, daß in den wss. Lsgg. von *N-Methyl-* und *N-Äthyltetrahydropicolin*, ferner von  $\alpha, \beta$ -*Dimethyltetrahydropyridin* Aminoketone erhalten sind. Für die Kondensationsprodd. der beiden ersten Basen mit Formaldehyd und Acetaldehyd wird dann erwiesen, daß Keto- verbb. vorliegen, die nach den bisherigen Ausführungen nur  $\beta$ -Acetopiperidinderi- vate sein können. Die für das Kondensationsprod. des Formaldehyds mit N-Methyl- tetrahydropicolin früher von LIPP (LIEBIGS Ann. 294. 135; C. 97. I. 386), sowie von LADENBURG (LIEBIGS Ann. 301. 117; C. 98. II. 715) aufgestellten Konstitutions- formeln sind daher zu berichtigen, ebenso die von LADENBURG (LIEBIGS Ann. 304. 54; C. 99. I. 358) den übrigen Kondensationsprodd. dieser Art zuerkanteten Kon- stitutionsformeln. Entsprechend sind auch die früheren Formeln der von diesen Kondensationsprodd. sich ableitenden Derivate zu ändern.

Experimenteller Teil. *N-Methyltetrahydropicolin*. Die wss. Lsg. dieser Base enthält *N-Methylaminobutylmethylketon*,  $\text{CH}_3\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Die wss. Lsg. liefert daher nach SCHOTTEN-BAUMANN die *Benzoylverb. des N-Methylaminobutylmethyl- ketons*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Ziemlich dickes, farbloses Öl, das bei  $-12^\circ$  nicht erstarrt. Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 140 bis  $150^\circ$  Benzoesäure und *N-Methyltetrahydropicolin*. Goldsalz,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$ . F. bei sehr langsamem Erhitzen  $140^\circ$ , bei ziemlich raschem  $178-180^\circ$ . — *Oxim der Benzoylverb. des N-Methylaminobutylmethylketons*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ . Gelbliches Öl. — *Oxim des N-Methylaminobutylmethylketons*,



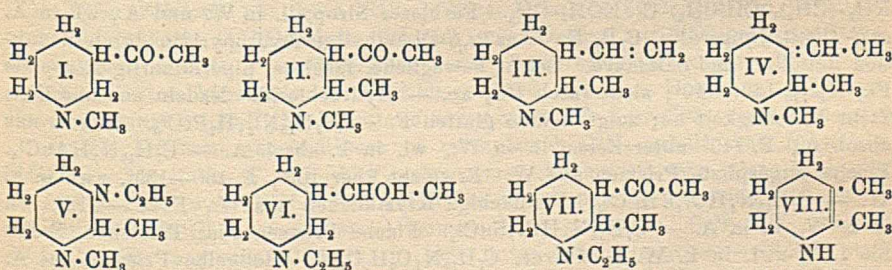
$C_7H_{16}ON_2 = CH_3NH \cdot (CH_2)_4 \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Täfelchen von rhombischem Querschnitt, F. 80—81°. — *Semicarbazon des N-Methylaminbutylmethylketons*,  $CH_3 \cdot NH \cdot (CH_2)_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Büschelig verwachsene Nadeln. Wurde nicht rein erhalten. — Hydrochlorid,  $C_8H_{18}ON_4, HCl$ . Warzige Krystallaggregate aus absol. A., F. 162°. N-Methyltetrahydrocicolin liefert mit Formaldehyd in wss. Lsg. schon bei 0° *N-Methyl-β-acetopiperidin* (I). Ist früher von LIPP als *N-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin* und von LADENBURG als *N-Methyl-α-pipecolein-β-alkin* beschrieben worden. — *Oxim des N-Methyl-β-acetopiperidins*,  $C_8H_{16}ON_2 = (C_6H_{12}N) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Prismen aus Ä., F. 118—120°. — Hydrochlorid. Zerfließliche, krystallinische M., F. 168°. — *Phenylhydrazon des N-Methylacetopiperidins*,  $(C_6H_{12}N) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . Öl. — Hydrochlorid,  $C_{14}H_{21}N_3, HCl$ . Körnige Kryställchen aus absol. A., F. 201—202°. — *Semicarbazon des N-Methyl-β-acetopiperidins*,  $C_9H_{18}ON_4 = (C_6H_{12}N) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zu Drusen verwachsene Blättchen aus absol. A., F. 182—183°. — Hydrochlorid,  $C_9H_{18}ON_4, HCl$ . Sechsstellige Prismen oder Täfelchen mit 3 Mol.  $H_2O$ , F. 184°. F. wasserfrei 200—202° unter Zers. Nimmt an der Luft wieder  $3H_2O$  auf. N-Methyl-β-acetopiperidin liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *N-Methyl-β-piperylmethylalkin*,  $(C_8H_9NCH_3) \cdot CHO \cdot CH_3$ , das früher als *N-Methylpipecolylalkin* beschrieben wurde. Kp.<sub>718</sub> 214,5—216,5°. —  $C_8H_{17}ON, HAuCl_4$ . Blättchen, F. 123—124°. —  $C_8H_{17}ON, HCl, 6HgCl_2$ . Prismen oder Körner aus W. Schm. bei 165° teilweise. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat u. Schwefelsäure wieder N-Methyl-β-acetopiperidin.

Mit Acetaldehyd liefert N-Methyltetrahydrocicolin *N-Methyl-α-methyl-β-acetopiperidin*,  $C_9H_{17}ON$  (II), das von LADENBURG irrtümlich als *N-Methyl-α-pipecoleyl-β-methylalkin* beschrieben worden ist. Kp.<sub>11</sub> 92—105°, Kp.<sub>709</sub> 206—211°. —  $(C_9H_{17}ON)_2, H_2PtCl_6$ . Flache Prismen oder Täfelchen aus A., F. 175—178° unter geringer Zers. —  $C_9H_{17}ON, HCl, 6HgCl_2$ . Rhomboederähnliche Krystalle aus W., F. 158—165°, wl. in k. W. — *Oxim des N-Methyl-α-methyl-β-acetopiperidins*,  $C_9H_{18}ON_2 = (C_7H_{14}N) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Wetzsteinähnliche Prismen aus W., F. 129—131°; zll. in k. W., ll. in Ä., sll. in A. —  $C_9H_{18}ON_2, HCl$ . Zu Drusen verwachsene Prismen aus A. F. 191 bis 193° unter geringer Zers., sll. in k. W., zll. in A. — *Semicarbazon des N-Methyl-α-methyl-β-acetopiperidins*,  $C_{10}H_{20}ON_4 = (C_7H_{14}N) \cdot C(N:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Tafelförmige Kryställchen aus Ä. F. 168—170° unter Zers. N-Methyl-α-methyl-β-acetopiperidin liefert bei der Reduktion mit Na und A. oder mit Natriumamalgam *N-Methyl-α-methyl-β-piperylmethylalkin*,  $C_9H_{19}ON = (C_7H_{14}N) \cdot CHO \cdot CH_3$ , das von LADENBURG als *N-Methyl-α-pipecolyl-β-methylalkin* angesehen worden ist. Farblose, glycerinähnliche Fl., Kp.<sub>716</sub> 224—226°. —  $(C_9H_{19}ON)_2, H_2PtCl_6$ . Polyedrische Kryställchen, F. 200° unter Zers., swl. in absol. A., ll. in W. —  $C_9H_{19}ON, HAuCl_4$ . Warzige Krystallaggregate. Erweicht über 133°; F. 148°, zll. in k. W. —  $C_9H_{19}ON, HCl, 6HgCl_2$ . Rechtwinklige Prismen aus W. F. 170—172°, zwl. in k. W. — *N-α-Dimethyl-β-vinylpiperidin*,  $C_9H_{17}N$  (III. oder IV.). Ist die von LADENBURG als *N-Methyl-α,β-propylenpiperidin* beschriebene Verb. Aus N-Methyl-α-methyl-β-piperylmethylalkin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure. Coninähnlich riechende Fl., Kp.<sub>718</sub> 179—184°. — Chloraurat, F. 90—93° unter Zers., swl. in k. W. —  $C_9H_{17}N, HCl, 6HgCl_2$ . Nadelbüschel aus W., F. 185—187°, wl. in k. W. Liefert mit Zinn u. Salzsäure *N-α-Dimethyl-β-äthylpiperidin*,  $C_9H_{19}N$  (V.). Ist von LADENBURG als *N-Methyl-β-isopropylpiperidin* angesehen worden. Kp.<sub>718</sub> 181—185°. — Chloroplatinat. Prismen oder Täfelchen von rhombischem Querschnitt, F. 154—155°.

*N-Äthyl-Δ<sup>2</sup>-tetrahydro-α-methylpyridin* (*N-Äthyl-α-pipecolein*),  $C_8H_9N$ , Kp.<sub>716</sub> 167 bis 170°. —  $(C_8H_{15}N)_2, H_2PtCl_6$ . Orangerote Prismen aus W. F. 201—203° unter Zers.; zwl. in k. W., swl. in h. A. — *Pikrat*,  $C_8H_{15}N, C_6H_5O_7N_3$ . Monokline Prismen aus W. oder A., F. 126°. Das N-Äthyltetrahydro-α-methylpyridin ist in W. als *N-Äthylaminobutylmethylketon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , vorhanden und liefert



daher mit Benzoylchlorid und Kalilauge *Benzoyl-N-äthylaminobutylmethylketon*,  $C_{15}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$ . Monokline Prismen aus Methylalkohol. F. 56–57°, ll. in A. und Ä, swl. in k. W., wl. in h. W. — *Oxim der Benzoylverb.*,  $C_{15}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$ . Sirup; swl. in W., ll. in A. und Ä. — *Oxim des N-Äthylaminobutylmethylketons*,  $C_8H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_4 \cdot NHC_2H_5$ . Tafeln von rhombischem Querschnitt aus A., F. 96 bis 97°; sll. in h. A., zll. in b. W. — *Semicarbazon des N-Äthylaminobutylmethylketons*,  $CH_3 \cdot C(OH) \cdot (CH_2)_4 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot NHC_2H_5$ . Weiße Blättchen, F. 90–94°. —  $C_9H_{20}ON_4 \cdot HCl$ . Farblose Prismen aus A., F. 166–168° unter Zers.; zll. in W., wl. in k. absol. A. N-Äthyltetrahydro- $\alpha$ -methylpyridin liefert mit Formaldehyd *N-Äthyl- $\alpha$ -piperidyl- $\beta$ -alkin* beschrieben worden. — Hydrochlorid. Strahlig krystallinisch. Zerfließlich. —  $(C_9H_{17}ON)_2, H_2PtCl_6$ . Prismatische Krystalle aus W. Erweicht bei 135°, F. 143–145°. —  $C_9H_{17}ON, HAuCl_4$ . Zugespitzte Prismen oder farnkrautähnliche Gebilde aus W., F. 116° unter geringer Zers.; erweicht bei 106°. — *Oxim des N-Äthyl- $\beta$ -acetopiperidins*,  $C_9H_{15}ON_2 = C_6H_9N(C_2H_5) \cdot C(OH) \cdot CH_3$ . Schief abgeschnittene Prismen aus Ä., F. 128–129°; zll. in W. und absol. A., zwl. in Ä. — *Semicarbazon des N-Äthyl- $\beta$ -acetopiperidins*,  $C_{10}H_{20}ON_4 = C_6H_9N(C_2H_5) \cdot C(OH) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle aus W., F. 160° unter schwacher Zers., ll. in A., zwl. in k. W., wl. in Ä. — *Phenylhydrason des N-Äthyl- $\beta$ -acetopiperidins*,  $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . Öl. —  $C_{15}H_{23}N_3 \cdot HCl$ . Gelbe Tafeln von rhombischem Querschnitt aus W., F. 217–218° unter Zers.; wl. in k. A., ll. in W. N-Äthyl- $\beta$ -acetopiperidin liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *N-Äthyl- $\beta$ -piperylmethylalkin*,  $C_9H_{19}ON$  (VI). Ist von LADENBURG als *N-Äthyl- $\alpha$ -piperidyl- $\beta$ -alkin* angesehen worden. Wasserbelle, ölige, schwach riechende Fl., Kp.<sub>721</sub> 221–223°. — Hydrochlorid. Sehr zerfließlich. —  $C_9H_{19}ON, HCl, 3HgCl_2$ . Täfelchen von rhombischem Querschnitt aus W., F. 121°; zwl. in k. W. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert es das N-Äthyl- $\beta$ -acetopiperidin zurück. Mit rauchender Salzsäure bei 180–190° liefert das N-Äthyl- $\beta$ -piperylmethylalkin *N-Äthyl- $\beta$ -vinylpiperidin*,  $C_9H_{17}N = C_6H_9N(C_2H_5) \cdot CH : CH_2$ , das von LADENBURG als *N-Äthyl- $\alpha$ , $\beta$ -äthylpiperidin* angesehen worden ist. Coniinähnlich riechende, dünne Fl., Kp.<sub>721</sub> 185–190°. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadelbüschel. —  $(C_9H_{17}N)_2, H_2PtCl_6$ . Prismen oder Täfelchen von rhombischem Querschnitt. F. 175–176° unter Zers., swl. in absol. A., wl. in k. W. —  $C_9H_{17}N, HCl, 3HgCl_2$ . Prismen aus W., beginnt bei 155° zu erweichen, F. unscharf, wl. in k. W. Liefert mit Zinn und Salzsäure *N, $\beta$ -Diäthylpiperidin*,  $C_9H_{19}N$ . Farblose, bewegliche, nach Piperidin riechende Fl., wl. in W., Kp.<sub>726</sub> 177–185°. —  $C_9H_{19}N, HCl$ . Prismen, F. 186–188°, ll. in W. u. A.



Mit Acetaldehyd liefert N-Äthyltetrahydro- $\alpha$ -methylpyridin *N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -acetopiperidin*,  $C_{10}H_{19}ON$  (VII). Von LADENBURG irrtümlich als *N-Äthyl- $\alpha$ -piperidyl- $\beta$ -methylalkin* beschrieben. Farblose, coniinähnlich riechende Fl., Kp.<sub>17</sub> 113 bis 120°, Kp.<sub>715</sub> 225–229°. —  $(C_{10}H_{19}ON)_2, H_2PtCl_6$ . Vierseitige, zugespitzte Prismen



aus W., F. 187° unter geringer Zers., unl. in absol. A., zll. in h. W. —  $C_{10}H_{19}ON$ ,  $HCl, 6HgCl_2$ . Weißes, krystallinisches Pulver aus W. Erweicht über 140°. Schm. gegen 200° teilweise unter schwacher Zers. — *Pikrat*,  $C_{10}H_{19}ON, C_6H_5O_7N_3$ . Prismen aus Wasser, F. 180—182°. — *Oxim des N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -acetopiperidins*,  $C_{10}H_{20}ON_2 = C_6H_{11}N(C_2H_5) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Ölige Fl., zwl. in k. W. und Ä. —  $(C_{10}H_{20}ON_2)_2, H_2PtCl_6$ . Gelbes Krystallpulver, F. 185° unter Zers.; swl. in absol. A.; wird vom W. zersetzt. — *Semicarbazon des N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -acetopiperidins*,  $C_{11}H_{22}ON_4 = C_6H_{11}N(C_2H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Blättrige oder tafelförmige Kryställchen aus Ä., F. 184—186°, wl. in Ä. und W., ll. in A. —  $C_{11}H_{22}ON_4, H_2PtCl_6$ . Sandiger Nd. Zers. sich von 150° ab. — *N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -piperylmethylalkin*,  $C_{10}H_{21}ON$ . Aus N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -acetopiperidin durch Reduktion mit Natriumamalgam. Farbloses, glycerinähnliches Öl, Kp.<sub>722</sub> 234—236°. — Hydrochlorid, sehr hygroskopisch. Platin- u. Quecksilbersalz, sowie das Pikrat konnten nicht krystallinisch erhalten werden. Liefert mit konz. Salzsäure bei 180—190° anscheinend *N-Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -vinylpiperidin*, das von LADENBURG als *N-Äthyl- $\alpha, \beta$ -propylenpiperidin* angesehen wurde. In Analogie mit dem Vorhergehenden ist die von LADENBURG als *N-Propyl- $\alpha$ -pipercolyl- $\beta$ -alkin* bezeichnete Verb. in Wirklichkeit *N-Propyl- $\beta$ -acetopiperidin*. Die als *N-Propyl- $\alpha$ -pipercolyl- $\beta$ -alkin* bezeichnete Base ist *N-Propyl- $\beta$ -piperylmethylalkin*.

*Phthalimidopropylmethylacetessigester*,  $C_{18}H_{21}O_5N$ . Aus Methylacetessigester,  $\gamma$ -Brompropylphthalimid und Natrium. Gelbliches Öl; wurde nicht rein dargestellt. —  *$\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridin* (VIII). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Salzsäure und durch darauffolgendes Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 185—190°. Leicht bewegliche, piperidinähnlich riechende Fl., Kp.<sub>719</sub> 154—162°. Wurde nicht ganz wasserfrei erhalten; ll. in W. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Sehr zerfließlich. — Chloroplatinat. Nadeln, F. 160° unter Zers. —  $C_7H_{13}N, HAuCl_4$ . Täfelchen oder federartige Gebilde aus W., F. 147° unter Zers., zwl. in k. W. Wird von h. W. zers. —  $C_7H_{13}N, HCl, 6HgCl_2$ . Körnige Kryställchen aus W., wl. in k. W. und A., F. 205—206° unter Zers. und Schwärzung. — *Pikrat*,  $C_7H_{13}N, C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe, verwachsene Nadelchen aus W. oder A., F. 155°.  *$\alpha, \beta$ -Dimethyltetrahydropyridin* ist in wss. Lsg. als *1-Amino-4-methylbutylmethylketon* vorhanden und liefert daher bei der Benzoylierung nach SCHOTEN-BAUMANN *1-Benzoyl-amino-4-methylbutylmethylketon*,  $C_{14}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO)NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . Fast farbloses, dickes Öl, das bei -15° nicht erstarrt; swl. in W., ll. in A. u. Ä. — *Oxim der Benzoylverb.*,  $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO)NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Prismen oder Täfelchen aus verd. Methylalkohol, F. 117—118°, swl. in W., wl. in Ä., zll. in A. — *Oxim des 1-Amino-4-methylbutylmethylketons*,  $C_7H_{16}ON_2 = NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ . Farbloser Sirup, ll. in W. und A., wl. in Ä.  *$\alpha, \beta$ -Dimethylpiperidin*,  $C_7H_{15}N$ . Aus  *$\alpha, \beta$ -Dimethyltetrahydropyridin* durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Leicht bewegliche, farblose, piperidinartig riechende Fl., Kp.<sub>720</sub> 138—140°; zieht rasch  $CO_2$  an. — Hydrochlorid. Nadeln aus absol. A. Zieht Feuchtigkeit an; zeigt keinen glatten F. —  $(C_7H_{15}N)_2, H_2PtCl_6$ . Nadeln aus absol. A., F. 145° unter Zers., ll. in W., wl. in k. absol. A. —  $C_7H_{15}N, HAuCl_4$ . Fläche, zugespitzte Prismen aus W. Erweicht über 105°, F. 130—135°, zwl. in k. W. —  $C_7H_{15}N, HCl, 6HgCl_2$ . Vielfächige Kryställchen aus W., F. 211—212°, wl. in k. W., ll. in A. —  $C_7H_{15}N, HCl, SnCl_2$ . Fläche Prismen oder Täfelchen, F. 115 bis 116°, zwl. in k. W. — *Pikrat*,  $C_7H_{15}N, C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Prismen aus A. oder W., F. 147—148°, zwl. in k. W., zll. in k. A. — *Benzoyl- $\alpha, \beta$ -dimethylpiperidin*,  $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5(CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Farbloses Öl, swl. in W., ll. in A. u. Ä. —  *$\alpha, \beta$ -Dimethylpyridin* ( *$\alpha, \beta$ -Lutidin*). Aus dem Hydrochlorid des  *$\alpha, \beta$ -Dimethyltetrahydropyridins* durch Destillation mit Zinkstaub. Farblose, leicht bewegliche, pyridinartig riechende Fl. Schwerer als W., zwl. in W.; wurde nicht rein dargestellt.



— Hydrochlorid. Stark hygroskopische Krystalle. —  $C_7H_9N, HAuCl_4$ . Federartige Aggregate aus W., F. 162—164°, wl. in k. W. —  $(C_7H_9N)_2, H_2PtCl_6$ . Sechseitige Prismen aus W., F. 195°, zwl. in k. W. —  $C_7H_9N, HCl, 5HgCl_2$ . Dreiseitige Prismen mit abgestumpften Kanten aus W., F. 191—193°, wl. in k. W. — *Pikrat*,  $C_7H_9N, C_6H_3O_7N_3$ . Prismen aus A., F. 183—184°, zwl. in k. W., zll. in k. A.  $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure.

Aus dem vorher erwähnten Phthalimidopropylmethylacetessigester entsteht beim Kochen mit Salzsäure als Nebenprod.  $\delta$ -Phthalimido- $\alpha$ -methylvaleriansäure,  $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ . Weiße Blättchen aus W., F. 106 bis 107°, ll. in A. und Ä., swl. in k., wl. in h. W. Wird von Bromwasserstoffsäure bei 190° in Phthalsäure u.  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -methylvaleriansäure gespalten. —  $Ca(C_{14}H_{14}O_4N)_2 + 5H_2O$ . Blättchen oder Täfelchen. —  $\beta$ -Methylpiperidon,  $C_8H_{11}ON$ . Entsteht als Nebenprod. aus Phthalimidopropylmethylacetessigester beim Kochen mit Salzsäure und darauffolgendes Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf höhere Temp. Täfelchen von rhombischem Querschnitt aus PAe., F. 55—56°. Kp.<sub>707</sub> 247—248°, sll. in W., A. und Ä. Als weiteres Nebenprod. bei der gleichen Rk. entsteht  $\alpha$ -Methylhomopiperidinsäure ( $\delta$ -Amino- $\alpha$ -methylvaleriansäure),  $C_8H_{15}O_2N$ . Entsteht auch aus  $\beta$ -Methylpiperidon beim Kochen mit Salzsäure. Blättchen von rhombischem Querschnitt aus A. F. 170—172° unter B. von  $\beta$ -Methylpiperidon. Zeigt keinen süßen Geschmack. (LIEBIGS Ann. 409. 79—147. 7/5. [12/2.] München. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über Chondroitinschwefelsäure*. IV. Mittlg. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 18. 123; C. 1914. II. 573.) Unterwirft man *Chondrosamin* mehrere Wochen lang der Einw. vom Bromwasser, so erfolgt Oxydation, u. man erhält eine Tetraoxyaminocapronsäure,  $C_6H_{13}O_8N$ , welche *Chondrosaminsäure* genannt werden soll: prismatische Nadeln aus W. oder 50%ig. A., die sich oberhalb 190°, ohne zu schm., dunkel färben;  $[\alpha]_D^{25,5} = -16,15^\circ$ , nach 48 Stdn. — 29,23° (0,1498 g in 2 ccm 2,5%ig. HCl). Durch Erhitzen mit HJ und P auf 100° wird Chondrosaminsäure zu einer *Monooxyaminocapronsäure*,  $C_6H_{11}O_8N$ , vom F. 222—223° reduziert, die mit der unter gleichen Bedingungen aus Glucosaminsäure resultierenden Substanz identisch zu sein scheint. — Behandelt man das Ca-Salz der *Chondrosinsäure*,  $Ca \cdot C_6H_8O_8 + 2H_2O$ , mit Oxalsäure, so erhält man keine freie Chondrosinsäure, sondern ein inneres Anhydrid dieser Verb., eine *Anhydrotetraoxyadipinsäure*,  $C_6H_8O_7$ : farblose Prismen aus Aceton, F. 179—181° unter Zers. und Gasentw., ll. in A., W., fast unl. in Ä.;  $[\alpha]_D^{25} = -16,56^\circ$  (0,2004 g in 3 ccm W.). Beim Erhitzen mit konz. HCl + konz. HBr auf 150° gibt die Verb. Dehydroschleimsäure,  $C_5H_4O_6$ ; beim Erhitzen mit  $CO_2$ -Gas auf 200° gibt sie Brenzschleimsäure,  $C_5H_4O_5$ . — Unterwirft man Chondrosaminsäure der Einw. von  $AgNO_2$  u. HCl u. behandelt das desamidierte Prod. mit konz.  $HNO_3$ , so erhält man *Epichondrosinsäure*,  $C_6H_8O_7$ : Krystalle aus Aceton, F. 201—202°, optisch inaktiv.

Durch Auflösen von d-Ribose in methylalkoh.  $NH_3$  erhält man *Ribosimin*,  $C_5H_{11}O_4N$ , Krystalle, F. 137—138° unter Zers. Unterwirft man diese Verb. der Einw. von konz. wss. HCN u. behandelt das Reaktionsprod. mit konz. HCl, so resultiert eine mit Chondrosaminsäure isomere *Hexosaminsäure*,  $C_6H_{13}O_8N$ , prismatische Nadeln aus wss.  $CH_3OH$ , F. 198° unter Zers.;  $[\alpha]_D^{25} = -22,26^\circ$ , nach 24 Stdn. — 9,4° (0,15 g in 2 ccm 2,5%ig. HCl). — Behandelt man Glucosaminsäure mit  $AgNO_3$  u. HCl u. oxydiert das desamidierte Prod. mit  $HNO_3$ , so erhält man *Episozuckersäure*,  $C_6H_8O_7 + H_2O$ , Platten aus Aceton, die das Krystallwasser im Vakuum bei 78° abgeben; F. der wasserfreien Substanz 160°;  $[\alpha]_D^{25} = +39,7^\circ$  (0,1637 g trockner Substanz in 2 ccm W.). — Pb-Salz,  $PbC_6H_8O_7 + 2H_2O$ , Platten,



swl. in W. — Saures K-Salz,  $K \cdot C_6H_6O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ , Krystalle aus h. W. (Journ. of Biol. Chem. 20. 433—44. März. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

**Federico Alzona**, *Über einige Verbindungen vom Typus der Chondroitinschwefelsäure*. Bei der Isolierung der Chondroitinschwefelsäure aus Nasenscheidewand, Darm, Magen, Prostata, Blase und Schilddrüse (vgl. Biochem. Ztschr. 66. 408—16; C. 1915. I. 438) wurde folgendes Verf. innegehalten. Das zerkleinerte Material wurde mit 2%ig. KOH 2 Tage digerieren gelassen, mit Essigsäure neutralisiert, mit Pikrinsäure gesättigt, leicht mit Essigsäure angesäuert, filtriert, der Rückstand ausgepreßt und das Filtrat ammoniakalisch gemacht. Nach Zugabe von etwa 0,5%  $CaCl_2$  bildet sich ein flockiger Nd.; dieser wird filtriert, das Filtrat neutralisiert und zur Sirupdicke konz. Nach Abtrennung der ausgeschiedenen kryst. Salze wird das Filtrat in die etwa doppelte Menge Eg. gegossen. Der flockige Nd. wird in wenig W. gel. und 2—3-mal aus Eg. umgefällt. Schließlich wird mit Alkali neutralisiert, konz. u. mit A. das K- oder Na-Salz gefällt. Spuren von Acetat werden durch Kochen mit A. entfernt. Das so erhaltene *chondroitinschwefelsaure Na* ist schneeweiß, frei von Nucleinsäure,  $[\alpha]_D^{20}$  0,9885%ige Lsg. im 1 dm-Rohr =  $-29,6^\circ$ . Die Zus. entspricht der Formel  $C_{14}H_{18}NO_{16}SN_2$ . (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 221—34. 1/3. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) GUGGENH.

## Physiologische Chemie.

**N. T. Deleano**, *Über die Hydrolyse der Eiweißsubstanzen unter dem Einfluß von Papain und Papayotin*. Studiert wurde die Hydrolyse der pulverisierten Samen von *Lupinus luteus*. Es ergab sich, daß unter dem Einfluß des Papains das *Conglutin* dieser Samen bis zu  $NH_3$  u. den Aminosäuren zerlegt wird, und zwar unabhängig von der angewandten Temp. Das koagulierte pflanzliche Eiweiß wird bedeutend schwerer angegriffen, als das nicht koagulierte; bei beiden Arten von Eiweiß sind die Spaltungsprodd. die gleichen. Das koagulierte oder getrocknete tierische Eiweiß wird dagegen vom Papain nicht angegriffen. Bei der Spaltung des Eiweißes der Lupinensamen durch Papain entsteht kein Arginin, ein Beweis dafür, daß der Reaktionsverlauf hier ein anderer ist, als bei der Autolyse oder Keimung. Mit der Zeit nimmt die Wirksamkeit des Papayotins rascher ab, als diejenige des Papains. (Ann. scient. Univ. Jassy 3. 252—59. Dez. [Okt.] 1914. Bukarest. Lab. f. Pflanzenphysiologie.) DÜSTERBEHN.

**W. Zaleski**, *Über die Alkoholoxydation durch die Samenpflanzen*. Stengelspitzen, bezw. Achsenteile etiolierter Keimpflanzen von *Vicia Faba* und *Lupinus albus*, Samen von *Medicago sativa* und von Weizen wurden in 0,5—1%ig. A. kultiviert oder zur Aufspeicherung von A. im Vakuum oder in  $H_2$  gehalten, dann nach Abspülen mit W. in Kolben bei Ggw. von KOH, verschlossen oder unter Durchlüftung, 22—24 Stdn. belassen. In allen Fällen wurde A. (27—72%) verbraucht. Die abgetöteten Objekte verbrauchten unter gleichen Bedingungen im Gegensatze zu früheren Beobachtungen des Vfs. (Biochem. Ztschr. 42. 39; C. 1912. II. 1131) keinen A. (Biochem. Ztschr. 69. 289—93. 30/4. 1915. [24/7. 1914.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Vittorio Scaffidi**, *Einfluß des Schüttelns, der ultravioletten Strahlen und der Röntgenstrahlen auf das Komplement und den hämolytischen Amboceptor*. Die schädliche Wrkg. des Schüttelns auf das komplementäre Vermögen des Serums wird bestätigt; dabei spielt die Temp. eine erhebliche Rolle. Eine Modifikation des



Amboceptors tritt dabei in keiner Weise ein, selbst bei 3 tägigem Schütteln bei 37°. Ultraviolette Bestrahlung inaktiviert das Komplement und auch den Amboceptor in gleicher Zeit, falls dieser in zehnmal größerer Verdünnung als jenes vorhanden ist. In beiden Fällen zeigt also das Komplement größere Empfindlichkeit. X-Strahlen waren unter den Versuchsbedingungen ohne Einfluß. Dieser Unterschied gegenüber ultravioletten Strahlen könnte von der geringeren Absorbierbarkeit durch Eiweiß abhängen. (Biochem. Ztschr. 69. 162—80. 30/4. 1915. [15/12. 1914] Neapel. Inst. für allgemeine Pathologie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

**Raffaele Paladino**, *Untersuchung über die Fettstoffe in der Leber der Selachier (Amyliobatis aquila)*. Den Selachiern fehlt eigentliches Fettgewebe, fett-speicherndes Organ ist die Leber. Aus diesem Organ der genannten Art wurde durch Extraktion mit Ä. das Fett gewonnen, dickflüssiges Öl von durchdringendem Geruch, D. 0,9245, F. 50°, E. 20°, Absorptionsstreifen im Rot bei C und im Gelb bei D. HEYDENREICHsche Rk.: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugt zunächst rötliche Färbung, dann, namentlich beim Schütteln, kräftig braunrote. BACHsche Rk.: HNO<sub>3</sub> erzeugt Gelbfärbung, beim Erwärmen auf Wasserbad gelborange. Rk. von HAUCHECORNE: Mit der Mischung von 3 Teilen HNO<sub>3</sub> von 40° Bé. und 1 Teil W. auf Wasserbad kräftige Rotfärbung. Säurezahl 10,2, VZ. 193,8, REICHERT-MEISSLsche Zahl 2,66, J-Zahl 104,8. Die Fettsäuren bestehen aus Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure. Neben Glycerin wurden P u. Fe nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. 69. 192—98. 30/4. 1915. [19/12. 1914.] Neapel. Chemisch-physiolog. Lab. der Kgl. Univ. und Zoologische Station.) SPIEGEL.

**A. Babeş u. A. A. Babeş**, *Brechungsindex der Nervenflüssigkeit bei Epilepsie. VII.* (VI. Mittlg. vgl. Bull. de l'Acad. Roum. 2. 156; C. 1915. I. 1131.) Die gefundenen Werte schwanken zwischen 1,33493 u. 1,33509, wobei der niedrige Wert nur in Ausnahmefällen vorkommt, während die Hauptsache in der Nähe des Höchstwertes liegt. Während des Anfalls und kurz darauf waren keine nennenswerten Unterschiede festzustellen. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 180—81. 13/1. [2/1.] 1914.) GRIMME.

**A. Babeş und A. A. Babeş**, *Beziehung zwischen dem Brechungsindex der Nervenflüssigkeit und ihrer chemischen Zusammensetzung. VIII.* (VII. Mittlg. vgl. das vorst. Ref.) 16 verschiedene Proben von Nervenflüssigkeit wurden in bezug auf Brechungsindex, Gehalt an Extraktivstoffen, Mineralsubstanzen, organische Substanz, Chloride und Albumine analysiert. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Werten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Mineralstoffe rufen nur in geringen Grenzen Schwankungen im Brechungsindex hervor, sondern diese sind vor allem durch die organischen Verbb. bedingt. Geht der Brechungsindex unter 1,33517 herab, so sind die organischen Verbb., vor allem die Albumine bedeutend erhöht. Solche Nervenflüssigkeiten sind als anormal anzusprechen. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 181—84. 13/1. [2/1.] 1914.) GRIMME.

**A. Babeş und A. A. Babeş**, *Brechungsindex der Nervenflüssigkeit bei Kindern. IX.* (VIII. Mittlg. vgl. vorst. Ref.) Der Brechungsindex der Nervenflüssigkeit bei Kindern ergab Werte zwischen 1,33478 u. 1,33501, ist also bedeutend kleiner als bei Erwachsenen. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 220—21. 13/5. [8/5.] 1914.) GRIMME.

**A. Babeş und A. A. Babeş**, *Über die Technik der Refraktrometrie der Nervenflüssigkeit. X.* (IX. Mittlg. vgl. das vorst. Ref.) Zur Best. des Brechungsindex genügen 5 Tropfen Nervenflüssigkeit, welche mit Ausnahme von hämorrhagischer Fl. nicht zentrifugiert zu werden braucht. Die Fl. können ohne Schaden, selbst bei



einem Gehalt von Leukocyten, unter den üblichen aseptischen Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt werden. Enthält die Fl. mehr als 2 Tropfen Blut in 5 ccm, so sind die erhaltenen Werte unbrauchbar, bei geringerem Blutgehalt kann der Fehler durch Zentrifugieren aufgehoben werden. Gallenpigmente sind ohne Einfluß auf den Ausfall der Best. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 321—25. 13/5. [8/5.] 1914. Bukarest. Chem. Lab. des bakteriol. Inst.) GRIMME.

Osw. Polimanti, *Über den Fettgehalt und die biologische Bedeutung desselben für die Fische und ihren Aufenthaltsort, sowie über den Fettgehalt je nach dem Alter der Fische.* Die früheren Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Lebensweise und Fettgehalt verschiedener Fischarten (Biochem. Ztschr. 56. 439; C. 1914. I. 44) wurden durch neue Unterss. bestätigt. Die Unterschiede treten auch bei derselben Art hervor, wenn sie in den einzelnen Altersstufen in verschiedenen Tiefen lebt, indem der oberflächlicheren Lebensweise größerer Fettgehalt entspricht. Leben die verschiedenaltrigen Tiere unter gleichen Verhältnissen, so bestehen teilweise keine merklichen Unterschiede (Blennius gattorugine Will.), teilweise allmähliche Zunahme des Fettgehalts mit dem Älterwerden (Torpedo ocellata). (Biochem. Ztschr. 69. 145—54. 30/4. 1915. [9/12. 1914.] Neapel. Physiologische Abteilung der Zoologischen Station.) SPIEGEL.

H. Boruttau, *Beiträge zur Frage: Wie wird pflanzliches Eiweiß der Nahrung im Tierkörper verwertet?* I. Mitteilung. Es soll untersucht werden, inwieweit die bei isolierter Verfütterung gering befundene biologische Verwertbarkeit pflanzlicher Eiweißkörper [vgl. THOMAS, Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1909. 219; C. 1909. II. 1359] durch Zusatz von Prodd. der Pflanze, die bei der natürlichen Ernährung des Pflanzenfressers stets mit in Betracht kommen, beeinflußt wird. Für Verss. am Fleischfresser wurde als Ersatz für die im Darne des Pflanzenfressers stattfindende physiologische Aufschließung weitgehende mechanische in der Kugelmühle nach FRIEDENTHAL benutzt. Es wird zunächst über Verss. an Hunden berichtet, bei denen die mangelhafte Ausnutzung von isoliertem Weizenweiß (Gliadin) u. einem Sojabohnenpräparat durch geringe Zusätze von Spinat- oder Haferstrohmehl erheblich gesteigert wurde. Es wird der Schluß gezogen, daß bei der natürlichen Ernährung mit Pflanzenmaterial für die in dessen Eiweiß fehlenden Bausteine Bestandteile der Randschichten und Cuticularbildungen ergänzend eintreten und in noch näher zu erforschender Weise die abfallfreie Synthese ermöglichen. (Biochem. Ztschr. 69. 225—44. 30/4. [5/2.]) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und Albert G. Hogan, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. VIII. Der Einfluß des Hydrazins auf die Verwertung der Dextrose.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 19. 119; C. 1915. I. 797). Normale Kaninchen sowohl wie Kaninchen, denen man subcutan Hydrazinsulfat injiziert hatte, erhielten subcutan Dextrose; alsdann wurde in Abständen von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. der Gehalt des Blutes an Zucker bestimmt. Die Verss. lehren, daß Hydrazinvergiftung die Ausnutzung subcutan verabreichter Dextrose beträchtlich verlangsamt. (Journ. of Biol. Chem. 20. 203—10. März. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Frank P. Underhill und Albert G. Hogan, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. IX. Der Einfluß von Hydrazin auf den Glyoxalasegehalt der Leber.* Leberextrakte von normalen Hunden und solche von Hunden, denen subcutan Hydrazinsulfat injiziert worden war, ließ man auf Phenylglyoxal einwirken. Ein Unterschied in dem Verhalten der beiden Arten von Leberextrakt wurde nicht



beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 20. 211—15. März. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

**G. G. Cosentino**, *Über die Toxizität der Harnsäure und der Thyminsäure beim Frosch*. Die Thyminsäure erwies sich am Frosch in kleinen (0,01 g), mittleren (0,02 g) und großen Dosen (0,04 g) giftiger als gleiche Gaben von Harnsäure. Vergiftungssymptome bei Zufuhr von Harnsäure: Gelbfärbung der Haut, verminderte Reaktionsfähigkeit. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 193—202. 1/3. Rom. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Giulio Nardelli**, *Beobachtungen über das Salz des Chinins und des Pyramidons mit der Camphersäure*. Die an Menschen und Tieren ausgeführten Verss. ergaben eine gute Verträglichkeit dieser Salze. Die Chininverb. wird — wahrscheinlich infolge einer etwas verzögerten Spaltung — etwas weniger rasch ausgeschieden als andere Chininsalze, Verschwinden der Talleiochink. nach dem 3. Tag bei Gesunden, nach dem 2. bei Fiebernden. Mit 0,5 g wird ein deutlicher antipyretischer Effekt erzielt, 2,0 g werden im Verlaufe von 24 Stdn. gut vertragen. Es tritt keine oder nur wenig vermehrte Schweißsekretion auf, Blutdruck u. Blutbild sind nicht verändert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 215—20. 1/3. Rom. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**J. C. Raeder**, *Über die Wirkung der intravenösen Infusion von Chlornatriumlösungen, Säuren und Alkalien auf den respiratorischen Stoffwechsel bei der Urethannarkose*. Die Urethannarkose ermöglicht, richtig ausgeführt, Kaninchen 2—3 Tage hintereinander zu Respirationsverss. zu benutzen. Der Stoffwechsel ist dabei sehr konstant, die Nierensekretion nicht geschädigt. Die Konstanz wird noch erhöht durch permanente Infusion von physiologischer NaCl-Lsg. Hierdurch wird die plötzliche Überfüllung des Gefäßsystems bei Infusion einer zu prüfenden Lsg., die Steigerung des Stoffwechsels bedingen kann, ausgeschaltet. Infusionen von NaCl in hypertonischer Lsg. bewirken Steigerung des respiratorischen Stoffwechsels; bei stärkerer Konzentration (4,5 u. 9%) sinkt er dann bald wieder. In der Regel ist die Harnsekretion vermehrt. Wenige Stunden nach Injektion ist alles NaCl ausgeschieden, nur bei starken Konzentrationen wird etwas zurückgehalten. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> steigert die O-Aufnahme, Säuren scheinen im ersten Augenblick das gleiche zu tun, dann sinkt aber der respiratorische Stoffwechsel bald. Konzentrationen wie 1/5-n. NaOH und 1/6-n. HCl sind zu intravenösen Injektionen nicht verwendbar, da sie starken Abfall des Stoffwechsels, Hämolyse u. Vergiftung mit tödlichem Ausgang bedingen. (Biochem. Ztschr. 69. 257—83. 30/4. [12/2.] Kopenhagen. Physiolog. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

**Giovanni Donzello**, *Hämatologische Studien an einigen Fällen von akuter Sublimatvergiftung*. Die hämatologische Unters. von 16 Fällen von Sublimatvergiftung ergab stets eine neutrophile Hypoleukocytose, deren Intensität nahezu proportional der resorbierten Giftmenge ist, jedoch keinen prognostischen Wert besitzt. Die roten Blutkörperchen, sowie der Hämoglobingehalt erleiden keine Veränderung. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 203—14. 1/3. Palermo. Bürgerhospital. Chem. und mkr.-klin. Lab.)

GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Erik Hägglund**, *Über die gärungshemmende Wirkung der Wasserstoffionen*. Bei früheren Unterss. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 21.



Heft 4) hatte Vf. festgestellt, daß im Gegensatz zu den niederen Gliedern der Fettsäurereihe Milchsäure die Gärung lediglich durch Wrkg. der H-Ionen hemmt. Jetzt wird durch quantitative Paralleluntersuchungen an einer Hefe R XII gezeigt, daß die Größe der Hemmung — berechnet als relative Gärungsgeschwindigkeit nach 2 Stdn. — der Konzentration der H-Ionen des Gärsubstrates bei verschiedenen Zusätzen von Milchsäure direkt proportional ist. Erhöhung der Temp. bewirkt von 35° an eine erhebliche Zunahme der Hemmung. (Biochem. Ztschr. 69. 181—91. 30/4. 1915. [16/12. 1914.]) SPIEGEL.

W. Zaleski und W. Schatalow, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißumwandlung in der Hefe. II. Über den Einfluß des Mediums auf den Eiweißabbau der Hefe.* Den Unterss. über den Einfluß der Aldehyde auf die Autolyse von Hefanol (Biochem. Ztschr. 55. 63; C. 1913. II. 1503) lassen Vf. solche über die Einw. anderer Substanzen folgen, in erster Linie von Abbauprod. des Zuckers und der Aminosäuren. Einwertige aliphatische Alkohole hemmen die Autolyse erst bei mehr als 4%, aromatische wirken stärker, Phenole, besonders Phloroglucin, noch stärker. Primäre Phosphate beschleunigen die Proteolyse, erhöhen aber nicht den Endgrad. Schwach saure Rk. begünstigt zwar im allgemeinen die Proteolyse, doch besteht kein nachweisbarer Zusammenhang zwischen ihr und der H-Ionenkonzentration. Vielmehr zeigen verschiedene Ss. besondere Wrkg. Ameisensäure und HCl wirken bis  $\frac{1}{60}$ -n. überhaupt nicht, darüber hinaus sogar nachteilig, andere bis zu gewissen Konzentrationen begünstigend (darunter Phosphor-, Oxal-, Milch-, Brenztrauben-, Essig- und Citronensäure), darüber hinaus aber auch schädlich; da im Laufe der Autolyse die Acidität vermehrt wird, vermindert sich mit ihrem Fortschreiten auch die günstige Wrkg. dieser SS. Alkalien wirken stets nachteilig, infolge Freiwerden von Alkali unter Vergärung der S. auch brenztraubensaures Na, nicht aber milch- und ameisensaures.

Was die Änderung der autolytischen Prodd. unter dem Einfluß verschiedener Zusätze anlangt, so konnte von Phosphaten keine Änderung der B. von  $\text{NH}_3$  festgestellt werden; durch Alloxan, Resorcin u. besonders KJ wird sie stark vermindert. Zwischen der Menge von  $\text{NH}_3$  und von organischen Basen war kein Zusammenhang festzustellen. Die vorübergehende Vermehrung der Albumosen u. Peptone wird durch Phosphate nur verzögert. Die in einzelnen Punkten entgegengesetzten Angaben von PALLADIN und IWANOW (Biochem. Ztschr. 42. 325; C. 1912. II. 1737) werden kritisiert. (Biochem. Ztschr. 69. 294—304. 30/4. 1915. [24/7. 1914.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Giovanni Ferri, *Pilzvergiftungen.* Sammelbericht über Vergiftungen mit den verschiedensten Giftpilzen, ihre physiologischen Wrkgg. und die besten Gegenmittel. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 54. 258—62. 15/5.) GRIMME.

Kapibram H. Vakil, *Chemische Untersuchung von Ghee.* (Vgl. KESAVA-ME-NON, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1428; C. 1911. I. 502.) 10 Proben ergaben:

		im Mittel
Refraktion bei 40° im Butterrefraktometer (8 Proben)	43,5 — 45,0	44,35
VZ. . . . .	218,0 — 232,2	226,9
REICHERT-MEISZLSche Zahl . . . . .	20,46 — 25,30	23,05
SZ. . . . .	1,49 — 3,63	2,14

(Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 320. 15/4. [5/3.])

RÜHLE.



**W. Seifert**, *Tätigkeitsbericht des chemischen Versuchs- und Hefereinzuchtlaboratoriums und des Institutskellers der K. K. höheren Lehranstalten für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg*. Bericht über die im Laufe des Jahres 1914 durchgeführten *Wein- und Mostanalysen*. Es werden ferner die Ergebnisse von Verss. mitgeteilt über *Konzentration von Most und Wein mittels Kälte*, über *Unterkühlung und Kühlung von Jungweinen zur Beschleunigung ihrer Reife usw.* Beim Ausfrieren von Most fiel ein starker Bodensatz (Weinstein) aus. Der durch Ausfrieren erhaltene konz. Wein war geschmacklich wenig verschieden von der ursprünglichen Probe. Das erhaltene Eiswasser besaß weinähnlichen Charakter. Durch die Unterkühlung von Jungweinen verändern die Weine ihren Charakter; der alternde Charakter der Unterkühlung war unverkennbar.

Die Menge der durch Gärung gebildeten flüchtigen S. nimmt mit steigendem anfänglichen Zuckergehalt schwach und regelmäßig zu; eine auffallende Mehrbildung von Essigsäure wurde nicht beobachtet. Verss. betreffend die Einw. verschiedener Weinheferassen auf Weinsäure während des Wachstums und der Gärung in Bierwürze ergaben, daß das Verschwinden größerer Mengen freier Weinsäure bei der Gärung und Lagerung der Weine, soweit nicht chemische Rkk. in Betracht kommen, weit eher auf Bakterientätigkeit, als auf die Lebenstätigkeit der Hefe zurückzuführen ist. Aus einem Vers. betreffend die Gewöhnung von Hefe an  $\text{SO}_2$  ergab sich, daß Hefe, welche in ungeschwefeltem Most aufgezüchtet worden war, sich resistenter gegen  $\text{SO}_2$  erwies, als Hefe, welche in Ggw. von  $\text{SO}_2$  gewachsen war. — Bestimmte Mengen Chloroform vermögen die Gärtätigkeit wohl aufzuheben, ohne jedoch die Vermehrung der Hefe vollständig zu hemmen; das Alter der Hefe spielt dabei eine wesentliche Rolle. Über die Gärung von Most unter Zusatz von Chlf. und Senföl vgl. im Original. — 1 ccm Chlf., bezw. 10 Tropfen Senföl 1 l Most zugesetzt, behinderten nicht die Entw. von *Penicillium* auf demselben; eine Verhinderung der *Penicillium* entw. war erst bei einem Zusatz von 5 ccm Chlf., bezw. 14 Tropfen Senföl pro Liter Most zu beobachten.

Über die Einw. von  $\text{SO}_2$  auf den Rotweinfarbstoff wird folgendes mitgeteilt: Infolge des Zusatzes von  $\text{SO}_2$  war ein Verblässen der Farbe zu bemerken. Unmittelbar nach dem Lüften trat kein Nachdunkeln der Proben ein; erst nach 14 Tagen war die ursprüngliche Farbenintensität wieder erreicht. Die Erscheinung dürfte auf die B. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückzuführen sein. Der Rotweinfarbstoff wird also durch  $\text{SO}_2$  nicht zerstört, sondern nur gebleicht. Im folgenden berichtet Vf. über Entfärbungsverss. mit Kohlen, über die Reinigung von leer gestandenen eingeschwefelten Gebinden usw. Es wird ferner der Weinalkoholmesser „Bernadot“ und der BOCHMANNsche Pasteurisierungsgapp. beschrieben. — Das *Peronosporabekämpfungsmittel* „Diasogen“ enthält 35% Schmierseife u. 6%  $\text{CH}_3\text{O}$ ; die mit dem Mittel angestellten Verss. ergaben ein negatives Resultat. Die „Kupfer-Schwefelpaste“ (der Firma HEIDER in Warnsdorf) hat folgende Zus.: Bei 105° flüchtige Bestandteile 68,49%;  $\text{CuS}$  22,10%;  $\text{CuSO}_4$  3,86%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  0,10%;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,16%;  $\text{Cl}$  0,38%; Krystallwasser 0,44%. (Die Verss. wurden ausgeführt unter Mitwrkg. von R. Haid, F. Koczirz, J. Kloss und F. Schneider.) (Sep. vom Vf. 56 Seiten.)

SCHÖNFELD.

**A. Fornet**, *Getreidemehlloses Gebäck*. Die meisten der ohne Getreidemehl hergestellten Gebäcke haben den Nachteil, daß sie zu schwer und nicht locker genug infolge des Mangels an Kleber ausfallen. Der Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung ist es gelungen, geeignete getreidemehllose Gebäcke herzustellen durch Zumischung von Stoffen, die dem Teig dem Kleber ähnliche physikalische Eigen-



schaften geben. Das Gebäck zeigt die gleiche Porosität wie Weizengebäck. (Chem.-Ztg. 39. 388. 22/5. Berlin.)  
JUNG.

## Medizinische Chemie.

**G. Marinesco**, *Wirkung von Injektionen mit Salvarsanserum „in vitro et in vivo“ auf die spinale und cerebrale Spinnwebenhaut bei Tabes und allgemeiner Paralyse.* Verss. ergaben, daß in vitro mit Salvarsan versetztes Serum bei weitem wirksamer ist als Serum von mit Salvarsan behandelten Individuen. (Bull. de l'Acad. Roum. 2. 242—49. 12/3. [6/2.] 1914.)  
GRIMME.

**V. Babeş**, *Mitteilungen über den Kampf gegen die Cholera.* Bericht über Maßnahmen gegen die Cholera im Balkankriege bei der bulgarischen Armee. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. de l'Acad. Roum. 3. 34 bis 47. 15/6. 1914. [14/11. 1913].)  
GRIMME.

**Martin Jacoby** und **Rudolf A. P. Rosenfeld**, *Über den Einfluß der Kalksalze auf den Phlorrhizindiabetes.* Nachdem durch verschiedene Unterss. festgestellt ist, daß Ca-Salze u. a. die Funktionen der Niere herabzudrücken vermögen, war beim Phlorrhizindiabetes des Hundes mit seiner abnormen Steigerung der Nierenfunktion ein besonders deutlicher Anschlag zu erwarten. In der Tat übten hohe Dosen von milchsäurem Ca einen jähen Einfluß: Zucker, N. und Aceton gehen im Harn auf geringe Werte oder 0 zurück, die Nierenschädigung, auch durch Auftreten von Eiweiß und Blut erkennbar, führt schnell zum Tode.  $\text{CaCl}_2$  wirkt ebenso. Mit Abnahme des Harnzuckers geht auch solche des Blutzuckers parallel. Der Quotient D:N sinkt bei der Ca-Behandlung erheblich. (Biochem. Ztschr. 69. 155 bis 161. 30/4. 1915. [13/12. 1914.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.)  
SPIEGEL.

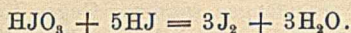
**Otto von Fürth**, *Über die Beziehungen der Milchsäure zum Kohlenhydratstoffwechsel. III. Über die Milchsäurebildung beim menschlichen Diabetes.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 64. 131. 156; C. 1914. II. 419.) Es wurde das Vermögen der B. von Milchsäure in diabetischen Organen (Muskel und Leber) nach dem Tode geprüft. Dabei darf die Best. der gebildeten Milchsäure nicht titrimetrisch, sie muß vielmehr nach dem Aldehydestillationsverfahren erfolgen, da erhebliche Mengen anderer Substanzen von saurer Rk. gebildet werden. Es ergab sich, daß die Zuckerüberschwemmung im diabetischen Organismus keinesfalls überreichliche B. von Milchsäure zur Folge hat, wie eine künstlich herbeigeführte Überschwemmung. Es kann also auch nicht das Wesen der diabetischen Stoffwechselstörung im Stehenbleiben des Zuckerabbaus bei der Milchsäurestufe liegen. Es scheint sogar eine Tendenz zu bestehen, das Vermögen zur B. von Milchsäure wenigstens in der Muskulatur herabzudrücken. Doch ist auch diese Tendenz nicht so ausgesprochen, daß man überhaupt der Milchsäurefrage eine besondere Bedeutung für das Diabetesproblem einräumen könnte. (Biochem. Ztschr. 69. 199—216. 30/4. [14/1.])  
SPIEGEL.

## Analytische Chemie.

**S. Judd Lewis**, *Anwendungen der Spektralanalyse in der analytischen und technischen Chemie.* Kurze zusammenfassende Besprechung der Anwendungsarten u. Verwendungsmöglichkeiten. (The Analyst 40. 188—89. Mai 1915. [2/12. 1914.])  
RÜHLE.



**A. Stutzer und W. Haupt**, *Die Bestimmung sehr geringer Mengen von freien Säuren oder alkalisch reagierenden Stoffen in Flüssigkeiten vegetabilischen und animalischen Ursprungs*. 25–250 ccm der Fl. werden von  $\text{CO}_2$  befreit u. bei 17–20° mit je 25 ccm einer Lsg. von 20 g KJ in 500 g W. und einer Lsg. von 5 g  $\text{KJO}_3$  in 500 g W. versetzt. Nach Zusatz von Stärkelsg. wird mit Thiosulfat titriert:



Gefärbte Fl. werden mit  $\text{CO}_2$ -freiem W. verd. Die Methode läßt sich auch bei alkalihaltigen Fl., z. B. bei Harn, anwenden. Zu einer bestimmten Menge Harn gibt man 25–50 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , erwärmt, um  $\text{CO}_2$  auszutreiben, und fügt nach Erkalten je 25 ccm der  $\text{KJO}_3$ - und KJ-Lsg. hinzu usw. Das Verf. ist geeignet, in vielen Fällen die „Tüpfelmethode“ zu ersetzen (z. B. bei der Best. der Alkalinität von Rübenmelasse etc.). (Biochem. Ztschr. 69. 305–8. 30/4. Inst. f. Agrikulturchemie, Univ. Königsberg.) SCHÖNFELD.

**Annibale Ferraro**, *Acidimetrische Titrationen mit Phenolphthalein*. Bei der Titration alkoh. Fl. wird durch Verdünnen mit der doppelten Menge W. der Farbenumschlag bedeutend verstärkt. (Boll. Chim. Farm. 54. 257–58. 15/5. [März.] Genua.) GRIMME.

**I. Traube**, *Bemerkungen zu der Mitteilung von R. Höber: Beitrag zur physikalischen Chemie der Vitalfärbung*. (Biochem. Ztschr. 67. 420; C. 1915. I. 704.) Vf. meint, daß die Oberflächenaktivität die Giftigkeit der Farbstoffe doch mitbedinge, und wendet sich besonders gegen die im Referat nicht wiedergegebenen Zweifel HÖBERS bezüglich der positiven Ladung von Trypanosomen. (Biochem. Ztschr. 69. 309–12. 30/4. [14/1.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

**A. Michaelis**, *Über die Bestimmung des Selen in organischen Verbindungen*. Die von MICHAELIS und RÖHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2827; C. 98. I. 123) ausgearbeitete Methode der Selenbestimmung in organischer Verb. ist wiederholt mit gutem Ergebnis angewendet worden. Ihre Zuverlässigkeit ist neuerdings von BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 507; C. 1915. I. 1138) gezeigt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 873–74. 29/5. [8/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Elfrieda C. V. Cornish und John Golding**, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Chloriden in Käse*. Um Verluste an Cl beim Veraschen zu vermeiden, gehen Vf. derart vor, daß sie etwa 1 g Käse in einem Kjeldahlkolben mit etwa 20 ccm starker, N-freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzen und die beim Erwärmen entweichende HCl in einer mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bekannten Gehalts beschickten Vorlage auffangen. Der Rückstand im Kolben dient weiter zur N-Best. Die vorgelegte Menge der  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. soll etwa 50% starke  $\text{HNO}_3$  enthalten, damit alle Salze mit Ausnahme des  $\text{AgCl}$  in Lsg. bleiben. Wenn alle HCl übergetrieben ist, wird vom  $\text{AgCl}$  abfiltriert und das überschüssige  $\text{AgNO}_3$  nach VOLHARD zurücktitriert. Der Unterschied zwischen diesem und dem ursprünglich vorgelegten  $\text{AgNO}_3$  gibt ein Maß für die Menge der HCl. Die Ausführung des Verf. wird genau erörtert u. der verwendete App. an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Die Genauigkeit des Verf. wird an einigen Beleganalysen dargetan. (The Analyst 40. 197–203. Mai. [31/3.]) RÜHLE.

**Julius Bekk**, *Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod nebeneinander. Eine Modifikation des Verfahrens von Baubigny*. Zur Ermittlung von Chlor und Brom empfiehlt es sich, den indirekten Weg einzuschlagen und Silberchlorid und -bromid



in Silberjodid überzuführen. Die durch Fällung mit Silbernitrat erhaltenen Silberhalogenide werden über Asbest oder Glaswolle filtriert und nach dem Trocknen und Wägen der Einw. einer Lsg. von 2 g Kaliumbichromat in 30 ccm konz.  $H_2SO_4$  (auf 0,3:0,4 g Silberhalogenid) 2 Stunden lang bei  $95^\circ$  ausgesetzt, wodurch alles Jod in nichtflüchtige Jodsäure, alles Chlor und Brom in Freiheit gesetzt wird, ohne daß diese Halogene aufgefangen werden. Gegen Ende der Einw. leitet man einen Luftstrom durch die Lsg., verd. mit W. auf 300—400 ccm, filtriert, reduziert die Jodsäure durch tropfenweises Zufügen einer konz. Lsg. von Natriumsulfit unter Umrühren. Das ausgefallene Jodsilber wird abfiltriert, mit h. verd.  $HNO_3$  nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat vom Jodsilber enthält alles Silber in Form von Sulfat, das vorher an Chlor und Brom gebunden war, und wird durch einige Krystalle von Jodkalium in Jodsilber übergeführt, das filtriert und gewogen wird. Die Genauigkeit der Methode scheint eine verhältnismäßig große zu sein. (Chem.-Ztg. 39. 405—6. 29/5.)

JUNG.

**Robert M. Chapin und Wilmer C. Powick**, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der anorganischen Phosphorsäure in gewissen Geweben und Nahrungsmitteln.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 20. 97; C. 1915. I. 1340.) Die Verwendung von Pikrinsäure zur Ausfällung organischer Substanzen ist schon von GREENWALD (Journ. of Biol. Chem. 14. 369; C. 1913. II. 162) beschrieben worden. (Journ. of Biol. Chem. 20. 461. März.)

HENLE.

**Arthur G. Levy**, *Die Bestimmung von Niobium in Gegenwart von Tantal und einige Reaktionen von Tantalverbindungen.* Vf. beschreibt zunächst ausführlich das Verfahren von OSBORNE (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [3] 30. 328) u. verweist kurz auf die Arbeiten von WARREN (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 24; C. 1907. I. 1153) und von METZGER und TAYLOR (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 383; C. 1909. II. 753). Das Verfahren des Vfs. gründet sich auf das Fluoridverfahren von OSBORNE (l. c.); die Reduktion geht nur bis zu dem hypothetischen Oxyd  $Nb_{10}O_{17}$  mit einem Permanganatäquivalent ( $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$ ) von 0,00834 g auf 1 ccm. Mit reinem  $Nb_2O_5$  wurde derart gearbeitet, daß gewogene Mengen davon (etwa 0,05 bis 0,17 g) in einer Pt-Schale von 25 ccm Inhalt in 3—5 ccm HF gel. und dann auf dem Wasserbade, zumeist aber auf einer h. Platte, bei einer unter dem Kp. liegenden Temp. fast bis zur Trockne verdampft wurden. Dann wurde der Rückstand in 40 ccm konz. HCl aufgenommen, 20 ccm W. hinzugefügt u. die Reduktion mit 10 g Zn durchgeführt. Sobald die Rk. nach etwa 10 Minuten nachließ, wurde auf einer h. Platte mäßig erwärmt; nach Verlauf von im ganzen 30 Minuten war das Zn im allgemeinen gel. Dann wurde verdünnt und die Oxydation mit etwa  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$  vorgenommen. Um den Endpunkt deutlich erkennen zu können, geschah das Verdünnen mit einem Gemisch von 270 ccm W., 10 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 20 ccm einer k. gesättigten Lsg. von Na-Phosphat. Reduktion und Oxydation wurden in einer H-Atmosphäre ausgeführt in einem konischen Kolben von 500 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde, dessen eine Öffnung zum Einleiten des H und dessen andere zum Entweichen des H bei der Reduktion und zur Einführung der Verdünnungsfl. und des  $KMnO_4$  bei der Oxydation diente. Der H wurde mit Cu-Sulfatlsg. gewaschen. Die Permanganatlsg. soll so schnell zufließen, daß die einzelnen Tropfen gerade noch erkennbar sind; sobald die ursprünglich dunkelbraune Lsg. fast farblos geworden ist, wird das Zulaufen der  $KMnO_4$ -Lsg. verlangsamt. Kurz vor dem Endpunkte der Titration wird die Lsg. völlig klar; die Rosafärbung bleibt wenigstens 2 Minuten bestehen. Aus 9 Bestst. ergab sich der Wert von 0,00834 g  $Nb_2O_5$  als äquivalent mit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$ .



Gemische von  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$  geben nach demselben Verf. nahezu ebenso gute Werte, wie reines  $Nb_2O_5$ , sofern das Verhältnis von  $Nb_2O_5$  zu  $Ta_2O_5$  nicht zu klein ist. Es ergab sich bei:

$Nb_2O_5$	$Ta_2O_5$	$\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$	$Nb_2O_5$	Fehler
angewandt		erforderlich	gefunden	
0,0946	0,0803	11,17	0,0932	-0,0014
0,1215	0,1272	14,48	0,1208	-0,0007
0,0442	0,1000	5,27	0,0440	-0,0002
0,1516	0,1766	18,19	0,1517	+0,0001
0,0314	0,1400	3,54	0,0295	-0,0019
0,0070	0,0750	0,39	0,0033	-0,0037.

An Hand weiterer Verss. werden verschiedene Fehlerquellen erörtert, und es wird gezeigt, daß Ggw. von Alkali, das bei Anwendung von KF beim Lösen der Oxyde mit HF in die Lsg. gelangt, die Ergebnisse nicht beeinflußt. Wegen aller weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Unter Bezugnahme auf seine frühere Arbeit (The Analyst 26. 64) zeigt Vf. noch durch einige Versuche, daß starke Verluste an Ta eintreten, wenn 1. Ta-Oxyd in HF gelöst und der beim Eindampfen zur Trockne erhaltene Rückstand geglüht wird; wenn 2. K-Ta-Fluorid mit einem Überschusse von KF auf Rotglut erhitzt, und wenn 3. ein Gemisch von Ta-Oxyd und  $NH_4F$  geglüht wird. Weiterhin gibt Vf. unter Hinweis auf die Arbeit von FOOTE und LANGLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 393; C. 1911. I. 1249) noch nicht veröffentlichte Ergebnisse von METZGER und LAMME (METZGER, Columbia University Dissertation 1909) über die D.D. von Gemischen von  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$ , bezogen auf sd. Chlf., wieder; diese Ergebnisse sind in %:

1. 0	10,20	20,06	30,10	40,05	50,02	59,98	69,94	79,95	89,80	100
2. 100	89,80	79,94	69,90	59,95	49,98	40,02	30,06	20,05	10,20	0
3. 3,265	3,316	3,484	3,686	3,908	4,074	4,925	5,227	5,530	5,843	6,201.

1. =  $Ta_2O_5$ . — 2. =  $Nb_2O_5$ . — 3. = D.

Nach LAMME kann bei Anwendung dieses Verf. der Best. der D. auf Mineralien nur eine Genauigkeit von etwa 5%, bezogen auf das Mineral, erreicht werden. Vf. bestätigt ferner die Beobachtung LAMMES, daß kristallisiertes  $KHSO_4$  die gemischten Oxyde u. einige Mineralien schneller als geschmolzenes Pyrosulfat zersetzt. Vf. empfiehlt, das Disulfat bei niederer Temp. unmittelbar vor dem Zusätze der Oxyde zu schmelzen. Pyrosulfat kann durch Zusatz von wenig konz.  $H_2SO_4$  reaktionsfähiger gemacht werden. (The Analyst 40. 204—18. Mai. [31/3.]

RÜHLE.

G. Cecil Jones, *Bestimmung von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol*. Vf. bespricht die Ausführung des Verf. von SIMMONDS (The Analyst 37. 16; C. 1912. I. 754) und gibt genaue Vorschriften dafür an. (The Analyst 40. 218—22. Mai.)

RÜHLE.

Walther Löb, *Die Anwendung der Naphthalinsulfocchloridmethode zur Erkennung der partiellen Hydrolyse des Fleischeiweißes*. Die Unterss. BERGELLS (Chem.-Ztg. 38. Repert. 188) wurden fortgesetzt. Die einfacheren Aminosäuren, die bereits in der Abkochung von frischem Fleisch in geringer Menge vorhanden sind, werden durch die mit den verschiedenen Prozeduren verbundenen hydrolytischen Spaltungen nicht in nennenswerter Weise vermehrt. In Zusammenhang mit diesem Befunde steht, daß nur eine Enteiweißung durch Kochen unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure angewandt werden kann, da die Spaltungsprodd.



zweifellos noch zu den hochmolekularen Polypeptiden zu rechnen sind, und eine Ausfällung der gesamten Kolloide diese mitfällt. Dadurch werden die Unterschiede in den Befunden bereits durch Enteiweißung mit Phosphorwolframsäure verdeckt, mehr aber noch bei Anwendung von kolloidaler Eisenoxydls., die alle höhermolekularen Spaltprodd. aus der Fl. entfernt. Die erhaltlichen Naphthalinsulfoverb., die gerade für den hydrolytischen Zustand als Charakteristika verwertbar sind, sind vorwiegend in Ä. unl. Die Arbeitsmethode, die sich als brauchbar bewährt hat, ist die folgende: Die aus frischem, autolysiertem Fleisch oder aus Fleischextrakt hergestellte Lsg. wird durch Aufkochen unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure enteiweißt und das Filtrat neutralisiert. Dann wird mit Naphthalinsulfochlorid behandelt, die alkalisch-wss. Schicht filtriert u. angesäuert. Der Nd. bleibt stehen, bis er eine filtrierbare Form angenommen hat. Dann wird filtriert und ausgewaschen. Darauf löst man den Nd. in wenig h. verd. NaOH und filtriert. Das Vol. des Filtrates wird auf ein bestimmtes Maß gebracht und ein aliquoter Teil nach KJELDAHL zur N-Best. verbrannt. Auf diese Weise wurden Bouillonarten aus frischem Rindfleisch, aus LIEBIGS Fleischextrakt, aus Extrakt, der von frischem Rindfleisch bereitet war, und aus Extrakt, der aus autolysiertem Rindfleisch bereitet war, untersucht und dabei auch die Methode von SÖRENSEN angewendet. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und zeigen, daß bei der *Enteiweißung* mit *Kochsalz* und *Essigsäure* der Stickstoffgehalt der alkalilöslichen Naphthalinsulfoverb. zur Entscheidung des Zustandes der *hydrolytischen Spaltung* benutzt werden kann. Die frische Bouillon liefert nur sehr niedrige Werte, die nach dem Einkochen nur wenig erhöht sind. Bei einer der Darst. der Bouillon vorausgehenden 24stündigen Autolyse des Fleisches ist aber der Wert auf nahezu das Dreifache gestiegen. Bei Bouillon aus LIEBIGSchem Fleischextrakt steigen die Werte auf das 4—6fache gegenüber den Werten für frische Bouillon. (Chem.-Ztg. 39. 369—70. 15/5.) JUNG.

Reuben L. Hill, *Die Verwendung von kolloidem Eisen bei der Bestimmung von Lactose in der Milch*. Man verd. 10 g Milch mit W. auf ca. 25 ccm, versetzt mit ca. 3 ccm einer 10%ig. Lsg. von kolloidem Fe [dialysiertes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ], wodurch die Proteine der Milch vollständig niedergeschlagen werden, filtriert in einen 100 ccm-Kolben, füllt auf 100 ccm auf und bestimmt den Lactosegehalt der Lsg. nach der Methode von BENEDICT. (Journ. of Biol. Chem. 20. 175—77. März. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Philip Schidrowitz, *Neue Fortschritte in der Analyse und Verwertung von Kautschuk und Kautschukwaren*. Zusammenfassende Besprechung neuerer Arbeiten über die chemische Analyse u. über physikalische u. mechanische Proben. (The Analyst 40. 223—33. Mai.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

Percy F. Frankland, *Die chemische Industrie Deutschlands*. Es wird die Gesamtheit der chemischen Industrien Deutschlands zusammenfassend besprochen unter besonderer Berücksichtigung der Art u. Menge u. des Wertes der hergestellten Erzeugnisse. Zum Schlusse werden die aus den Darlegungen zu ziehenden Schlußfolgerungen erörtert, die nach dem Vf. allein einen vollen Erfolg der englischen Bestrebungen verbürgen können, eine Kohleteerindustrie in England ins Leben zu rufen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 307—16. 15/4. [4/3.]) RÜHLE.

Bernhard C. Hesse, *Der Anteil des Chemikers an der industriellen Entwicklung der Vereinigten Staaten*. Im Anschluß an eine Reihe von Vorträgen amerikanischer



Chemiker bei der fünfzigsten Jahresversammlung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, die vom 31. März bis 3. April 1915 in New Orleans stattfand, bespricht Vf. den Inhalt dieser verschiedenen Vorträge und schließt daran eine ausführliche Betrachtung über die Wrkg. des Krieges auf die Lage der chemischen Industrie in den verschiedenen Ländern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 293 bis 302. April.) PFLÜCKE.

K. Reusch, *Die Industrie der Mineralsäuren*. Bericht über das Jahr 1914. (Chem.-Ztg. 39. 281—82. 14/4.; 342—43. 5/5.; 386—87. 22/5. und 398—400. 26/5.) JUNG.

C. Binder, *Über die Verarbeitung kupferarmer, kieselsäurereicher Kalk und Magnesia enthaltender Kupfererze*. Es ist versucht worden, derartige Erze mit alkalischen Lösungsmitteln zu behandeln. Günstige Resultate wurden bei Verwendung von *Abfallaugen der Zellstofffabrikation* unter Zusatz von *Weinsäure* erreicht. Es wurde dabei fast alles Kupfer ausgezogen. Der Vf. weist darauf hin, daß die alkalische Kupferlsg. weiter verarbeitet werden könnte, oder aber, daß dieses Verf. als Betriebskontrolle ausgearbeitet werden könnte. (Chem.-Ztg. 39. 370. 15/5.) JUNG.

T. H. P. Heriot, *Melassen als eine Quelle für Alkohol zur Erzeugung von Kraft*. Vf. weist zunächst auf die Eignung des A. zur Erzeugung von Kraft hin u. erörtert an Hand statistischer Unterlagen die gegenwärtige Welterzeugung von Zuckerrohr- u. Rübenzuckermelassen, die mögliche Höhe der Ausbeute an A. daraus u. die Gestehungskosten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 336—40. 15/4. [23/2.]) RÜHLE.

A. Kertesz, *Die Textilindustrie und der Krieg*. Abhandlung über die Entw. der Textilindustrie Deutschlands unter ausführlicher Erörterung derjenigen Erfindungen, mit denen Deutschland bahnbrechend für die Textilindustrie der ganzen Welt gewirkt hat, und mit Berechnungen der Produktion Deutschlands gegenüber der Produktion Englands in den gleichen Zeitabschnitten. (Chem.-Ztg. 39. 357 bis 359. 12/5. und 374—77. 19/5. Mainkur.) JUNG.

Geo. Thomson-Purves, *Die mit Fraktionierung verbundene Gewinnung des Rohteers*. Vf. bespricht die einschlägigen Verhältnisse u. erörtert verschiedene hierfür in Anwendung befindliche technische Verff., davon ein eigenes an Hand von Abbildungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 329—36. 15/4. [26/1.]) RÜHLE.

Viktor Schön, *Über ein neues Verfahren zur Verwertung des Braunkohlenteers*. Der bei der Erzeugung von Generatorgas aus Braunkohle entstehende Teer kann, in eine Kammer der Ofenanlage geleitet, ohne weiteres vergast werden. Der verhältnismäßig hohe Gehalt an W. (bis zu 40%) spielt hierbei keine Rolle, da sich das W. mit den sich wieder kondensierenden Teerdämpfen u. dem aus der Steinkohle sich bildenden  $\text{NH}_3$ -Wasser u. Teer zusammen ausscheidet. Ein Teil der Teerdämpfe (meistens schwere KW-stoffe) verbleibt im Gas u. erhöht dessen Heizkraft, ein anderer Teil verkocht. Der Rest vermengt sich mit dem Steinkohlenteer, ohne dessen Qualität zu schädigen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 216—17. 24/4. Budapest.) PFLÜCKE.

R. W. Hilgenstock, *Über die Herstellungsweise von verdichtetem Gaswasser*. Beschreibung der Verarbeitung des in Gasanstalten u. Kokereien gewonnenen Ammoniaks auf konzentriertes Gaswasser, sowie der dazu angewandten Apparatur. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 115—17. 6/3. Düren i. Rhld.) PFLÜCKE.



## Patente.

Kl. 12i. Nr. 284532 vom 25/12. 1912. [3/6. 1915].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Eisenoxyd* durch abwechselnde Oxydation u. Reduktion von Eisen und Eisenoxyd in Zersetzern, deren Heizräume zugleich als Zuleitungen für die Reaktionsgase, bezw. als Ableitungen für die Abgase dienen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung des Heizraumes mit Reduktionsgasen unter Zuführung geringer, regelbarer Luftmengen vorgenommen wird, worauf die den Heizraum verlassenden Abgase zur Reduktion der Eisenfüllung benutzt und dann gegebenenfalls in einem zweiten Heizraum vollkommen verbrannt werden.

Kl. 12i. Nr. 284636 vom 13/12. 1912. [3/6. 1915].

E. Hartmann (vorm. E. Hartmann & F. Benker) G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure mittels eines aus sechs oder mehr Türmen bestehenden Turmsystems*. Es bildet der erste Turm mit dem vorletzten Turm und der zweite Turm mit dem letzten Turm des System je einen in sich vollkommen geschlossenen Ring zur Säureberieselung.

Kl. 12i. Nr. 284696 vom 18/8. 1912. [3/6. 1915].

Elise Krüger, Nordhausen, *Krystallisiervorrichtung*. Es sind in einem Gegenstromkühlapparat eine Anzahl hintereinander geschalteter und miteinander verbundener Kühlrohrsysteme vorhanden, deren einzelne Rohre mit Ansätzen versehen sind, an denen das Krystallinat haften und wachsen soll, während die Kühlrohre selbst durch Schabevorrichtungen möglichst sauber gehalten werden.

Kl. 12o. Nr. 284756 vom 14/12. 1912. [4/6. 1915].

Fritz Pollak, Berlin, *Verfahren zur Herstellung krystallinischer Polymerisationsprodukte des Formaldehyds*, dadurch gekennzeichnet, daß man amorphen *Paraformaldehyd* unter Erwärmen in wss. Lsgg. von SS. oder sauer wirkenden Salzen löst oder mit solchen unterhalb der Lösungstemp. behandelt und, vorteilhafterweise langsam, erkalten läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von  $\alpha$ -,  $\beta$ - u. von  $\gamma$ -Polyoxymethylen. Die Prodd. können als Desinfektionsmittel, wie auch für die Herst. von Kondensationsprodd. mit Phenolen oder Aminen Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 284533 vom 15/3. 1912. [29/5. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 269544; C. 1914. I. 591.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung zweiwertiger Phenole und ihrer Substitutionsprodukte*. Es wurde gefunden, daß man zweiwertige Phenole und deren Substitutionsprodukte, wie die Sulfo- und Carbonsäuren, auch aus den entsprechenden Dihalogensubstitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Sulfo- und Carbonsäuren erhalten kann, wenn man die genannten Verbb. mit wss. Alkalihydroxyden, bezw. Alkalicarbonaten bei Ggw. von Kupfer oder Kupfersalzen als Katalysatoren unter Druck erhitzt. Der Austausch des Halogens gegen Hydroxyl kann auch so geleitet werden, daß die als Zwischenprodukt entstehenden Monohalogenphenole abgeschieden und nach dem Verfahren des Hauptpatents weiter behandelt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *o*-Chlorphenol aus *o*-Dichlorbenzol, von *Brenzkatechinsulfosäure* aus *1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure* und von *Hydrochinonsulfosäure* aus *1,4-Dichlorbenzolsulfosäure*.