

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 6.

11. August.

Schon wieder hat das Chemische Zentralblatt einen sehr schmerzlichen Verlust durch den Tod des Herrn Geh. Regierungsrat

P. Dr. Bernhard Proskauer

erlitten, der am 24. Juli nach längerem Leiden im Alter von 65 Jahren gestorben ist.

Seit mehreren Jahrzehnten hat er zunächst dem Vorgänger des Unterzeichneten wertvolle Mitwirkung insbesondere bei der im Jahre 1887 einsetzenden Neugestaltung des Zentralblattes geleistet. Er ist bis in seine schwere Krankheitszeit hinein ein eifriger und geschätzter Mitarbeiter für seine Spezialgebiete geblieben. Das Chemische Zentralblatt schuldet dem Verstorbenen vieles, ein ehrendes Andenken werde ich dauernd dem ältesten Mitarbeiter bewahren.

A. Hesse.

Apparate.

Friedrich C. G. Müller, *Elektrolytische Zelle für Gewinnung der Alkaliamalgame.* Das abgesprengte Oberstück einer Pulverflasche wird unten mit feiner, dicht gewebter Leinwand überbunden; es dient als Gefäß für die Hg-Kathode und wird in den Elektrolyten gehängt. Bei dieser Anordnung ist das entstandene Amalgam der Einw. des W. möglichst entzogen und kann leicht isoliert werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 148—50. Mai. Brandenburg a. d. H.) FRANZ.

G. L. Schumann, *Neuer Apparat zur Reduktion von Eisenlösungen mittels metallischen Aluminium.* An Stelle von Al-Draht benutzt Vf. eine weitmaschige Kette aus Al-Draht, welche an einem Glasstabe angeschmolzen ist. Während der Reduktion wird beständig umgerührt, nach Beendigung abgewaschen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 431. Mai. [12/1.] Ann Arbor. Univ. f. Michigan.) GRIMME.

G. A. Hulett und G. W. Vinal, *Studien über das Silbervoltameter.* Die Vf. haben Voltameter mit Diaphragma miteinander verglichen, die stark bzgl. der

Dimensionen und der Gestalt und besonders in bezug auf die Herstellungsweise der Diaphragmen voneinander abweichen. Die Diaphragmen müssen zur Herstellung konstanter Bedingungen mit dem Elektrolyten durch Abgabe des in ihnen enthaltenen Alkalis ins Gleichgewicht gebracht werden, ein Zustand, dessen Erreichung durch Best. der Acidität der Fl. erfolgt. Sind die Diaphragmen so genügend ausgewaschen, so stimmen die Angaben der verschiedenen Voltmeter sehr gut miteinander überein. Stehen die Voltmetergefäße, in denen sich gefälltes Ag befindet, in Berührung mit W., und wäre es auch Leitfähigkeitswasser, so löst sich das Ag allmählich. Es handelt sich dabei um einen elektromotorischen Prozeß, wie unter anderem daraus hervorgeht, daß die Pt-Grundlage, auf der das Ag ruht, ihn befördert. Infolge dessen ist es wünschenswert, die Ndd. möglichst kurz auszuwaschen. Bei den Aciditätsmessungen haben die Vff. Methylrot als Indicator verwendet, das sie dem Jodeosin als einfacher im Gebrauch bei gleicher Genauigkeit vorziehen. (Journ. of Physical Chem. 19. 173—92. März 1915. [1/7. 1914.] Princeton University, Lab. f. physikal. Chemie.) BYK.

R. B. Sosman und J. C. Hostetter, *Ein Vakuumofen für Messungen kleiner Dissoziationsdrucke*. (Vgl. SLADE, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 519; C. 1913. I. 762.) Der Ofen schließt sich in seiner Konstruktion an denjenigen von SLADE an. An Stelle des horizontalen Heizrohres setzen Vff. ein vertikales, das für ihre Zwecke, die Unters. von O₂-Drucken in Eisensilicaten, geeigneter ist. An Stelle des bei hohen Temp., zu weichen Pt wird eine Pt-Rh-Legierung benutzt. Der Ofen enthält ein inneres Vakuum, in dem die Dampfdruckmessungen vorgenommen werden, und ein äußeres, das von dem wassergekühlten Mantel, einem Fe-Topf, umgeben ist. Das äußere Vakuum verhindert bei der hohen Temp. eine übermäßige einseitige Beanspruchung der Pt-Rh-Röhre und sorgt gleichzeitig für Wärmeisolation. Die Gleichmäßigkeit der Temp. im inneren Vakuum wurde dadurch kontrolliert, daß der O₂-Druck über Eisenoxyd gemessen wurde, das sich in verschiedenen Teilen des Ofenrohres befand. Um die Ofentemp. auf 1450° zu halten, braucht man 580 Amp. bei 1,8 Volt. (Journal of the Washington Academy of Sciences 5. 277—85. 19/4. Washington. Geophysikal. Lab.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. v. Hevesy, *Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen*. (Monatshefte f. Chemie 36. 441—49. Juni. [14/1. — C. 1915. I. 652.) BUGGE.

E. B. R. Prideaux, *Diffusions- und Membranenpotentiale*. (Elektrochem. Ztschr. 22. 31—35. — C. 1914. II. 911.) MEYER.

T. R. Briggs, *Versuch über Emulsionen: Adsorption von Seife in der Grenzschicht Benzol-Wasser*. Wenn man Bzl. in Seifenlsg. emulgiert, so wird Natriumoleat aus der Lsg. entfernt, indem es dem Bzl. anhaftet. Die Menge des so aus der Lsg. austretenden Natriumoleats hängt von der Konzentration der Seifenlsg. und der Oberfläche der Bzl.-Phase ab. Zunächst nimmt die Menge der von Bzl. adsorbierten Seife schnell mit der Konzentration der Lsg. zu, um dann von derselben nahezu unabhängig zu werden; dies Verhalten ist das gleiche wie bei der gewöhnlichen Adsorption. (Journ. of Physical Chem. 19. 210—31. März. [Juni.] 1914. Polytechn. Inst. Worcester.) BYK.

James Kendall, *Ionisationsgleichgewicht*. Für SS. mittlerer Stärke stellt Vf. eine empirische Formel betreffend die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von

der Konzentration auf, die die OSTWALDSche Formel für schwache und die VAN'T HOFFSche Formel für starke Elektrolyte als Grenzfälle mit umfaßt. Er wendet sie auf *Cyanessigsäure* und *Dichloressigsäure* an und stellt so die hier auftretende Vermehrung der Dissoziationskonstante mit wachsender Ionenkonzentration quantitativ dar. Bei hoher Gesamtkonzentration aber nimmt die Dissoziationskonstante wieder ab, wie außer bei den beiden erwähnten SS. auch bei *Essigsäure*, *Propionsäure* und *n. Buttersäure* gezeigt wird. Vf. erklärt dieses Verhalten durch die Teilnahme des Lösungsmittels am Akte der elektrolytischen Dissoziation, wobei eine Anlagerung der Ionen an das dielektrische W. angenommen wird. (Journ. of Physical Chem. 19. 193—209. März. Columbia. University. New York. NICHOLS-Laboratorium f. anorgan. Chem.)

BYK.

J. C. W. Frazer und B. F. Lovelace, *Studien über den Dampfdruck von Lösungen. Eine statische Methode zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen dem Dampfdruck der Lösung und des Lösungsmittels.* (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 155 bis 167. 22/12. 1914. [15/4. 1915]. — C. 1915. I. 821.)

MEYER.

H. Richardson, *Die Absorption der von Radium B und Radium C emittierten γ -Strahlen in Blei.* Vf. hat die Absorptionskurven der von Radium B und C emittierten Strahlungen für Blei bestimmt und analysiert. Es zeigte sich, daß Radium C außer der durchdringenden Strahlung, für die $\mu = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ist, noch weichere Strahlungen aussendet ($\mu = 46, 6,0, 1,5$), die praktisch von 1,5 cm Pb absorbiert werden. Die Unters. der Absorptionskurve von Ra B ergab, daß die vom Ra B ausgesandten Strahlen — abgesehen von der Strahlung $\mu = 40$ (Al) — noch 3 Strahlungstypen mit $\mu = 46, 6,0$ und $1,5$ (Pb) enthalten. Dieser Teil der Strahlung des Ra C zeigt also eine nahe Übereinstimmung mit dem weichen Teil der Strahlung des Ra B. Um zu entscheiden, ob die von Ra B und Ra C emittierten Strahlungen charakteristisch für diese Elemente sind u. zu der von BARCKLA aufgestellten Serie gehören, wurde die Absorption dieser Strahlungen in verschiedenen Elementen (Uran, Blei, Quecksilber, Gold, Barium) untersucht. Die Ergebnisse lassen ausgesprochene Unterschiede in den Werten der Absorptionskoeffizienten für absorbierende Elemente von verschiedener Atomzahl nicht erkennen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 396—404. 1/6. [3/4.] Manchester. School of Technology.)

BUGGE.

H. Rebenstorff, *Die Wasserstoffexplosionsprobe ohne Pfeifton.* Der bei der Unters. des H auf Reinheit durch Anzünden einer Probe zu beobachtende Pfeifton läßt sich aufheben, indem man die Zurückwerfung der Schallwelle im Versuchsgläschen durch eine Bodenschicht Watte verhindert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 33—34. Jan. Dresden.)

FRANZ.

O. Ohmann, *Methodische und experimentelle Bemerkungen über die Unzulässigkeit des Begriffes „Wasserelektrolyse“ im Unterricht.* Der bekannte Vers. mit dem HOFMANNschen App. sollte nicht Wasserelektrolyse genannt werden, da es sich um einen indirekten Vorgang handelt. Bei der Unters. des W. im Unterricht ist er zu vermeiden, denn er steht der sicheren Erfassung der wichtigen Tatsache, daß W. praktisch nicht dissoziiert ist, hindernd entgegen. Den Nachweis, daß W. nahezu Nichtleiter ist, erbringt man durch Einschalten einer mit dest. W. gefüllten Zelle in einen Stromkreis mit Galvanometer; löst man ein Stück NaCl oder NaOH in dem W., so wächst der Ausschlag. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 86—90. März.)

FRANZ.

L. Klein, *Bestimmung eines Systems chemischer Äquivalente mit Hilfe von Normallösungen*. Es wird ein Lehrgang dargelegt, welcher, ausgehend von n. NaOH-Lsg., die wichtigsten chemischen Gesetze bis zum Begriff der Wertigkeit auf einheitlichem, induktivem Wege gewinnt, indem die Mengen anderer Stoffe bestimmt werden, die aus oder mit Hilfe von 40 g NaOH erhalten werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 90—94. März. Heilbronn. Gymnasium.) FRANZ.

F. Scriba, *Ein Versuch zur Ionentheorie*. Eine mit dest. W. gefüllte Zersetzungszelle u. ein zwischen zwei Messingfedern eingeklemmtes, trockenes Stück Steinsalz liegen parallel in einem Stromkreis; eine dahinter geschaltete Glühlampe beginnt erst mit wachsender Stärke zu leuchten, wenn ein Stückchen Steinsalz in dem W. der Zelle gel. wird, wobei gleichzeitig Gasentw. an den Elektroden zu beobachten ist. Durch Vereinigung zweier Nichtleiter kann aber nur ein Leiter entstehen, wenn wenigstens einer der beiden Stoffe verändert wird, u. zwar wird das Salz ionisiert. Ein App. für diesen Vers. wird von EHRHARD und METZGER, Darmstadt, hergestellt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 94—95. März. Darmstadt.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

H. Reckleben und G. Lockemann, *Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Gemische von Arsenwasserstoff und Sauerstoff*. Die Zers. von Arsenwasserstoff in Ggw. von Sauerstoff erfolgt bei gewöhnlicher Temp. in der Weise, daß unter Abscheidung von Arsen (bezw. Wasserstoffarsen) der Wasserstoff oxydiert wird. Nebenher kann auch noch der einfache Zerfall des Arsenwasserstoffs in seine Elemente gehen. Die Bestrahlung des Gases mit β - und γ -Strahlen des Radiums bewirkt eine Beschleunigung der Umsetzung zwischen AsH_3 und O; diese Umsetzung wird dabei zum größten Teil in andere Bahnen gelenkt, insofern als nicht nur der Wasserstoff, sondern auch das Arsen gleichzeitig mit oxydiert wird. Hierbei bildet sich arsenige S. nach der Gleichung $2\text{H}_3\text{As} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$. Da bei der Versuchsanordnung der Vff. die α -Strahlen durch Glimmer- u. Aluminiumscheiben zurückgehalten wurden, kommt eine sekundäre Oxydation (etwa durch die Wrkg. von Ozon, das sich aus dem O_2 unter der Wrkg. der α -Strahlen bilden könnte) nicht in Betracht. Vff. nehmen daher an, daß die β - und γ -Strahlen den Arsenwasserstoff bei der molekularen Umsetzung mit Sauerstoff unmittelbar beeinflussen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 145—67. 29/6. [27/4.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. u. Berlin. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROB. KOCH.“) BUGGE.

Friedrich C. G. Müller, *Die Darstellung des Wasserstoffs aus Wasserdampf mittels Eisenpulvers*. Zur Darst. größerer Mengen H während des Unterrichts kann man Fe-Pulver in einem Verbrennungsrohr mit einem Reihenbrenner im Dampfstrom erhitzen. Der Vers. kann quantitativ gestaltet werden und gestattet, die Umkehrung der Rk. zu zeigen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 30—32. Jan. Brandenburg a. d. H.) FRANZ.

H. Nordenson, *Spontane Kolloidbildung von Metallen in Kontakt mit einem Dispersionsmittel*. Vf. hat die Unterss. von TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 65. 240; 10. 113; C. 1910. I. 1776; II. 14; 1912. I. 1813) einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Eine direkte spontane Auflösung von Metallen in Wasser als metallische Kolloide findet nicht statt, weder bei langem Aufbewahren, noch beim Kochen oder Erhitzen mit darauffolgendem plötzlichem Eintauchen in die Fl.

Bei oxydierbaren Metallen können durch die Einw. kleiner Sauerstoffmengen Verbb. (Oxyde oder Hydrate) gebildet werden, welche infolge ihrer Schwerlöslichkeit als Kolloide auftreten können. Besonders bei *Blei* ist diese Oxydation, sogar in organischen Lösungsmitteln, äußerst kräftig und auch bei gutem Luftabschluß sehr schwer zu vermeiden; metallisches Kolloid wird dabei nicht gebildet. *Silber* löst sich auch durch Oxydation sowohl in W. als in A. leicht auf; die erhaltenen Verbb. sind aber gegenüber Licht und Reduktionsmitteln sehr empfindlich, so daß das Metall leicht reduziert u. als Kolloid gefällt wird; hier wird also metallisches Kolloid, aber nur sekundär infolge chemischer Rkk. gebildet. Die nicht oxydierbaren Metalle, *Gold* und *Platin*, bleiben ganz unverändert. Die übrigen Metalle (Cu, Zn, Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Bi, Sn, Al, Mg, Cd) werden je nach ihrer Oxydierbarkeit mehr oder weniger angegriffen; die gebildeten Verbb. treten zuweilen als Kolloid auf, werden aber nicht reduziert. (Kolloidchem. Beih. 7. 91—109. 29/5. [18/3.] Upsala.)

GROSCHUFF.

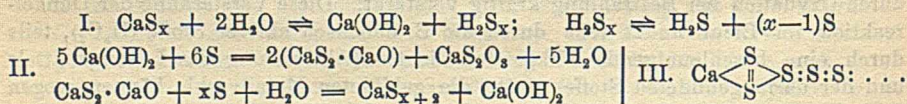
H. Nordenson, *Kolloidbildung von Metallen bei Bestrahlung mit Licht etc. in Kontakt mit einem Dispersionsmittel*. Eine direkte physikalische Kolloidbildung von Metallen bei ihrer Bestrahlung mit Licht (besonders ultraviolett), *Röntgen-* und *Radiumstrahlen* in Berührung mit einem Dispersionsmittel (W., A., Methylalkohol, Aceton) findet nicht statt. Bei oxydierbaren Metallen wird die Auflösung durch Oxydation bei Bestrahlung kräftig verstärkt. Diese Verstärkung der Dunkelreaktion im Licht findet teils durch die B. chemisch aktiver Stoffe (H_2O_2), teils durch eine beschleunigende Wrkg. des Lichtes (Aktivierung des Lösungsmittels und der darin gebildeten Stoffe) statt; die gebildeten Metallverbb. können wegen ihrer Schwerlöslichkeit als Kolloide auftreten. Der Wirkungsgrad ist vor allem von der Oxydierbarkeit der Metalle abhängig; *Gold* und *Platin* bleiben wie im Dunkeln unverändert; *Blei* zeigt dagegen äußerst starke Oxydation. Beim *Silber* wird die durch Oxydation gebildete Verb. im Lichte schnell reduziert u. sekundär metallisches Kolloid gebildet. Quecksilber verhält sich ähnlich. Bei den übrigen Metallen sind die entstandenen Verbb. nicht durch Licht reduzierbar. Die Lichtreaktion ist also der Rk. im Dunkeln völlig analog. (Kolloidchem. Beih. 7. 110 bis 136. 29/5. [18/3.] Upsala.)

GROSCHUFF.

R. J. Strutt, *Beobachtungen über die Fluorescenz und Resonanzstrahlung des Natriumdampfes*. I. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 92; C. 1915. I. 118.) Vf. schließt aus seinen Verss., daß die Zentren, welche die von den D-Linien erregte Resonanzstrahlung des *Natriumdampfes* aussenden, nicht beständig genug sind, um beim Fortdestillieren des Dampfes von der Erregungsstelle mitgeführt werden zu können. Dies Ergebnis steht im Gegensatz zum Verhalten des *Natriumdampfes* bei elektrischer Erregung, sowie zum Verhalten des *Quecksilberdampfes* bei elektrischer oder optischer Erregung (Resonanzstrahlung λ 2536). Die Resonanzstrahlung des *Natriumdampfes* ändert ihre Intensität, wenn der Dampf in ein magnetisches Feld gebracht wird. Bei starkem Salzgehalt der Flamme steigt die Intensität der Strahlung mit zunehmender Feldstärke bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen; bei schwachem Salzgehalt nimmt sie mit zunehmender Feldstärke ab. Eine Änderung der Intensität der Resonanzstrahlung wird auch beobachtet, wenn die erregende Flamme in das Magnetfeld gebracht wird. In diesem Falle wird die Resonanz bei Flammen mit schwachem Salzgehalt durch das Feld vermindert, bei Flammen mit hohem Salzgehalt erhöht. Diese Erscheinungen lassen sich in Übereinstimmung mit der bekannten *ZEEMÁN-Zerlegung* der D-Linien qualitativ und quantitativ erklären. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 388 bis 395. 1/6. [7/4.] South Kensington. Imp. Coll.)

BUGGE.

Samuel James Manson Auld, *Die Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Schwefel in wässriger Lösung*. Unter Luftausschluß hergestellte Kalk-Schwefelbrühe enthält nur Calciumpolysulfide und Thiosulfat; freier Kalk und Calciumhydro sulfid fehlen. Die Zus. hängt von der Dauer des Kochens ab, da der Gehalt an Thiosulfat unter ständiger H_2S -Entw. wächst. Bei Anwendung von überschüssigem S liegt der Wert des Verhältnisses $(S_M + S_P)/S_M$ (S_M = Mono-, S_P = Polysulfidschwefel) zwischen 4,5 und 5, kann aber auch höher sein. Ein großer Teil des S der höheren Polysulfide ist nur locker gebunden, denn er kann der Lsg. wie auch ihrem festen Rückstande durch Bzl. oder CS_2 entzogen werden. Oxydation (TARTAR, BRADLEY, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 271; C. 1910. II. 1681) kann nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, da auch bei völligem Luftabschluß die Extraktion nicht bei einem bestimmten Punkte stehen bleibt; eher dürfte es sich um eine Störung der beiden Gleichgewichte (I.) handeln. Da aber die Extraktion langsamer wird, wenn ungefähr die Zus. CaS_2 erreicht ist, so könnte man das Disulfid für ein beständiges Polysulfid halten. Bei Verss., CaS_2 aus berechneten Mengen Kalk und S darzustellen, entstehen stets die HERSCHELLSchen Krystalle, die die Zus. $CaS_2 \cdot CaO \cdot 7H_2O$ haben. Danach ist es wahrscheinlich, daß zunächst das Disulfid, vielleicht mit CaO verbunden, entsteht, u. daß die höheren Sulfide diesen Komplex noch enthalten; der Verlauf der Rk. zwischen Calciumhydroxyd u. Schwefel kann dann durch die Gleichungen (II.) ausgedrückt werden. Zu



der Kalkschwefelbrühe kann man erhebliche Mengen $\frac{1}{600}$ -n. HCl setzen, ohne daß eine Veränderung eintritt; jeder Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. HCl bewirkt eine Fällung von S, der sich jedoch wieder auflöst, was durch Erwärmen gefördert wird. Auf diese Weise kann der S-Gehalt so gesteigert werden, daß er wenigstens des Formel CaS , entspricht; es kann hier aber auch eine nichtchemische Auflösung vorliegen. Als bester Ausdruck der Eigenschaften der Polysulfide erscheint die Formel $CaS_2 \cdot S_x$ (III.); mit wachsender Kette wird der S immer weniger fest gebunden. Die Formel wird auch dadurch gestützt, daß alle Polysulfide mit C_2H_5J nur Äthyldisulfid geben. (Journ. Chem. Soc. London 107. 480—95. April. [16/2.] Reading. Univ. College. Fak. f. Acker- und Gartenbau.) FRANZ.

Wilder D. Bancroft, *Hydriertes Ferrioxyd*. Vf. stellt aus der Literatur einige Eigenschaften der kolloidalen Ferrioxydslgg. und ihrer Gele zusammen. (Journ. of Physical Chem. 19. 232—40. März. CORNELL University.) BYK.

A. Doroschewski und A. Bardt, *Zur Frage über die Kontaktwirkung der Wasserdämpfe und der Kohle bei Oxydationsreaktionen der Ferroverbindungen* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 754; C. 1915. I. 876). Vf. untersuchten die Oxydation von Ferroverbb. 1. in Ggw. von Kohle u. in Abwesenheit von Wasserdampf, 2. in Ggw. von Kohle und Wasserdampf, 3. in Ggw. von Wasserdampf. FeO wird bei Zimmertemp. durch Kohle in Abwesenheit von Wasserdampf nicht zu Fe_2O_3 oxydiert. Die Rk. $2FeO + O \rightarrow Fe_2O_3$ wird aber durch Wasserdampf deutlich katalysiert. Verss. über die Oxydation von Ferrooxalat durch Dampf und Kohle zeigt deutlich der Einfluß der Kohle auf die Oxydation. Die Kohle wirkt wohl in der Weise, daß sie die katalytische Wrkg. des Dampfes erhöht (durch Kondensieren des letzteren auf ihrer Oberfläche). Die Oxydation von Alkohol durch Ferroverbb. enthaltende Kohle in Ggw. von Wasserdampf kann man

sich folgendermaßen vorstellen: Unter dem Einfluß des Dampfes findet in der Kohle Oxydation der Ferroverb. statt; der A. wird in die Oxydationsreaktion mit hineingezogen. — Neben der Rk. $2\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ findet innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in der Kohle auch die Rk. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ statt (unter gleichzeitiger Verbrennung der Kohle zu CO_2). Im Gemisch $\text{C} + \text{Fe}$ vollzieht sich also in Ggw. von Feuchtigkeit ein Lebensprozeß: 1. Absorption von O, 2. Abgabe von CO_2 . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1669—76. 15/12. 1914. Zentralab. des Finanzministeriums. Moskau.)

SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

C. Paal und Anton Schwarz, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XIII. Die Hydrogenisation des Äthylens mit kolloidalem Platin.* PAAL und AMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2239; C. 1909. II. 422) haben die *Hydrogenisation des Äthylens* in Ggw. von kolloidalem Pd als Wasserstoffüberträger ausgeführt. Die Vf. prüfen die Brauchbarkeit des *Platinhydrosols* für die gleiche Rk. Die Verss. werden mit Mischungen gleicher Raunteile Äthylens und Wasserstoff teils in der Gasbürette, teils in dem früherer beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß ausgeführt. Die Hydrogenisation wird durch die Volumabnahme, die der Menge des entstandenen Äthans gleich ist, in der Gasbürette gemessen. Die quantitative Reduktion zu Äthan hat stattgefunden, wenn das Volumen des Gasgemisches auf die Hälfte zurückgegangen und Volumkonstanz eingetreten ist. Die Vf. haben den Einfluß der Pt-Menge und der Konzentration des Hydrosols auf den zeitlichen Verlauf der Hydrogenisation, sowie das Verhalten schon zu Hydrogenisation gebrauchter Hydrosols geprüft. Die Verss. wurden bei Zimmertemp. und gewöhnlichem Druck ausgeführt. Bei den Verss. im Schüttelgefäß wurde die Hydrogenisation teils im Ruhezustand, teils unter dem Einfluß der Schüttelbewegung vollzogen. Das Äthylen wurde durch Einw. von platinierter Zn auf Äthylenbromid in A. gewonnen. Als Katalysator dient ein Präparat von kolloidalem Pt, das in trockenem Zustande 58,7% Pt neben protalbinsaurem Na als Schutzkolloid enthielt. Die Verss. in der Gasbürette ergeben, daß bei Anwendung annähernd gleicher Mengen Pd (0,05 g) und Pt (0,047 g) in letzterem Falle etwas mehr als die doppelte Zeit zur Reduktion gleicher Volumina Äthylens unter gleichen Versuchsbedingungen erforderlich ist. Bei Verwendung einer dem Pd (0,05 g) äquivalenten Menge Pt (0,0915 g) verläuft die Rk. in ungefähr der gleichen Zeit. Wird das Gasgemisch während der Hydrogenisation geschüttelt, so tritt eine Beschleunigung der Rk. ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Verwendung von frisch bereitetem Hydrosol wesentlich gesteigert, auch wenn sich das Schüttelgefäß in Ruhe befindet. Weitere Verss., durch die die Wrkg. gleicher Mengen des Katalysators in verschiedener Konzentration festgestellt wird, ergeben, daß die stärkere Konzentration einen beschleunigenden Einfluß ausübt, die Geschwindigkeiten aber nicht direkt proportional sind, sondern in einem viel kleineren Verhältnis stehen. Auch bei Verwendung sehr kleiner Katalysatormengen unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten in viel geringerem Grade als die Katalysatormengen. Innerhalb gewisser Grenzen sind sowohl die Mengen, als die Konzentration des Katalysators auf den Hydrogenisationsprozeß von geringem Einfluß. Vergleicht man die katalytische Wrkg. des Palladiumhydrosols mit der des auf gleiche Weise gewonnenen Platinhydrosols, so ergibt sich, daß bei Anwendung äquivalenter Mengen die Wrkg. des Pd der des Pt etwas überlegen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 994—1001. 12/6. [22/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. (XXXI. Abhandlung.) *Hydrazide und Azide der Oxalsäure*. (Bearbeitet von Karl Hochschwender.) (Forts. v. Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 39; C. 1915. 478.) Das *Azid der Oxalsäure*, $N_3 \cdot CO \cdot CO \cdot N_3$ zeichnet sich dadurch aus, daß es durch Mittel, die bei den Säureaziden gewöhnlich zu Umlagerungen führen, nicht unter Stickstoffentw. umgesetzt werden konnte. Es gleicht darin dem *Azid der Carbaminsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot N_3$. Im Gegensatz dazu konnte das *Azid der Oxaminsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N_3$, wieder glatt mit A. in Allophansäureester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ umgewandelt werden. Bei der Einw. von salpetriger S. auf das Hydrazid der Oxaminsäure entsteht neben dem erwarteten Azid stets das *sekundäre Hydrazid der Oxaminsäure*. Letzteres verhält sich wie eine ausgesprochene S. Die neutralen Ester zweibasischer SS. reagieren mit Hydrazinhydrat im allgemeinen, auch bei Ggw. eines Überschusses an Ester, unter B. von Dihydraziden. Aus Oxalester konnte unter diesen Bedingungen der Hydrazinooxalester erhalten werden. Das *sekundäre Hydrazid des Oxalesters* (Hydrazidioxalester) bildet bei der Verseifung ein Na-Salz, das anscheinend 3 Atome Na enthält, von denen eines in die Hydrazidgruppe eingetreten sein muß: $NaOOC \cdot CO \cdot NH \cdot NNa \cdot CO \cdot COONa$. Das dritte Na-Atom wird aber schon durch W. abgespalten.

Experimenteller Teil. *Oxalsäure*. Saures Hydrazinsalz, $C_2H_6O_4N_2 = N_2H_4 \cdot C_2H_2O_4$. Nadeln aus W. Schrumpft bei 180° zusammen, ohne zu schm. Reagiert sauer, l. in 164 Teilen k. W. — Neutrales Hydrazinsalz, $C_2H_{10}O_4N_4 = (N_2H_4)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Nadeln. Erweicht bei 140° . F. 148° ; zll. in W. — *Diacetyloxaminsäurehydrazid*, $C_6H_8O_4N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Aus Oxaminsäurehydrazid und Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A. F. $184-185^\circ$, l. in h. W. *Benzoyloxaminsäurehydrazid*, $C_6H_8O_5N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Oxaminsäurehydrazid und Benzoylchlorid in alkal. wss. Lsg. Weiße Nadeln aus W. F. $231-232^\circ$, ll. in h. W., Eg. und A. *Oxaminsäureazid*, $C_2H_2O_4N_4 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrochlorid des Oxaminsäurehydrazids und Natriumnitrit bei -5° . Krystallinisches Pulver aus Aceton + PAe. Explodiert bei 115° heftig; ebenso beim Verreiben. Liefert beim Erwärmen mit absol. A. *Allophansäureäthylester*, $C_4H_8O_8N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Weiße Nadeln aus A. F. 191° . Beim Erwärmen mit W. liefert Oxaminsäureazid hauptsächlich Oxaminsäure, mit Aceton Harnstoff. *Asym. Phenylbiuret*, $C_8H_9O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Oxaminsäureazid und Anilin in k. Aceton. Bräunliche Nadeln oder Blättchen aus W. F. $162-163^\circ$. *Asym. p-Tolylbiuret*, $C_9H_{11}O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog mit p-Toluidin. Weiße Nadeln aus W. F. 191° . *Oxaminsäurephenylhydrazid*, $C_8H_9O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Oxaminsäureazid und Phenylhydrazin in k. Ä., hellgelbe Blättchen aus Eg. F. $232-233^\circ$.

Hydrazidioxamid, $C_4H_6O_4N_4 = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Oxaminsäurehydrazid und Jod in A. oder aus Oxaminsäurehydrazid mit salpetriger S. Weiße Flocken aus W. F. $302-303^\circ$ unter Zers. *Hydrazinooxalsäureäthylester*, $C_4H_8O_8N_2 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Aus Oxalester und Hydrazinhydrat in A. bei -17° . Nadelbüschel aus Ä. F. $52-53^\circ$. Wird bei 152° unter Gasentw. wieder fest und schm. dann noch nicht bei 300° . Zers. sich beim Aufbewahren. Hydrochlorid, $C_4H_8O_8N_2 \cdot HCl$. In absol. A. mit trockenem HCl. Weißer Nd. F. 107 bis 108° ; sll. in W. zwl. in A., wl. in Ä. Zerfließt an der Luft. *Benzalhydrazinooxalsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Benzaldehyd. Farblose, rautenförmige Krystalle aus A. F. $133-134^\circ$. *Azidooxalsäureäthylester*, $N_3 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Hydrochlorid des Hydrazinooxalsäureesters und Natriumnitrit in einer Kältemischung. Farbloses Öl, das beim Erhitzen äußerst heftig explodiert. Liefert beim Erwärmen mit absol. A. *Imidodicarbonsäureäthylester*, $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5OOC \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Weiße Krystalle. F. $49-50^\circ$. Kp.₁₁ $132-133^\circ$.

Hyrazidioxalsäurediäthylester, $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5OOC \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$. Aus Hydrazinooxalester und Quecksilberoxyd in A. oder aus Hydrazinooxalester u. Oxalester bei 130—140° oder als Nebenprod. bei der Einw. von salpetriger S. auf Hydrazinooxalester. Doppeltbrechende Nadeln aus Ä. F. 125°; ll. in W. und A., zll. in w. Ä. Reagiert sauer und gibt ein beständiges Silbersalz. Liefert mit konz. Ammoniak das oben beschriebene Hydrazidioxamid. *Hydrazidioxalsäure*, $C_4H_4O_6N_2 = HOOC \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. Aus vorstehendem Ester mit 10%ig. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. Wasserhelle Nadeln oder Blättchen mit 3 Mol. H_2O aus W. F. 126°. Wird bei 170° wieder fest und schm. dann noch nicht bei 280°. Wasserfrei: weißes Pulver 174—175°. Zers., ohne zu schm. Na-Salz $C_4HO_6N_2Na_2$ (?). Weißes Pulver. Reagiert stark alkalisch. *Hydrazidioxalsäuredihydrasid*, $C_4H_8O_4N_6 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Hydrazidioxalester und Hydrazinhydrat in absol. A. Farblose lange Nadeln aus W. Bei 300° noch nicht geschm., unl. in A. u. k. W., l. in verd. Salzsäure, $C_4H_8O_4N_6 \cdot 2HCl$. Ist in k. W. nicht völlig l. — *Dibenzalhydrazidioxalsäuredihydrasid*, $C_{18}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Benzaldehyd. Weißes kryst. Pulver. Bei 300° noch nicht geschm. *Hydrazidioxalsäurediazid*, $N_8 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot N_8$. Aus Hydrazidioxalhydrazid u. salpetriger S. in einer Kältemischung. Weißes Pulver aus Ä., detoniert beim Erhitzen. Liefert beim Erwärmen mit absol. A. anscheinend das erwartete Hydrazidurethan, $C_2H_5OCO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, das aber noch nicht näher untersucht werden konnte. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 415—41. 4/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. Andriik, *Über die Darstellung der Glutaminsäure und des Betains aus Melasseentzuckerungsabfallaugen*. Das früher vom Vf. angegebene Verfahren zur Darst. der Glutaminsäure (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1903. 829; Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 27. 665; C. 1903. II. 792) aus diesen Abfallaugen erfordert große Mengen A. Da Glutaminsäure aus wss. Lsg. leicht krystallisiert und in W. von gewöhnlicher Temp. wl. ist (100 ccm W. lösen bei 20° etwa 1,89 g), macht Vf. jetzt die Glutaminsäure durch geeignete SS. frei u. überläßt bei einer bestimmten Konzentration der Krystallisation. a) Verwendung von H_2SO_4 . 1 kg der auf 78° BALLING eingedickten Abfallauge wird unter stetem Rühren allmählich mit 140 g konz. (98%ig.), mit 200 ccm W. verd. H_2SO_4 versetzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf 55° wird schnell vom K_2SO_4 abfiltriert; das Filtrat läßt man 18 bis 24 Stunden stehen. Die mit K_2SO_4 verunreinigten Krystalle der Glutaminsäure (mikroskopisch kleine Nadeln), etwa 150 g, werden mit der doppelten Menge sd. W. behandelt, wobei K_2SO_4 meist ungelöst bleibt, und h. filtriert. Von anfänglich sich abscheidendem K_2SO_4 wird abgesehen. Die sich dann abscheidende Glutaminsäure ist wiederholt aus h. W. umzukrystallisieren; zuletzt ist die h. Lsg. mit 2—3 g Blutkohle zu entfärben und heiß zu filtrieren; das Filtrat liefert farblose Krystalle reiner Glutaminsäure; es wurden etwa 30 g erhalten; N 9,5%, F. 201—203°, Drehungsvermögen (α) = +12,04. — b) Verwendung von H_3PO_4 . 1 kg der auf 78° BALLING eingedickten Abfallauge wird mit 810 g 40%ig. H_3PO_4 (D. 1,266) versetzt. Nach dem Abkühlen auf 45° wird vom K-Phosphat abfiltriert; die aus dem Filtrat nach 12—18 Stdn. gewonnene weitere Krystallmenge enthält neben K-Phosphat den größten Teil der hiernach überhaupt gewinnbaren Glutaminsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ist schließlich reine Glutaminsäure in etwa der gleichen Menge wie bei a) zu erzielen. Man kann auch nach dem Zusatze der H_3PO_4 unmittelbar 48 Stdn. stehen lassen, den Krystallbrei mit W. auskochen u. die in Lsg. befindliche Glutaminsäure durch Umkrystallisieren reinigen. — c) Verwendung von Weinsäure. Auf 1 kg eingedickter Lauge werden

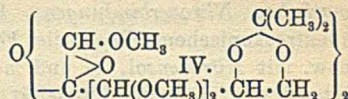
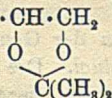
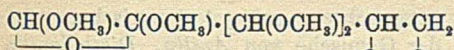
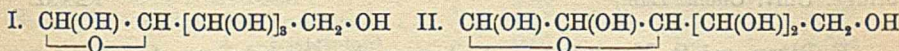
450 g Weinsäure in Form einer etwa 30%ig. Lsg. verwendet. Nach 1 Stde. wird vom abgeschiedenen K-Tartrat abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 15° BALLING eingedampft und die Lsg. mit einigen Kryställchen Glutaminsäure geimpft. Im Verlaufe von 12 Stdn. ist die Glutaminsäure auskrystallisiert. Zweifaches Umkrystallisieren aus h. W. — das zweite Mal wird mit wenig Blutkohle entfärbt — liefert farblose Krystalle in einer Ausbeute von etwa 60 g. Die Ausbeute ist also etwa doppelt so groß wie bei a) und b).

Zur Darst. des *Betains* verweist Vf. zunächst auf sein früheres Verf. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 28. 404; C. 1904. II. 309) u. auf das Verf. von K. URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 339; C. 1913. I. 1816). Vf. verwendet jetzt die nach der Gewinnung der Glutaminsäure verbleibenden Muttersirupe. Es werden 1 kg auf 78° BALLING eingedickte Melasseabfallauge mit 810 g etwa 40%ig. H_3PO_4 versetzt; nach 48 Stdn. wird von dem K-Phosphat und Glutaminsäure enthaltenden Krystallbrei abfiltriert. Das Filtrat wird mit 300 g 40%ig. H_3PO_4 versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Gewichte von etwa 800 g eingedampft u. der Krystallisation überlassen. Nach 48 Stdn. wurden von der Mutterlauge etwa 160 bis 190 g rohes Betainphosphat getrennt, das aus h. W. leicht umzukrystallisieren und zu reinigen — zuletzt mit wenig Blutkohle — ist. Zur Darst. reinen Betains werden 100 g des Betainphosphats in 750 cem w. W. gel.; die Lsg. wird mit etwa 20 g gelöschten Kalkes in Form einer Kalkmilch von etwa 5° Bé. bis zur alkal. Rk. versetzt, das gebildete Ca-Phosphat abfiltriert und das Filtrat bis zur B. einer Krystallhaut eingeengt. Die Krystallisation tritt unmittelbar beim Abkühlen ein; die weitere Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren. Aus der Abfallauge wurden hiernach 7% ihres Gewichtes reines Betain erhalten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 39. 387—91. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

James Colquhoun Irvine, Alexander Walker Fyfe und Thomas Percival Hogg, *Derivate einer neuen Form der Glucose*. Ungefähr gleichzeitig mit E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1980; C. 1914. II. 833) haben die Vff. das γ -Methylglucosid aufgefunden, als sich herausstellte, daß das Methylglucosidmonoaceton (MACDONALD, Journ. Chem. Soc. London 103. 1896; C. 1914. I. 344) aus α - oder β -Methylglucosid nicht entsteht, ungewöhnlich leicht hydrolysiert wird und k. alkal. $KMnO_4$ sofort reduziert. Das aus γ -Methylglucosid dargestellte Tetramethyl- γ -methylglucosid reduziert ebenfalls k. alkal. $KMnO_4$ und wird schon durch $\frac{1}{100}$ -n. HCl bei 40° hydrolysiert; die polarimetrische Unters. des Verlaufes der Hydrolyse zeigt, daß es ein Gemisch zweier Isomeren ist, von denen im Gegensatz zu den anderen alkylierten Glucosiden die d-Form die weniger beständige ist. Die so erhaltene Tetramethyl- γ -glucose ist fl., reduziert alkal. $KMnO_4$ und dreht links; nach der Dest. zeigt sie Mutarotation mit wachsender Linksdrehung, verhält sich also wie die bisher allein stehende Trimethylglucose (Journ. Chem. Soc. London 103. 564; C. 1913. II. 245). Die Umwandlung der Tetramethyl- γ -glucose in das Methylglucosid verläuft sehr viel schneller als die der α -Verb.; dabei tritt eine doppelte Inversion von links über rechts nach links ein, so daß auch hierdurch die d-Form als die weniger beständige gekennzeichnet ist. Durch Phenylhydrazin u. Eg. wird Tetramethyl- γ -glucose verharzt, ein Anilid oder andere krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden; bei der Reduktion entsteht vermutlich ein Tetramethylsorbit. Die Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu einem neutralen, fl., nichtreduzierenden und nichtglucosidischen Prod., vielleicht einem Pentitäther, und einer neuen Tetramethylglucensäure, die in ein Lacton verwandelt werden kann. Bemerkenswert leicht wird γ -Methylglucosid durch bloßes Erwärmen mit Aceton in γ -Methylglucosidmonoaceton übergeführt, daß bei Einw. von Ag_2O und CH_3J nicht nur methyliert, sondern auch oxydiert wird, denn man erhält ein Trimethoxy-

γ -methylglucosidmonoacetone und ein disaccharidähnliches Prod., das vorläufig Anhydrobis-(dimethyloxy- γ -methylglucosidmonoacetone) genannt wird.

Das Reduktionsvermögen der Derivate der γ -Glucose könnte am besten nach Analogie mit dem Glucal (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 196; C. 1914. I. 758) durch eine Doppelbindung erklärt werden, doch stehen einer solchen Formulierung erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Unter den anderen noch möglichen Formeln scheint I. das beste Bild der Tatsachen zu sein, denn sie erklärt das Ausbleiben der Osazonbildung beim Tetramethylderivat u. das optische Verhalten des Tetramethylhexits in Ggw. von Borsäure, das für die räumliche Nähe zweier $\cdot\text{OH}$ spricht (vgl. BÖESEKEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2612; C. 1913. II. 1853); andererseits spricht aber die Existenz eines neuen, monomolekularen Tetramethylglucosäurelactons für II. Aus I. leiten sich für Trimethyl- γ -methylglucosidmonoacetone und die Anhydroverb. die Formeln III. und IV. ab, wobei die Stellung der Acetongruppe nur als wahrscheinlich anzusehen ist.



Experimentelles. *Tetramethyl- γ -methylglucosid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_8$, aus γ -Methylglucosid, nach FISCHER dargestellt, bei viermaliger Behandlung mit CH_3J u. Ag_2O , die beiden ersten Male in Methylalkohol, farblose, bewegliche Fl., $\text{Kp}_{0,25}$ 106°, ll. in W., organischen Fl., D_{15}^{20} 1,1064, n_D^{20} = 1,4458; $[\alpha]_D^{20}$ = -14,6° (c = 2,4995 in W.), = -3,0 → -11,8° (c = 2,4985 in A.), = -5,5 → -7,6° (c = 2,6215 in Aceton), = -4,3° (c = 2,6665 in Bzl.), die Änderungen sind auf Oxydation oder Rk. mit dem Lösungsmittel zurückzuführen; reduziert k. alkal. KMnO_4 . — Die schnell verlaufende Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl führt zu *Tetramethyl- γ -glucose*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8$, farblose Fl., $\text{Kp}_{0,05}$ 122°, D_{15}^{20} 1,1644, n_D^{20} = 1,4585, $[\alpha]_D^{20}$ = -3,85 → -7,21° (c = 2,080 in W.), = -19,7° (c = 1,827 in Methylalkohol), = -17,1° (c = 1,641 in Bzl.), reduziert w. FEHLINGSche Lsg. und k. alkal. KMnO_4 ; mit 0,25%ig. methylalkoh. HCl entsteht wieder das Methylglucosid. — *Tetramethylglucosäurelactone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus 2 g Tetramethyl- γ -glucose in 200 ccm W., 16 ccm 2-n. NaOH u. 56 ccm wss. KMnO_4 (1 ccm = 0,01575 g KMnO_4), Sirup, n_D = 1,4519, $[\alpha]_D$ = +59,4° (c = 1 in A.) = +59 → +46° in wss. A. während 4 Std.; als Nebenprod. entsteht ein neutraler Stoff, der k. alkal. KMnO_4 , aber nicht sd. FEHLINGSche Lsg. reduziert, vielleicht ein *Tetramethylpentit*. — *Tetramethylsorbit*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$, aus Tetramethyl- γ -glucose in sehr verd. äth. Lsg. u. 2,5%ig. Na-Amalgam, $\text{Kp}_{0,4}$ 125°, n_D = 1,4568, $[\alpha]_D$ = -6,2° (c = 1,463 in W.). — Das Prod. der Einw. von CH_3J und Ag_2O auf eine Lsg. von γ -Methylglucosid in Aceton kann durch Dest. in zwei Fraktionen zerlegt werden. Zuerst geht *Trimethyloxy- γ -methylglucosidmonoacetone*, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (III.), farblose Fl., $\text{Kp}_{0,025}$ 105–106°, D_{15}^{20} 1,1133, n_D = 1,4493, über, das sich durch Fraktionierung in zwei Teile zerlegen läßt, die sich durch die Drehung unterscheiden: Fraktion I., $[\alpha]_D$ = -3,4° (c = 2,5 in Methylalkohol); Fraktion II., $[\alpha]_D$ = +7,6° (c = 2,5 in Aceton), in Methylalkohol inaktiv; bei der Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl entsteht zunächst *Trimethyloxy- γ -methylglucosid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Das höher sd. Prod. ist *Anhydrobis-(dimethyloxy- γ -methylglucosidmonoacetone)*, $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{13}$ (IV.), zäher Sirup, $\text{Kp}_{1,4}$ 200°, ll. in organischen Fl., n_D = 1,4587. (Journ. Chem. Soc. London 107. 524–41. April. [6/3.] Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe und Lösungen verschiedener Halogen- und Cyanderivate des Benzols und Toluols*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 2482; C. 1915. I. 42.) *p*-Dichlor- u. *p*-Dibrombenzol, *o*-, *m*- und *p*-Chlorbrombenzol, Benzonnitril, *o*-, *m*- und *p*-Tolunnitril zeigen als Dämpfe eine erhebliche Anzahl von Absorptionsstreifen, welche beim Auflösen in A. durch einige breitere, diffuse Bänder ersetzt werden. Die Isomeren unter diesen Verb. lassen deutlich Unterschiede in der Absorption erkennen, die besonders bei den *p*-Verb. hervortreten, u. die bei den Dämpfen größer sind als bei den Lsgg. Dem Phenylacetonitril, Benzylchlorid und Benzylalkohol fehlen im Dampfzustande die engen Streifen. Hexachlorcyclohexan u. Hexamethylbenzol sind stark durchlässig, Hexachlorbenzol etwas weniger. Bei höherer Temp. u. höherem Druck wird die Absorption der Dämpfe, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen enge Streifen zeigen, der der Lsgg. ähnlich. Die Erklärung der Erscheinungen entspricht den früher aufgestellten Regeln. (Journ. Chem. Soc. London 107. 496—509. April. [28/1.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

E. Biron und O. Morgulewa, *Färbungen der Gemische von Anilin mit aromatischen Nitroverbindungen*. Die Vff. untersuchten auf colorimetrischem und spektroskopischem Wege die Färbungen der Gemische von Anilin, Diäthylanilin usw. mit Nitrobenzol, *o*- und *m*-Nitrotoluol. Die relativen Werte für die Farbenintensitäten, d. h. die Intensität der Färbung, bezogen auf die Farbenintensität der Vergleichslsg., werden als relative spezifische Färbungen bezeichnet. Durch Multiplizieren der spezifischen Färbungen mit dem Molekularvolumen des jeweiligen Gemisches erhält man die molekularen Färbungen, d. h. die Farbenintensität einer Schicht, welche ein Grammolekül des Gemisches enthält. Im folgenden sind die maximalen molekularen Färbungen (I) und die entsprechende molekulare Konzentration des Amins (x) angegeben. Anilin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,528$. — Anilin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,567$. — Anilin + *m*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,565$. — Dimethylanilin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,452$. — Dimethylanilin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,488$. — Dimethylanilin + *m*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,490$. — Äthylanilin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,457$. — Äthylanilin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,485$. — Diäthylanilin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,401$. — Diäthylanilin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,443$. — *o*-Toluidin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,500$. — *o*-Toluidin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,489$. — *m*-Toluidin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,676$. — *m*-Toluidin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,500$. — Dimethyl-*o*-toluidin + Nitrobenzol: $I = 1$ bei $x = 0,395$. — Dimethyl-*o*-toluidin + *o*-Nitrotoluol: $I = 1$ bei $x = 0,438$. — Mit der Änderung der Färbung ist eine Verschiebung der Absorptionsstreifen im Spektrum verbunden; die Größe dieser Verschiebung ist aber der Farbenintensität nicht proportional. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse halten die Vff. die Existenz einer Verb. des Anilins mit Nitrobenzol nicht für bewiesen. Auf die Lage der maximalen Färbung übt die Zus. des aromatischen Amins einen größeren Einfluß aus, als die Zus. der Nitroverb. Vff. haben ferner die Färbungen der maximal gefärbten Lsgg. untereinander verglichen. In der folgenden Tabelle entspricht i'_{max} der Intensität der Färbungen gleich dicker Schichten der maximal gefärbten Lsgg., bezogen auf die Färbung von Anilin + Nitrobenzol ($= 1$). i_{max} , desgl., jedoch bezogen auf die Färbung des am schwächsten gefärbten Gemisches: Dimethyl-*o*-toluidin + *o*-Nitrotoluol ($= 1$). I_{max} , die entsprechenden Werte der molekularen Färbungen, bezogen auf Anilin + Nitrobenzol ($= 1$) (s. umstehende Tabelle).

Sämtliche Gemische mit Nitrobenzol sind stärker gefärbt, als die Gemische mit *o*-Nitrotoluol. Die Färbungen mit *m*-Nitrotoluol nehmen eine Mittelstellung

	i_{max}	i'_{max}	I_{max}
Anilin + Nitrobenzol	1,00	14,3	1,00
„ + o-Nitrotoluol	0,36	5,1	0,38
„ + m-Nitrotoluol	0,79	11,3	0,84
Dimethylanilin + Nitrobenzol	11,3	161,4	13,3
„ + o-Nitrotoluol	1,09	15,6	1,38
„ + m-Nitrotoluol	6,35	90,7	8,00
Äthylanilin + Nitrobenzol	6,71	95,7	7,85
„ + o-Nitrotoluol	1,50	21,3	1,89
Diäthylanilin + Nitrobenzol	8,28	118,3	10,74
„ + o-Nitrotoluol	0,70	10,0	0,99
o-Toluidin + Nitrobenzol	1,95	27,9	2,11
„ + o-Nitrotoluol	0,44	6,3	0,51
m-Toluidin + Nitrobenzol	1,84	26,3	2,01
„ + o-Nitrotoluol	0,45	6,4	0,52
Dimethyl-o-toluidin + Nitrobenzol	0,35	5,0	0,43
„ + o-Nitrotoluol	0,07	1,0	0,094

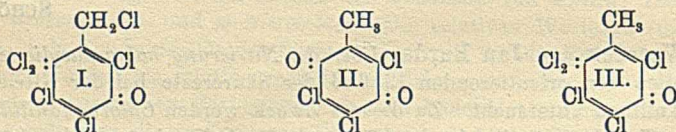
ein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1598—1613. Chem. Lab. des Forstinstituts.)
SCHÖNFELD.

Emil Votoček und Jan Burda, *Über die Nitrierung halogenacylierter Aniline*. Die Vff. haben den orientierenden Einfluß der Säurereste bei der Nitrierung von acylierten Anilinen untersucht. Zu diesem Zweck werden *Chloracetanilid*, *Dichloracetanilid* u. *Trichloracetanilid* in der Kälte mit überschüssiger rauchender Salpetersäure nitriert. Es entstehen Mononitroderivate der genannten Anilide. Die Stellung der Nitrogruppen wird durch Verseifung zu dem entsprechenden Nitranilin bestimmt. Es werden in den untersuchten Fällen stets nur das o- und p-Derivat erhalten, während das m-Derivat nicht gebildet wird. — *Chloracetylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 1 Mol. Chloracetylchlorid und 2 Mol. Anilin in Bzl. — Beim Eintragen von Chloracetanilid in konz. HNO_3 (94%) bei etwa 7° werden das *o-Nitrochloracetylanilin* und das *p-Nitrochloracetylanilin* erhalten, die durch fraktionierte Krystallisation aus sd. Toluol getrennt werden. — *p-Nitrochloracetylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Krystalle aus Toluol, F. 185—185,5°; in Toluol weniger l. als die entsprechende o-Verb., gibt beim Kochen mit 18% ig. HCl p-Nitranilin. Das von DEUTSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 350; C. 1908. I. 48) beschriebene Chloracet-p-nitranilid vom F. 152° dürfte ein unreines Prod. gewesen sein. — *o-Nitrochloracetylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Entsteht auch aus o-Nitranilin und Chloracetylchlorid in absol. Ä. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 90—93°; gibt mit alkoh. KOH eine Rotfärbung; liefert bei der Verseifung mit HCl o-Nitranilin. — *Dichloracetylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$. Aus 1 Mol. Dichloracetylchlorid u. 2 Mol. Anilin in Bzl. — Bei der Einw. von 94% ig. HNO_3 auf das Dichloracetanilid unter Eiskühlung entstehen das o-Nitro- und p-Nitroderivat des Dichloracetanilids, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol trennen lassen. — *p-Nitrodichloracetylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CHCl_2$. Krystalle aus Toluol, F. 147—148,5°; gibt bei der Verseifung mit 18% ig. HCl p-Nitranilin. — *o-Nitrodichloracetylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CHCl_2$. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 78—80°; l. in alkoh. KOH mit orangeroter Farbe; in sd. Toluol leichter l. als die entsprechende p-Verb.; gibt bei der Verseifung o-Nitranilin. — *Trichloracetylanilin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. Aus Anilin und Trichloracetylchlorid in Bzl., Krystalle aus verd. A., F. 95—97°. — Bei der Einw. von 94% ig. HNO_3 auf das Anilid entstehen o-Nitro- und p-Nitrotrichloracetanilid, die durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol getrennt werden. — *p-Nitrotrichloracetylanilin*. Nadeln aus A., F. 146—147°. — *o-Nitrotrichloracetylanilin*. Gelbe

Krystalle, F. 70—72°; l. in alkoh. KOH mit gelber Farbe. — Die Vff. haben mit Rücksicht auf die Behauptung von TINGLE und BLANCK, daß die Nitrierung des Acetanilids in Schwefelsäure wesentlich m-Nitroacetanilid liefert, die Nitrierung des Chloracetylanilins und des Trichloracetylanilins in konz. H_2SO_4 mittels eines Gemisches von 64%ig. HNO_3 und konz. H_2SO_4 durchgeführt. In ersterem Falle wird das o-Nitro- und das p-Nitrochloracetylanilin, in letzterem Falle das o-Nitro- und p-Nitrotrichloracetanilin neben einer Dinitroverb. erhalten. m-Derivate entstehen in keinem der beiden Fälle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1002—8. 12/6. [19/5.] Prag. Organ. Lab. d. böhmischen Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. Frh. von Walther und W. Zipper, *Beiträge zur Kenntnis des p-Chlor- und p-Brom-m-kresols*. Angesichts der Wichtigkeit des p-Chlor-m-kresols als Desinfektionsmittel haben die Vff. das dieser Verb. entsprechende Salicylsäureanalogon, die p-Chlor-m-kresotinsäure näher untersucht.

m-Kresol lieferte bei der Chlorierung unter verschiedenen Bedingungen folgende fünf Verb.: 2,4,6-Trichlor-m-kresol, $C_7H_5OCl_3$. Aus m-Kresol, in k. Eg. beim Sättigen mit Chlor. Schwach gelbe Nadeln oder Prismen, F. 45°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl., PAe. — 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid, $C_7H_5OCl_6$ (I).



Aus vorstehender Verb. in Eg. bei weiterem Einleiten von Chlor. Prismen aus A. oder Eg., F. 117°; wl. in k. A., unl. in W., flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht campherartig. — 1-Methyl-2,4,5-trichlorchinon (2,4,5-Trichlortoluchinon), $C_7H_5O_2Cl_3$ (II.). Aus m-Kresol in Eg. beim Einleiten von Chlor bei 100°. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 238° unter Zers.; wl. in k. A. und Chlf., wl. in Ä., ll. in Bzl., wl. in W.; flüchtig mit Wasserdämpfen; riecht schwach campherartig. — 1-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid, $C_7H_5OCl_6$ (III.). Aus m-Kresol in 90%ig. Essigsäure beim Sättigen mit Chlor bei 100°. Prismen aus A., F. 89—90°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. u. k. A., unl. in W.; flüchtig mit Wasserdämpfen. — 4,6-Dichlor-m-kresol, $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)^2(Cl)_2$. Aus p-Chlor-m-kresol in w. wss. Sodalsg. beim Einleiten von Chlor. Weiße Nadeln aus Ä., F. 45—46°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Rk. Ist die schon früher von CLAUS u. SCHWEITZER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 927) beschriebene, aber ihrer Konstitution nach nicht bestimmte Verb., die auch beim Chlorieren von m-Kresol in der Hitze entsteht. — p-Brom-m-kresol, $C_7H_7OBr = C_6H_3(CH_3)(OH)^2(Br)$. Aus m-Kresol in CCl_4 mit der berechneten Menge Brom bei —5 bis —10°. Nadeln aus Lg., F. 62°, wl. in k. PAe. und Lg., sl. in Pyridin. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht schwach kresolartig. 100 ccm W. lösen bei 19° 0,1713 g. — Benzoyl-p-brom-m-kresol, $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_3(CH_3)(OCO \cdot C_6H_5)^2(Br)$. Aus vorstehender Verb. mit Benzoylchlorid und Pyridin. Nadeln aus A., F. 83 bis 83,5°; unl. in W., ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — 4-Brom-6-chlor-m-kresol, $C_7H_5OClBr = C_6H_3(CH_3)(OH)^2(Br)(Cl)$. Aus p-Chlor-m-kresol u. Brom in CCl_4 . Weiße Nadeln aus PAe., F. 70—70,5°; wl. in W., ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — 2,4-Dibrom-6-chlor-m-kresol, $C_7H_5OClBr_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)^2(Br)_2(Cl)$. Aus p-Chlor-m-kresol und Brom in Eg. Weiße Nadeln aus PAe., F. 70—70,5°, Kp.₁₇ 177°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

p-Chlor-m-kresotinsäure, $C_8H_7O_3Cl = C_6H_3(CH_3)(OH)^2(COOH)(Cl)$. Aus wasserfreiem p-Chlor-m-kresolnatrium mit Kohlensäure unter Druck bei 160—175°. Weiße

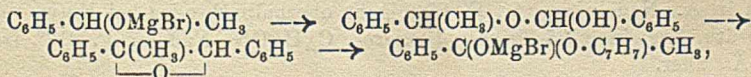
Blättchen aus A. oder Chlf., Nadeln aus W. oder Eg., F. 206—207°; ll. in Ä., wl. in k. A., W., Chlf. Mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. Schmeckt bitter; gibt mit FeCl₃ Phenolreaktion. 100 ccm W. lösen bei 12° 0,0120 g. Entsteht auch aus m-Kresotinsäure in Eg. beim Einleiten der berechneten Menge Chlor. NaC₆H₆O₃Cl. Blättchen aus A., wl. in k. W. Schmeckt bitter. K-Salz. Mkr. Nadeln aus W. Prismen aus A., ll. in W., wl. in k. A. — Li-Salz. Büschel von Nadeln aus A., ll. in W. — NH₄-Salz. Weiße Nadeln aus A., ll. in W. Neutrales Ca-Salz. Blättchen aus W., wl. in k. W. und A. — Neutrales Ba-Salz. Blättchen aus W., wl. in k. W. und A. — Ag-Salz. Nadelchen aus W. Pb-, Hg- und Al-Salz. Weiße Ndd. Mg-Salz. Blättchen aus W., sll. in W., wl. in k. A. — Mn-Salz. Hellviolette Nadeln aus W. Cu-Salz. Hellgrüner Nd. — Basisches Cu-Salz. Olivgrüne Blättchen, unl. in W. Bi-Salz, swl. in W. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäurehexamethylentetramin, C₁₄H₁₉O₈N₄Cl = (CH₂)₆N₄, C₆H₇O₃Cl. Aus den beiden Komponenten in A. Prismen aus A., F. 170° unter allmählicher Zers., wl. in Ä. u. Lg., ll. in h. W., in A. und Bzl. Die alkal. Lsg. fluoresciert schwach blau. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäures Antipyrin, C₁₉H₁₉O₄N₂Cl = C₈H₇O₃Cl, C₁₁H₁₁ON₂. Nadeln aus W. oder A., F. 128°, ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in k. W. und Ä. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäures Chinin, C₂₈H₃₁O₈N₂Cl = C₈H₇O₃Cl, C₂₀H₂₄O₂N₂. Ölige Abscheidung aus h. W., die beim Erkalten erstarrt; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in k. W. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäures Cinchonin, C₂₇H₂₉O₄N₂Cl = C₈H₇O₃Cl, C₁₉H₂₂ON₂. Undeutliche Krystalle aus W., ll. in A., wl. in Ä. — *p*-Brom-*m*-kresotinsäure, C₆H₃O₃Br = C₆H₂(CH₃)⁴(OH)³(COOH)⁴(Br)⁶. Aus m-Kresotinsäure und Brom in CCl₄. Vierseitige Säulen aus A., F. 221°. FeCl₃ gibt bläuliche Färbung; wl. in k. W., ll. in A. und Ä., wl. in Chlf. u. k. Bzl. Die Alkalisalze sind ll. in W. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₆H₅O₃Cl. Weiße Blättchen aus Methylalkohol, F. 55°, ll. in Bzl. und PAe., wl. in k. Methylalkohol. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäureäthylester, C₁₀H₁₁O₃Cl. Gelbliche Blättchen aus A., F. 52,5—53°. — *p*-Chlor-*m*-kresotinsäurepropylester, C₁₁H₁₃O₃Cl. Prismen, F. 21°, Kp₁₈, 168—170°. Riecht schwach, angenehm aromatisch; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe. — Methyläther des *p*-Chlor-*m*-kresotinsäuremethylesters (2-Methoxy-4-methyl-5-chlorbenzoesäuremethylester, C₁₀H₁₁O₃Cl. Aus dem Na-Salz des Chlorkresotinsäuremethylesters mit Methyljodid oder aus der S. in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 53—54°, Kp₁₄, 160°. — Methoxy-*p*-brom-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₀H₁₁O₃Br. Aus *p*-Brom-*m*-kresotinsäure mit Natriummethylat u. Dimethylsulfat. Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 45—46°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W.; riecht angenehm. — *p*-Brom-*m*-kresotinsäuremethylester, C₆H₅O₃Br. Entsteht gleichzeitig bei der Darst. vorstehender Verb. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 48°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in k. W., fast geruchlos. — Äthoxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₁H₁₃O₃Cl. Aus Natriumchlorkresotinsäuremethylester u. Äthyljodid bei 110°. Gelbliche Nadelchen aus verd. Methylalkohol, F. 54°, Kp₁₁, 170°. — Propyloxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₃H₁₅O₃Cl. Aus Natriumchlorkresotinsäuremethylester und Propylbromid bei 125°. Farbloses Öl, Kp₂₄, 188°. — Isopropyloxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₂H₁₅O₃Cl. Analog mit Isopropyljodid bei 140°. Fast farbloses, stark lichtbrechend Öl, Kp₁₉, 173°. — Butyloxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₃H₁₇O₃Cl. Analog mit Butyljodid bei 140°. Öl, Kp₂₀, 194°. — Isobutyloxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₃H₁₇O₃Cl. Analog mit Isobutylbromid, Kp₁₄, 187°. Erstarrt zu Prismen. — Isoamyloxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäuremethylester, C₁₄H₁₉O₃Cl. Analog mit Isoamyljodid. Gelbliches Öl, Kp₁₈, 197°. — Methoxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäure, C₆H₅O₃Cl = C₆H₂(CH₃)⁴(OCH₃)³(COOH)⁴(Cl)⁶. Aus dem Methylester durch Erhitzen mit Natronlauge. Nadeln oder Prismen aus A., F. 130°, wl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — Äthoxy-*p*-chlor-*m*-kresotinsäure, C₁₀H₁₁O₃Cl. Analog. Blättchen aus A., Nadeln aus CCl₄, F. 143°, wl. in k. W., ll. in A., Ä.,

Chlf. — *Propyloxy-p-chlor-m-kresotinsäure*, $C_{11}H_{13}O_3Cl$. Prismen aus CCl_4 oder W. F. 112°, ll. in A., Ä., Chlf. — *Isopropyloxy-p-chlor-m-kresotinsäure*, $C_{11}H_{13}O_3Cl$. Prismen aus W. oder Lg., F. 121°, ll. in A., Ä., Chlf. — *Butyloxy-p-chlor-m-kresotinsäure*, $C_{12}H_{15}O_3Cl$. Nadeln aus Lg., F. 96,5°, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf. — *Isoamyloxy-p-chlor-m-kresotinsäure*, $C_{13}H_{17}O_3Cl$. Blättchen aus Lg., F. 94°, wl. in k. W. — *Salicylsäure-1-methyl-6-chlorphenylester*, $C_{14}H_{11}O_3Cl$. Aus Salicylsäure u. p-Chlor-m-kresol mit Phosphoroxychlorid bei 150°. Nadeln aus A., F. 74°, unl. in W. — *p-Chlor-m-kresotinsäure-1-methyl-6-chlorphenylester*, $C_{15}H_{12}O_3Cl_2$. Aus p-Chlor-m-kresotinsäure u. p-Chlor-m-kresol mit Phosphoroxychlorid bei 140°. Nadeln aus Lg. oder Methylalkohol, F. 142°, wl. in k. A., ll. in Aceton. — *p-Chlor-m-kresotinsäurephenylester*, $C_{14}H_{11}O_3Cl$. Aus p-Chlor-m-kresotinsäure u. Phenol mit Phosphoroxychlorid bei 160°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 88°, unl. im W., ll. in A., Chlf., PAe., zll. in k. Bzl. — *p-Chlor-m-kresotinsäure-β-naphtholester*, $C_{18}H_{13}O_3Cl$. Aus p-Chlor-m-kresotinsäure und β-Naphthol mit Phosphoroxychlorid. Prismen aus Aceton, F. 137,5°, wl. in k. A. Von dem letztgenannten vier Verb. wurde im Vergleich mit dem gewöhnlichen Salol die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt. Sie verhalten sich dem gewöhnlichen Salol ganz ähnlich. Ihre therapeutische Verwendung ist also möglich.

Acetyl-p-chlor-m-kresotinsäure, $C_{10}H_9O_4Cl$. Büschelförmig vereinigte Nadeln aus CCl_4 oder Chlf., F. 146°. Schmeckt schwach bitter, ll. in Ä. u. A., wl. in k. Chlf. Wird beim Kochen mit W. zers. — *Acetyl-p-brom-m-kresotinsäure*, $C_{10}H_9O_4Br$. Krystalle aus Chlf., F. 155°. Fast geschmacklos, ll. in A. und Ä. — *p-Chlor-m-kresotinsäurechlorid*, $C_8H_6O_2Cl_2$. Aus p-Chlor-m-kresotinsäure und Thionylchlorid. Nadeln aus PAe., F. 48°. — *p-Chlor-m-kresotinsäureamid*, $C_8H_8O_2NCl$. Aus dem Chlorid mit NH_3 in trockenem Ä. Weiße Blättchen aus A., F. 239–240°, zll. in k. A., unl. in W., Ä., Chlf., Bzl. — *p-Chlor-m-kresotinsäureanilid*, $C_{14}H_{12}O_2NCl$. Weiße Blättchen aus A., F. 222°, unl. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. — *p-Chlor-m-kresotinsäure-p-phenetidid*, $C_{16}H_{16}O_3NCl$. Aus dem Chlorid und Phenetid. Weiße Blättchen aus A., F. 215°, unl. in W., wl. in k. A., swl. in Ä. — *4-Nitro-6-chlor-m-kresol*, $C_7H_6O_3NCl = C_6H_4(CH_3)(OH)^1(NO_2)^2(Cl)^6$. Aus p-Chlor-m-kresol in 80%ig. Eg. mit verd. Salpetersäure. Gelbe Blättchen aus A., F. 133,5°, wl. in W., Ä. und k. A. NH_4 -Salz. Orangegelbe Blättchen, wl. in k. W., F. 146° unter Zers. — Na-Salz. Rote Nadeln, wl. in A. und k. W. — K-Salz. Dunkelrote Blättchen, ll. in W. u. A. — Ba-Salz. Rote Blättchen, wl. in k. W. — Ca-Salz. Orangerote Nadeln, zwl. in W. und A. — Hg-Salz. Schwach braungelbe Blättchen, wl. in k. W., ll. in A. Cu-Salz. Hellgrüne Blättchen, wl. in W. und A. — Pb-Salz. Ziegelrot, wl. in W. und A. Ferrisalz. Gelb- bis schwarzbraune, federförmige Krystalle, ll. in A. und h. W. Al-Salz. Gelbe, federförmige Krystalle, ll. in W. und h. A. Chromsalze. Hellgrün, zll. in W. und A. Ag-, Au- u. Pt-Salz. Gelbe Blättchen, wl. in k. W. u. A. — *Anilinsalz*. Citronengelbe Blättchen, wl. in k. A., F. 134°. — *p-Toluidinsalz*. Hellgelbe Blättchen, wl. in W. und k. A., F. 133°. — *o-Toluidinsalz*. Hellgelbe Blättchen, wl. in k. W. und A., F. 132°. — *2,4-Dinitro-p-chlor-m-kresol*, $C_7H_5O_5N_2Cl = C_6H(CH_3)(NO_2)^2(OH)^3(Cl)^6$. Entsteht gleichzeitig mit der vorher erwähnten Mononitroverb. Gelbe Blättchen aus Lg., F. 69°, wl. in W., ll. in A. — NH_4 -Salz. $C_7H_5O_5N_3Cl$. Orangefarbige Nadeln. Über 190° langsame, bei 224° vollkommene Zers., ll. in W. und A. — Na-Salz. Orange, wl. in A. — K-Salz. Orangefarbige Nadeln, zll. in A. und W. — Ca-Salz. Goldgelbe Blättchen, wl. in A. und W. — Ba-Salz. Orangefarbige Nadeln, zwl. in W. und A. — Hg-Salz. Rotbraune Nadeln, ll. in W. und A. — Cu-Salz. Braune Nadeln, zll. in W. und A. — Pb-Salz. Braune Nadeln, zwl. in W. u. A. — Ferrisalz. Braune Blättchen, ll. in W. u. A. — Al-Salz. Braune Blättchen, ll. in W. u. A. — Cr-Salz. Blättchen, ll. in W. u. A. Ag-, Au- und Pt-Salz. Gelbe Nadeln, ll. in A., zwl. in W.

-- *Anilinsalz*. Orangegelbe Nadeln, wl. in k. W. u. A., F. 136°. — *p-Toluidinsalz*. Orangegelbe Nadeln, ll. in A., wl. im W., F. 145°. — *o-Toluidinsalz*. Orangegelbe Nadeln, ll. in A., wl. in W., F. 78°. — *4-Amino-6-chlor-m-kresol*, $C_7H_8ONCl = C_6H_3(OH)(NH_2)(Cl)$. Aus der Nitroverb. durch Reduktion mit Hydrosulfit. Weiße Blättchen aus W., F. 143°, sl. in A. und Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 304—414. 4/6. Dresden. Organ. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Joseph Marshall, *Die Einwirkung von Aldehyden auf Grignardsche Verbindungen*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 105. 527; C. 1914. I. 1749.) Bei Zusatz von 1 Mol. Aldehyd zu einer k., äth. Lsg. einer GRIGNARDSchen Verb. entsteht eine graue, krystallinische M., welche bei längerem Erhitzen anscheinend unverändert bleibt; ein weiteres Mol. Aldehyd verwandelt sie aber in eine schwere, bräunliche, zähe M., die durch Vereinigung des Aldehyds mit dem ersten Produkt entsteht. Die Zers. des Prod. aus 2 Mol. Benzaldehyd u. 1 Mol. C_6H_5MgBr liefert nun Benzophenon und Benzylalkohol, die durch Oxydation von Diphenylcarbinol und Reduktion von Benzaldehyd entstanden sind. SABATIER u. MURAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1496; C. 1914. I. 464) haben bei dieser Rk. hauptsächlich Tetraphenyläthan erhalten, das ebenso wie Diphenylmethan ein durch überschüssiges Mg erzeugtes Reduktionsprod. des Diphenylcarbinols oder des Diphenylcarbinylmagnesiumbromids ist. Ebenso entsteht aus CH_3MgJ und 2 Mol. Benzaldehyd Benzylalkohol u. Acetophenon; letzteres kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Phenylstyrylketon, das in Teil I. als *Methyldeoxybenzoin* beschrieben worden ist. Ähnlich verhalten sich aliphatische Aldehyde, denn überschüssiger Acetaldehyd gibt mit C_6H_5MgBr Acetophenon und Benzoylacetone. Diese Ergebnisse lassen sich durch die oxydierende Wrkg. des überschüssigen Aldehyds erklären. Da nun für die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylalkohol die B. eines durch Addition entstandenen Zwischenprod. (vgl. KOHN, TRANTOM, Journ. Chem. Soc. London 75. 1155; C. 1900. I. 193) wahrscheinlich ist, wird man auch hier annehmen können, daß Phenylmethylcarbinylmagnesiumbromid, $C_6H_5 \cdot CH(OMgBr) \cdot CH_3$, mit Benzaldehyd das Prod. $C_6H_5 \cdot C(OMgBr)(O \cdot C_7H_7) \cdot CH_3$ liefert, das zu Benzylalkohol und Acetophenon hydrolysiert wird. Hiermit steht im Einklang, daß vor der Hydrolyse weder Benzylalkohol, noch Acetophenon in der äth. Schicht zu finden sind. Die Rk. kann dann weitergehen, indem durch Kondensation u. Oxydation noch $C_6H_5 \cdot C(OMgBr)(O \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(OMgBr)(O \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(O \cdot C_7H_7) \cdot C_6H_5$ und hieraus Dibenzoylmethan entstehen. Da die B. der intermediären Orthoverb. wahrscheinlich durch die folgenden Stufen geht:



so könnte bei einem tertiären Carbinylmagnesiumhalogenid keine Oxydation eintreten, weil die B. eines Äthylenoxyds hier nicht möglich ist; tatsächlich erhält man aus Benzaldehyd und Diphenylmethylcarbinylmagnesiumbromid kein Oxydationsprod. Auch zwischen einem sek. Carbinylmagnesiumhalogenid und einem Keton müßte eine Rk. eintreten, da ein Äthylenoxyd möglich ist; in Übereinstimmung hiermit vereinigen sich Diphenylcarbinylmagnesiumbromid und Acetophenon miteinander zu einem Prod., das bei der Hydrolyse Diphenylcarbinyläther und Acetophenon gibt. Essigester setzt sich mit Carbinylmagnesiumhalogeniden zu den Essigsäureestern der Carbinole um. Die B. von Alkylbromiden bei der Einw. von Ameisensäureester kann so erklärt werden, daß die zuerst entstehenden Ameisensäurecarbinylester durch $C_2H_5O \cdot MgBr$ in die Bromide verwandelt werden.

Experimentelles. Aus molekularen Mengen Benzaldehyd u. C_6H_5MgBr er-

hält man etwa 55% Ausbeute an *Diphenylcarbinol*, verwendet man aber die doppelte Menge Mg, so entsteht als Hauptprod. *Tetraphenyläthan*. — In Ggw. überschüssigen Mg entsteht aber aus Benzophenon und C_6H_5MgBr nur *Triphenylcarbinol*, kein Hexaphenyläthan. — 1 Mol. Benzaldehyd u. p-Tolylmagnesiumjodid geben *Phenyl-p-tolylcarbinol*, bei Anwendung von 2 Mol. Benzaldehyd entstehen *Benzylalkohol* und *Phenyl-p-tolylketon*. — Aus der bei 15 mm unter 150° sd. Fraktion der Prodd. der Rk. zwischen Benzaldehyd u. CH_3MgJ (vgl. Teil I.) läßt sich mittels $CaCl_2$ Benzylalkohol isolieren und Acetophenon; aus der äth. Lsg. der bei 200—225° sd. Fraktion fällt HCl das Hydrochlorid des *Phenylstyrylketons*, das ferner durch das Dibromid und durch die Umwandlung in 1,3,5-Triphenylpyrazolin gekennzeichnet wurde; die äth. Lsg. enthält *Dibenzoylmethan*. — 1,5 Mol. Benzaldehyd werden mit äth. C_2H_5MgJ 24 Stdn. erwärmt; die bei 15 mm bis 160° sd. Fraktion der Prodd. enthält Benzaldehyd, Benzylalkohol, *Phenyläthylcarbinol* und *Propiophenon*; aus der alkoh. Lsg. der bis 240° sd. Fraktion kristallisiert *Dibenzoyläthan*, $C_{16}H_{14}O_2$, ll. in Bzl., sd. A., PAe. — *1,3,5-Triphenyl-4-methylpyrazol*, $C_{22}H_{18}N_2$, aus molekularen Mengen Dibenzoyläthan u. Phenylhydrazin beim Erwärmen, Nadeln aus A., F. 125°, ll. in CCl_4 . — *3,5-Diphenyl-4-methylisoxazol*, $C_{16}H_{15}ON$, aus Dibenzoyläthan und $NH_2 \cdot OH$, HCl beim Kochen in verd. A., Tafeln, F. 127°. — *Bromdibenzoyläthan*, $C_{16}H_{13}O_2Br$, aus Dibenzoyläthan und Br in CCl_4 , farblose Prismen aus verd. A., F. 65°.

Entsprechend erhält man mittels C_3H_7MgJ aus Benzaldehyd *Dibenzoylpropan* (Äthylidibenzoylmethan), $C_{17}H_{16}O_2$, farblose Nadeln aus A., F. 87°, unl. in W., ll. in organischen Fl. — *Bromdibenzoylpropan*, $C_2H_5 \cdot CBr(CO \cdot C_6H_5)_2$, sechsseitige Prismen aus A., F. 52°. — *1,3-Diphenyl-2-äthylisoxazol*, aus Dibenzoylpropan bei mehrstünd. Kochen mit $NH_2 \cdot OH$, HCl, farblose Nadeln, F. 93°. — *1,3,5-Triphenyl-4-äthylpyrazol*, $C_{23}H_{20}N_2$, aus je 1 Mol. Dibenzoylpropan und Phenylhydrazin bei 4-stünd. Erhitzen, farblose Nadeln aus PAe., F. 84—85°, Kp.₁₅ 265°. — Aus überschüssigem Benzaldehyd und Isopropylmagnesiumjodid entstehen hauptsächlich *Phenylisopropylcarbinol* und *Phenylisopropylketon*. — Zur Darst. von *Phenylbenzylcarbinol* muß man erheblich mehr Benzylbromid und weniger Benzaldehyd als je 1 Mol. nehmen, da große Mengen Dibenzyl entstehen; bei überschüssigem Benzaldehyd entstehen *Phenylbenzylketon* u. *Dibenzoylphenylmethan*, $C_{21}H_{16}O_2$, farblose Nadeln aus A., F. 149°, fast unl. in k. A., liefert bei 4-stünd. Erhitzen mit Phenylhydrazin *1,3,4,5-Tetraphenylpyrazol*, Nadeln aus A., F. 167°. — *Bromdibenzoylphenylmethan*, aus dem Diketon und Br in CCl_4 , Prismen aus A., F. 147°. — *Dibenzoylphenylmethanoxim*, $C_{21}H_{17}O_2N$, aus dem Diketon und $NH_2 \cdot OH$ bei 4-stünd. Kochen in A., Nadeln aus A., F. 153°, geht oberhalb F. oder bei Einw. von PCl_5 auf die äth. Lsg. in *3,4,5-Triphenylisoxazol*, $C_{21}H_{15}ON$, Nadeln, F. 212°, fast unl. in A., Ä., über.

Das in Teil I. erwähnte, aus Benzaldehyd und Dimethylcarbinylmagnesiumjodid als Hauptprod. erhaltene Keton mit Kp.₁₅ 165° ist *Styrylmethylketon*. — Bei 20-stünd. Erwärmen von C_6H_5MgBr mit 4 Mol. Acetaldehyd entstehen als neutrale Prodd. *Acetophenon* und anscheinend etwas *Phenylpropenylketon*; in verd. NaOH löst sich *Benzoylacetone*. — Aus Acetaldehyd und Isopropylmagnesiumjodid erhält man *Aceton*, *Isopropylalkohol* und etwas *Äthylidenacetone*. — Erhitzt man das Prod. aus Benzaldehyd und C_6H_5MgBr (Diphenylcarbinylmagnesiumbromid) 20 Stdn. mit Acetophenon, so wird letzteres gebunden, bei der Hydrolyse aber neben *Benzhydriläther*, $C_{26}H_{22}O$, F. 110°, zurückerhalten. — Das Prod. aus Benzaldehyd und CH_3MgJ (Phenylmethylcarbinylmagnesiumjodid) gibt mit Essigester *Essigsäurephenylmethylcarbinylester*, Kp.₁₅ 105—108°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 509 bis 523. April. [12/2.] Leeds. Univ.)

N. Waljaschko und M. Boltina, *Absorptionsspektren und Konstitution von Benzolderivaten. Dialdehydo-, Dinitro- und Aldehydonitrobenzole.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 751. 961; C. 1910. II. 1751. 1752.) Die Spektren der drei isomeren *Dialdehydo-, Dinitro- u. Aldehydonitrobenzole* zeigen 3 Absorptionsstreifen. In allen Fällen bleibt der Charakter der Monosubstitutionsprodd. (des Benzaldehyds bei den Dialdehydobenzolen, des Nitrobenzols bei den Dinitro- u. Nitroaldehydverb. bewahrt. Da die Moleküle der Monosubstitutionsprodd. zwischen zwei isomeren Zuständen oszillieren (vgl. l. c.), so muß die gleiche Annahme für die Disubstitutionsprodd. gemacht werden. Die Einführung der zweiten NO_2 - oder CHO-Gruppe beeinflußt hauptsächlich die Intensität der Absorption; die Verschiebung der Absorption wird dadurch nicht wesentlich beeinflußt. In dieser Beziehung lassen sich die beiden Gruppen mit der CH_3 - und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ -Gruppe vergleichen (l. c.). Die auxochromen Gruppen der zweiwertigen Phenole u. des Phenylendiamins geben Absorptionsspektren vom Phenoltypus; sie erinnern an die Spektren des Anilins und des Phenols; der Einfluß der zweiten Gruppe äußert sich hauptsächlich in einer Änderung der Intensität. Ähnliche Beziehungen ließen sich bei Ggw. von zwei gleichen oder verschiedenen antiauxochromen, bezw. chromophoren Gruppen (CHO und NO_2) feststellen. Erst die Kombination von CHO und NO_2 mit starken Auxochromen (OCH_3 , OH, ONa, NH_2) hat eine Änderung des Absorptionstypus zur Folge. Diese Änderungen der Spektren können nicht auf chinoiden Umwandlungen zurückgeführt werden. Dies wurde bestätigt durch die Unters. der Spektren der Na-Salze der *aci-Nitroverb.* Die Reaktionsfähigkeit von CHO und NO_2 gegenüber Na-Alkoholat hängt von der Verteilung dieser Gruppen ab. Am wenigsten reaktionsfähig sind die *m-Dialdehydo- u. Nitroverb.* Demgegenüber zeigen die *o-* und *p-*Isomeren eine gewisse Spannung im Molekül u. eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Substituenten, wobei der zweite Substituent bestrebt ist, sich unter dem Einfluß des Alkoholats der auxochromen Gruppe zu nähern (*Terephthalaldehyd*), bezw. durch die auxochrome Gruppe OR ersetzt zu werden (*Dinitrobenzol*). Darin zeigt sich das Bestreben der Moleküle der betreffenden Verb., ein beständiges Ringsystem mit chromophorer u. auxochromer Gruppe zu bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1741—80. 10/1. Pharm. Lab. Univ. Charkow.)

SCHÖNFELD.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Über die Konstitution des Linalools.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1914. II. 229.) Nachzutragen ist folgendes: *Tetrahydro-l-linalool*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, D_{17}^{17} 0,836; Acetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, D_{17}^{17} 0,878. — *Methylisohexylketon*, Kp. 167—169°; Semicarbazone, Blättchen aus A. + PAe., F. 153—154°, wl. in Ä. — *Tetrahydro-i-linalool*, Kp.₁₂ 88—89°, D_4^0 0,843; Phenylurethan, F. ca. 50°. (Ann. Chim. [9] 2. 389—402. November bis Dezember 1914.)

DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch und Ph. Landrieu, *Untersuchungen über die sauren Salze der zweibasischen Säuren. II. d-Camphorate verschiedener Metalle.* (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 5; C. 1914. II. 712.) (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1914. I. 1273.) Nachzutragen ist folgendes: *d-Bariumcamphorate*. 1. Neutrales Ba-Camphorat, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch genaue Neutralisation der Camphersäure mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der Hitze, Nadeln; 100 Tle. W. lösen bei 13—14° 69,7 u. 71,06 Tle. wasserfreies Salz. — 2. Hemibariumdicamphorat, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kleine, wl., orthorhombische (WYROUBOW) Krystalle aus W., a : b : c = 0,9973 : 1 : 0,5187, scheidet sich stets ab, wenn man in 100 g einer Lsg., die mehr als 2,6 u. weniger als 40,2 g neutrales Camphorat enthält, mehr als 0,4 g Camphersäure löst. Das Salz ist schwerer l. als die freie S. und

das neutrale Salz u. daher aus h. W. unzers. krystallisierbar. — d-Strontiumcamphorate. 1. Neutrales Strontiumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Sr \cdot 4H_2O$, erhalten wie das Ba-Salz; 100 Tl. W. lösen bei 13–14° 19,80 u. 20,4, bei 98–99° 14,75 Tle. wasserfreies Salz. — 2. Hemistrontiumdicamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Sr \cdot 3C_{10}H_{16}O_4 \cdot H_2O$, feine, wl., nicht zerfließliche Nadeln, die sich stets abscheiden, wenn man in 100 g einer Lsg., welche mehr als 6,5 u. weniger als 18 g neutrales Salz enthält, Camphersäure löst. — d-Calciumcamphorate. Das neutrale Calciumcamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Ca$, erhalten durch Neutralisieren der Camphersäure mit Kalkmilch, krystallisiert aus k. wss. Lsg. mit 7 Mol. W. in großen, an der Luft etwas verwitternden, triklinen (WYROUBOW) Prismen, $a : b : c = 0,6018 : 1 : 0,8756$, bei etwa 100° in kleinen, undurchsichtigen, luftbeständigen Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich ein Gemisch von freier Camphersäure mit wasserfreiem, neutralem Calciumcamphorat ab. 100 Tle. W. lösen bei 15° 7,97 Tle. des Hydrats + 7 Mol. W., berechnet als wasserfreies Salz, bei 100° 9,505, bei 15° 13,908 Tle. des Hydrats mit 4 Mol. W., berechnet als wasserfreies Salz. — Die sauren Camphorate des Ba, Sr u. Ca sind nicht beständig.

d-Magnesiumcamphorate. Gleich dem Ca bildet auch das Mg nur ein neutrales Camphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mg$, welches aus k. W. mit 14, aus ca. 100° h. W. mit 5 Mol. W. krystallisiert. Das Hydrat mit 14 Mol. W. besteht aus langen, glänzenden Nadeln, die an trockner Luft 7 Mol. W. verlieren, das Salz mit 5 Mol. W. bildet ein mattes Krystallpulver. — d-Mangancamphorate. Neutrales Mangancamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mn$, erhalten durch Sättigen einer wss. Camphersäurelsg. mit Mangancarbonat, scheidet sich aus h. Lsg. mit 1 Mol., aus k. Lsg. mit 2 Mol. Krystallwasser ab und bildet im ersteren Falle ein mikrokrystallinisches Pulver von gelblichweißer Farbe, im letzteren Falle etwas heller gefärbte Nadeln. — Mangantricamphorat, $C_{10}H_{14}O_4Mn \cdot 2C_{10}H_{16}O_4 \cdot 4H_2O$, weiße Krystallbüschel, in k. W. leichter l. als in h., wird durch W. in freie S. u. neutrales Salz zerlegt. — d-Kobaltcamphorate. Gelegentlich wurde beobachtet, daß das neutrale rosafarbene Kobaltcamphorat wasserfrei werden kann, ohne eine blaue Farbe anzunehmen; die Farbe wird lediglich etwas dunkler u. violettstichig. — Das Hemikobaltcamphorat, $C_{10}H_{15}O_4Co_{0,5}$, scheidet sich in der Kälte in rosafarbenen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser ab, die an der Luft wasserfrei werden, wobei ihre Farbe in ein dunkleres Rosaviolett übergeht. Durch W. wird das saure Salz in freie S. u. neutrales Salz zerlegt. — d-Piperidincamphorate. Dargestellt wie die Ammoniumsalze. Das neutrale Piperidincamphorat, $C_{10}H_{16}O_4 \cdot 2C_5H_{11}N$, bildet farblose, zerfließliche Täfelchen, das Monopiperidincamphorat, $C_{10}H_{16}O_4 \cdot C_5H_{11}N \cdot H_2O$, lange, durchscheinende, flache Prismen. Letzteres Salz wird durch W. in freie S. u. neutrales Salz zerlegt. — d-Chinolinecamphorate. Das Chinolin lieferte keine gut ausgebildeten Salze, indessen konnte festgestellt werden, daß auch hier das saure Salz durch W. in die freie S. und das neutrale Salz zerlegt wird. (Ann. Chim. [9] 2. 333–89. Nov.–Dez. 1914.)

DÜSTERBEHN.

Berthold Rassow und Hermann Gruber, Über p-Cyan- und p-Carboxylbittermandelölgrün. Die von NOELTING u. GERLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2041; C. 1906. II. 242) aufgestellte Regel über den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Nuancen des Bittermandelölgrüns konnte von den Vf. auch für die Cyanderivate bestätigt werden. Das p-Cyanbittermandelölgrün ist erheblich gelbstichiger als die Muttersubstanz. Außerdem konnte die Reihe der Carboxylderivate des zugehörigen Farbstoffs vervollständigt und gleichzeitig der [noch fehlende Beweis geführt werden, daß das Chromgrün der Farbenfabriken vorm. BAEYER & Co. wirklich die m-Carbonsäure des Bittermandelölgrüns ist. Von der p-Carbonsäure des Malachitgrüns konnten neben den intensiv grünen sauren und neutralen

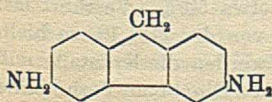
Sulfaten des Farbstoffs auch das farblose Carbinol und das hellbräunliche, in Lsg. gelbe Kaliumsalz dargestellt werden. Das Carbinol spaltet weder beim Aufbewahren, noch beim Erhitzen für sich oder in wss. Lsg. H_2O ab. Die B. des Farbstoffs findet aber sofort statt, wenn man der wss. Lsg. etwas S. zusetzt. Die p-Carbonsäure färbt nicht nur tierische Faser, sondern auch chromgebeizte Baumwolle intensiv grün. Da aber die S. und ihr Alkalisalz farblos, bezw. bräunlich sind, muß das Chromhydroxyd auf der Faser als S. fungieren. Die p-Carbonsäure ist farbstärker als die m-Verb., aber weniger farbstark als das unsubstituierte Malachitgrün.

Experimenteller Teil. *p-Cyanbenzaldehyd*. Aus p-Aminobenzaldehyd durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanürslg. bei -2° , Kp.₁₂ 133°. Farblose, flache Nadeln aus W., F. 92°. — *4¹,4²-Di-(dimethylamino)-triphenylmethan-4³-nitril (p-Cyanleukomalachitgrün)*, $C_{24}H_{26}N_8$. Aus p-Cyanbenzaldehyd u. Dimethylanilin mit A. u. Phosphoroxchlorid. Gelbe Krystalle aus A., F. 158—160° unter Grüntfärbung, unl. in W., ll. in Ä. und h. A. Gelb l. in SS. — *4¹,4²-Di-(dimethylamino)-triphenylmethylalkohol-4³-nitril (Carbinol des p-Cyanmalachitgrüns)*, $C_{24}H_{28}ON_8$. Aus vorstehender Verb. in wss. Suspension durch Oxydation mit verd. Schwefelsäure und frisch gefälltem Manganoxyddihydroxyd. Farblose, warzenförmige Krystallaggregate aus Ä. oder hochsd. PAe., F. 132°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — Dihydrochlorid, $C_{24}H_{26}ON_8 \cdot 2HCl$. Weißer Nd. aus Ä. bei Ausschluß von Feuchtigkeit. Geht leicht in das Farbsalz über. Pikrat und Oxalat sind weißgrüne Ndd., die fast augenblicklich in die Farbsalze übergehen. — *p-Cyanmalachitgrün*. Chlorid, $C_{24}H_{24}N_8Cl = C(C_6H_4 \cdot CN)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$. Aus dem Dihydrochlorid des Carbinols durch Umfällen aus A. mit Ä. Bronzefarbige M., sll. in W., zll. in A. mit intensiv grüner Farbe. — *Pikrat*, $C_{24}H_{24}N_8OC_6H_5(NO_2)_3$. Bronzefarbiges, kristallinisches Pulver aus A., F. 188—190°, wl. in W. und k. A. Färbt sich beim Stehen an der Luft dunkelgrün.

4¹,4²-Di-(dimethylamino)-triphenylmethan-4³-carbonsäure (Leukomalachitgrün-p-carbonsäure), $C_{24}H_{26}O_2N_8 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus p-Cyanleukomalachitgrün beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 252° (bei 240° Braunfärbung). — $KC_{24}H_{26}O_2N_8$. Voluminöser Nd. aus konz. h. wss. Lsg. — *Malachitgrün-p-carbonsäure*. Das saure Sulfat entsteht aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Manganoxyddihydroxyd u. Schwefelsäure. — Saures Sulfat, $C_{24}H_{26}O_6N_8S = C(C_6H_4 \cdot COOH)[C_6H_4N(CH_3)_2] : C_6H_4 : N(CH_3)_2OSO_3H$. Bronzefarbige Flocken aus A. + Ä., zll. in W. u. k. A. Zers. sich beim Erhitzen unter Braunfärbung. — Neutrales Sulfat, $(C_{24}H_{26}O_2N_8)_2SO_4$. Aus dem sauren Sulfat durch Neutralisation mit KOH in wss. Lsg. Bronzefarbiger Nd. aus A. + Ä., zwl. in W. — *Malachitgrün-p-carbonsäureleukohydrat*, $C_{24}H_{28}O_2N_8 = HO \cdot C(C_6H_4 \cdot COOH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Aus dem Sulfat der Malachitgrün-p-carbonsäure mit Kalilauge. Fast farblose, kurze Nadeln aus Ä. Bräunt sich bei 230°; bei 268° ist alles geschm. Färbt sich an der Luft leicht grün, unl. in W., ll. in A. und Ä. Färbt sich mit verd. S. tiefgrün. — $KC_{24}H_{24}O_8N_8$. Weißgelbe M. aus W. Das Nitril des Malachitgrüns färbt Wolle und tannierte Baumwolle gelbstichig grün. Malachitgrün-p-carbonsäure färbt Wolle und chromierte Baumwolle gelbstichig grün. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 341—57. 4/6. Leipzig. Technol. Abteil. d. chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Hermann Emde, Diaminofluorene. Es war zu erwarten, daß das Studium der Derivate des 3,6-Diaminofluorens (s. nebenstehend) Einblicke in das Verhalten des mittelständigen Fünfringes gewähren würde, jedoch führten die Versuche zur Darstellung dieser Verbindung bisher nicht zum Ziele. Bei diesen Versuchen wurden folgende Beobachtungen gemacht.

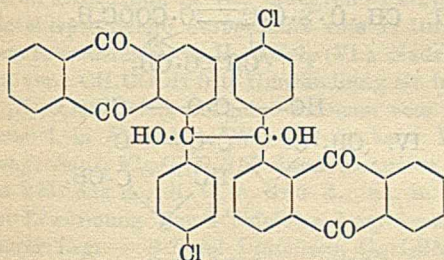


Das Verfahren von ULLMANN und FRENTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 726; C. 1905. I. 873) zur Darst. von *m,m'*-Dinitrodiphenyl aus der Diazoverb. des *m*-Nitranilins und Cu_2Cl_2 liefert nur geringe Ausbeute. Die ältere Methode von BRUNNER und O. N. WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1023) hat sich in folgender Arbeitsweise als brauchbar erwiesen. Man schüttelt 1 Teil gepulvertes Dinitrodiacetbenzidin mit 2 Tln. Methylalkohol an, gibt 1 Teil wss., 50%ig. Kalilauge hinzu, erhitzt $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler, gießt in 10 Tle. h. W. und läßt das *Dinitrobenzidin* auskrystallisieren. 1 Teil des letzteren mischt man mit 2 Tln. W. und 3 Tln. H_2SO_4 , verrührt den h. Brei mit weiteren 3 Tln. W., kühlt von außen ab, diazotiert bei höchstens $+12^\circ$ mittels $\frac{5}{1}$ -n. NaNO_2 -Lsg., filtriert in 5 Tln. A. und erhitzt auf dem Wasserbade. Die Reduktion des *m,m'*-Dinitrodiphenyls, F. 200° , führt man mit SnCl_2 in Eg. aus. — *m,m'*-Diaminodiphenyl, harte Prismen aus Bzl., weiße Nadeln aus W., F. $93,5^\circ$, wl. in W. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, Krystalle aus A. + Ä., zers. sich bei etwa 300° , ll. in W. und verd. A., schwerer in absol. A. Das Sulfat ist in W. leichter l. als das Benzidinsulfat. Das Nitrat krystallisiert aus W. in bräunlichen Nadeln, die oberhalb 200° verkohlen, ohne zu schm. — Die SCHIFFSche Base aus *m,m'*-Diaminodiphenyl und Formaldehyd wechselt in ihrer Beschaffenheit mit den Versuchsbedingungen. Die Verss., diese Base mit *m,m'*-Diaminodiphenylchlorhydrat zum 3,6-Diaminofluoren zu kondensieren, sblugen fehl.

Bei der direkten Nitrierung des Fluorens zu Dinitrofluoren entsteht stets das 2,7-Dinitrofluoren als Hauptprod. Das aus 200 g Fluoren, 1000 ccm HNO_3 , D. 1,52, und 1000 ccm Eg. bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. entstehende Nitroprod. lieferte bei der Reduktion durch Zinkstaub u. Eg. ein Basengemisch, welches sich durch mühsames Fraktionieren aus Bzl. in mehrere Anteile zerlegen ließ. Das Hauptprod., das 2,7-Diaminofluoren, krystallisiert aus Bzl. in großen, prismatischen Säulen, F. 162° ; das Acetat zers. sich bei 274° . Die Fraktion vom F. 198° ist vielleicht identisch mit 2,6,7-Triaminofluoren. Die Fraktion vom F. 156° ist ein neues Diaminofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$, weiße Nadeln aus h. W., swl. in W. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, wird bereits durch viel W. in die freie Base und HCl zers. Acetat, zers. sich bei 269° . (Apoth.-Ztg. 30. 293—95. 2/6. [1911/12.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alfred Schaarschmidt, *Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen, bzw. Phthaloyl-3,3-benzophenonen*. I. Der Vf. hat kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 831; C. 1915. I. 1316) darauf hingewiesen, daß die Benzoyl-1-anthrachinone bei der Reduktion in saurer Lsg. intensiv blau bis blaugrün gefärbte Prodd. liefern, die in Alkalien unl. sind u. sich in alkal. Natriumhydrosulfatlsg. mit der typischen roten Farbe des Leukoanthrachinons lösen. Hiernach dürfte eine neue Reihe von Reduktionsprodd. der Anthrachinonreihe vorliegen. Läßt man auf eine Lsg. von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in konz. H_2SO_4 die einem halben Molekül Wasserstoff entsprechende Menge Aluminiumbronze bei $20-30^\circ$ einwirken, so erhält man eine in smaragdgrünen Nadeln krystallisierende Verb., die im auffallenden Licht einen rotvioletten Oberflächenglanz zeigt. Trägt man die grüne Verb. in W. ein, so erhält man ein violettes Pulver, das nach der Analyse die Zus. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}$ besitzt. Es beginnt bei 218° zu sintern und schm. bei $220-222^\circ$. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit grüner Farbe; aus dieser Lsg. fällt auf Zusatz von W. zunächst das grüne Prod. aus, das bei weiterer Verdünnung in das blaue Endprod. übergeht. Die Konzentrationsgrenze der Schwefelsäure, oberhalb der die grüne Verb. noch beständig ist, liegt bei etwa 50%. Verrührt man die mit konz. H_2SO_4 benetzten grünen Krystalle mit HCl von der D. 1,19, so bleibt die grüne Farbe erhalten; beim Waschen mit konz. HCl werden die Krystalle mißfarbig und gehen schließlich in das blaue Endprod. über. Die blaue Verb. bildet

beim raschen Erwärmen mit alkal. Natriumhydrosulfitslg. eine rotbraune Lsg., an deren Oberfläche sich bei Zutritt der Luft das blaue Prod. in Form einer blauen Haut regeneriert. Bei längerem Erhitzen der Lsg. tritt die B. einer blauen Blume nicht ein. In organischen Lösungsmitteln ist das blaue Prod. wl., beim Aufsieden mit höher sd. Lösungsmitteln scheint Zers. einzutreten. Die in der Kälte entstehenden Lsgg. zeigen je nach der Natur des Lösungsmittels charakteristische Farbenunterschiede und Fluoreszenzerscheinungen. Aliphatische und aromatische KW-stoffe (Bzn., Bzl., Toluol), sowie Pyridin, Dimethylanilin u. Essigsäureanhydrid geben rote Lsgg. mit roter Fluorescenz, während Lösungsmittel, die alkoh. oder phenolisches Hydroxyl, die Carboxyl- oder die Aminogruppe enthalten, z. B. A., Methylalkohol, Phenol, Anilin, Essigsäure, blaue Lsgg. ohne Fluoreszenzerscheinungen liefern. Die Farbe der roten Lsgg. in KW-stoffen etc. schlägt auf Zusatz von A. oder Eg. unter Verschwinden der Fluorescenz in Blau um. Die rot fluoreszierenden Lsgg. verlieren beim Stehen ihre Fluorescenz; die blauen, alkoh. oder essigsäuren Lsgg. behalten ihre Färbung längere Zeit. Die Farbenänderungen dürften auf die Einw. des Lichtes zurückzuführen sein. Der Vf. diskutiert die Konstitution des blauen Endproduktes. Diesem kommt nicht die Formel $C_{31}H_{12}O_3Cl$, sondern die doppelte, $C_{12}H_{24}O_6Cl_2$, zu. Ihm ist die nebenstehende Formel zu-



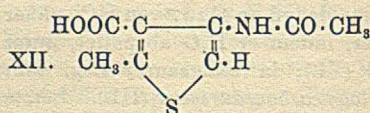
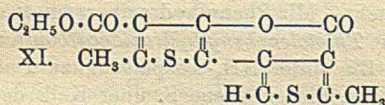
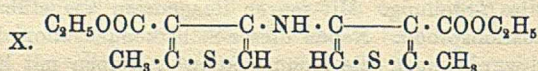
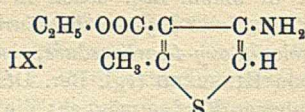
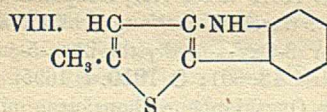
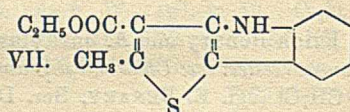
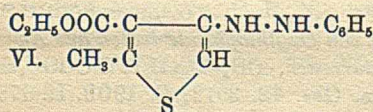
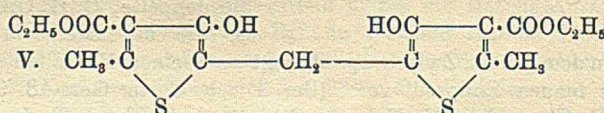
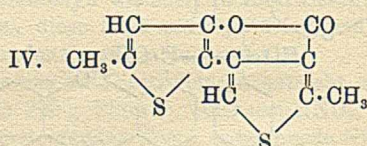
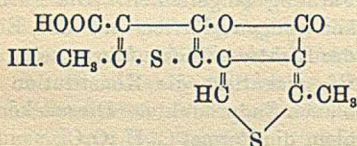
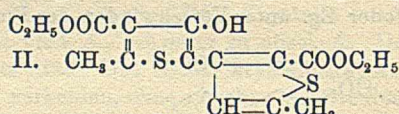
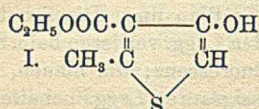
zuschreiben. In dem grünen Zwischenprod. liegt nach seinem Verhalten eine Schwefelsäureverb. des blauen Endprod. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 973—78. 12/6. [14/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. u. Chem.-techn. Inst. d. Techn.-Hochschule.)

SCHMIDT.

Erich Benary und A. Baravian, *Synthese von Oxythiophenderivaten aus Aminocrotonsäureester*. α -Chloracetyl- β -aminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (vgl. E. BENARY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3912; C. 1909. II. 1797), reagiert in alkoh. Lsg. schon in der Kälte mit KSH unter NH_3 -Abspaltung und gibt 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäureäthylester (I); durch Verseifung erhält man die 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäure, isomer mit der 3-Oxy-4-methylthiophen-5-carbonsäure von HINSBERG (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 901; C. 1910. I. 1695). Vorbeschriebenes Verf. ermöglicht die Synthese von Oxythiophencarbonsäuren mit OH- u. COOH-Gruppe in β -Stellung. Mit sauren Reagenzien ausgeführte Verseifungen führen zu Kondensationsprodd. Neben dieser Selbstkondensation des Oxythiolen-carbonsäureesters wurde noch die Kondensation desselben mit Benzaldehyd und Formaldehyd in Ggw. von HCl näher untersucht. Mit Phenylhydrazin reagiert der Ester, indem er H_2O abspaltet, unter B. von Thiolenphenylhydrazidocarbonsäureester (VI); in essigsaurer Lsg. führt diese Rk. unter NH_3 -Abspaltung zu Indolthiolen-carbonsäureester (III). Letzterer verseift, die erhaltene S. über Kalk dest., gibt Indolthiolen (VIII). Beim Erhitzen des Oxythiolen-carbonsäureesters mit Ammoniumacetat entstehen 3-Amino-5-thiolen-4-carbonsäureester (IX.) u. 3,3'-Imino-bis-5,5'-thiolen-4,4'-dicarbonsäureester (X.).

Experimentelles. 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäureäthylester, $C_8H_{10}O_3S$ (I), Darst. siehe theoretischer Teil, Nadeln aus A. vom F. 64,5—66°, ll. in organischen Solvenzien, außer PAe. und Lg., unl. in W.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ dunkelblau gefärbt, in konz. H_2SO_4 l. mit gelbgrüner Fluorescenz, Geschmack bitter; — der entsprechende Methyl ester, Blättchen aus CH_3OH vom F. 64—65° —; α -Chloracetyl- β -aminocrotonsäuremethyl ester, Prismen aus CH_3OH ; die Substanz geht bei

136—137° unter Aufschäumen in α -Acetylthetronsäureamid über. — 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäure, $C_6H_6O_3S$, aus h. W. in gelblichen Körnchen vom F. 135°, ll. in organischen Lösungsmitteln, außer PAe. u. Lg.; l. in W.; $FeCl_3$ gibt dunkelblaue Färbung, die in eine braune alsbald umschlägt; das Silbersalz, $C_6H_6O_3SAg$, wl., grauer Nd. — 2,3'-Bis-5,5'-thiolen-3-oxy-4,4'-dicarbonsäureester, $C_{16}H_{16}O_6S$ (II.), aus 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäureester durch Behandeln mit rauchender HCl, Nadeln aus h. A. vom F. 102—103°, ll. in organischen Solvenzien, außer in PAe. u. Lg., unl. in W.; alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt; in konz. H_2SO_4 l. mit intensiv blaugrüner Fluorescenz. — 2,3-Bis-5,5'-thiolen-3-oxy-4,4'-dicarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_6S_2$. Darst. durch Verseifen vorhergehenden Esters oder Behandeln der 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäure mit rauchender HCl, F. 274—276°, ll. in A. und Aceton, wl. in Bzl., Eg. und W.; alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt;



konz. H_2SO_4 gibt gelbgrüne Fluorescenz; das Kaliumsalz, $C_{12}H_8O_4S_2K_2$ wurde analysiert; diese S., erhitzt mit rauchender HCl, gibt das Lacton der 2,3-Bis-5,5'-thiolen-3-oxy-4,4'-dicarbonsäure, $C_{12}H_8O_4S_2$ (III.), Nadeln vom F. 273—275°, ll. in organischen Lösungsmitteln, außer PAe. und Lg.; gelbgrüne Fluorescenz mit konz. H_2SO_4 ; diese Lactonsäure gibt, mit Kalk trocken destilliert, das Lacton der 2,3'-Bis-5,5'-thiolen-3-oxy-4-monocarbonsäure, $C_{11}H_8O_4S_2$ (IV.), aus A. Nadeln vom F. 119,5°, ll. in A., Bzl., Aceton und Essigäther; mäßig l. in Eg. und Ä.; unl. in PAe. und W.; B. auch bei der Dest. der 2,3-Bis-5,5'-thiolen-3-oxy-4,4'-dicarbonsäure

über Kalk. — *Lacton der 2,3'-Bis-5,5'-thiotolen-3-oxy-4,4'-carbonestersäure*, $C_{14}H_{12}O_4S_2$ (XI.), durch Erhitzen von 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester mit Phosphortribromid, Nadeln aus A. vom F. 158° , ll. in A. und Aceton, kaum l. in Ä. oder PAe., unl. in W., keine Färbung mit $FeCl_3$; Darst. auch durch Behandeln des Lactons der 2,3'-Bis-5,5'-thiotolen-3-oxy-4,4'-dicarbonsäure mit HCl-Gas in h. A. — *2,2'-Methylen-bis-5,5'-thiotolen-3,3'-oxy-4,4'-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{20}O_6S_2$ (V.), durch Kondensation von 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester und Formaldehyd in alkob. Lsg. mittels rauchender HCl, Nadeln vom F. 115° aus A., ll. in organischen Solvenzien, $FeCl_3$ färbt die alkob. Lsg. grün; unl. in verd. NaOH; durch Verseifen erhält man die Säure $C_{15}H_{12}O_6S_2$, Nadeln vom F. 201° aus A. auf Zusatz von W., ll. in A., Ä., Aceton, mäßig l. in Eg., unl. in W.; $FeCl_3$ färbt grün. — *2,2'-Benzal-bis-5,5'-thiotolen-3,3'-oxy-4,4'-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{23}H_{24}O_6S_2$, nach analoger Kondensation mit Benzaldehyd, Nadeln vom F. $121-122^\circ$ aus A., ll. in A. u. Ä., wl. in PAe., unl. in W., blaugrüne Färbung mit $FeCl_3$, durch Verseifen entsteht die entsprechende Carbonsäure vom F. $161-162^\circ$. — *5-Thiotolen-3-phenylhydrazido-4-carbonsäureester*, $C_{14}H_{16}O_2SN_2$ (VI.), Nadeln vom F. 109° aus A., beim Erwärmen mit verd. CH_3COOH tritt Umwandlung ein in — *3-Indol-5-thiotolen-4-carbonsäureester*, $C_{14}H_{16}O_2NS$ (VII.), hellgelbe Prismen vom F. $171-172^\circ$ aus A., wl. in A. und Eg., kaum l. in Ä., unl. in W.; gibt, in konz. H_2SO_4 gelöst, mit $FeCl_3$ blaugrüne Färbung; Säure $C_{12}H_{10}O_2SN$, durch Verseifen vorstehenden Esters, Nadeln vom F. 275 bis 276° aus A., ll. in A. und Ä., wl. in Eg., unl. in W.; dieselbe entsteht auch bei Erwärmung der 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure mit Phenylhydrazin in essig-saurer Lsg. — *3-Indol-5-thiotolen*, $C_{11}H_9SN$ (VIII.), Nadeln vom F. $154-155^\circ$ aus A., in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer PAe., unl. in W.; verändert sich bald an der Luft; in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe löslich; in Eg., mit $NaNO_3$ versetzt, fällt das *N-Nitroso-3-indol-5-thiotolen*, $C_{11}H_9OSN_4$, gelbe Nadeln vom F. 84 bis 85° aus A. — *3-Amino-5-thiotolen-4-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_2SN$ (IX.), Blättchen vom F. 47° , ll. in organischen Solvenzien, außer PAe.; an der Luft tritt Zers. ein; mit *Platinchlorid* bildet er ein *Doppelsalz*, gelbe Nadeln vom F. 188 bis 189° . — *3,3'-Imino-bis-5,5'-thiotolen-4,4'-dicarbonsäureester*, $C_{16}H_{16}O_4S_2N$, grüne Nadeln vom F. $105-106^\circ$ aus A., ll. in organischen Solvenzien, außer PAe., unl. in W.; die alkob. Lsg. fluoresciert stark. — Das *Kaliumsalz* der entsprechenden Säure, $C_{12}H_9O_4S_2NK_2$, Nadeln; die *freie Säure*, $C_{12}H_{11}O_4S_2N$, Nadeln vom F. 262 bis 263° aus A.; swl. in organischen Lösungsmitteln u. W. — *3-Acetamino-5-thiotolen-4-carbonsäure*, $C_8H_9O_3SN$ (XII.), durch Verseifen von 3-Amino-5-thiotolen-4-carbonsäureester mit alkob. KOH und Ansäuern mit CH_3COOH , swl. in allen organischen Solvenzien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 593—604. 24/4. [23/3.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

Moritz Kohn, *Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn R. von Walther: „Über die Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen“*. Zu der genannten Arbeit (S. 193) stellt Vf. fest, daß er über die Gewinnung von Alkylpyridiniumpikraten und analogen Verbb. aus Pikrinsäuremethyläther bereits im Jahre 1913 (Monatshefte f. Chemie 34. 1751; C. 1914. I. 657) ausführlich berichtet u. auch schon auf die Bedeutung der Rk. hingewiesen habe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 468. 4/6. [10/5.] Wien. Chem. Lab. d. Handelakademie.) POSNER.

Physiologische Chemie.

E. d'Agostino und G. Quagliariello, *Über den Zustand der Kohlensäure im Blute. II. Bewegungsfähigkeit des Ions HCO_3' bei der Temperatur von 18°* . (I. Mit-

teilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 844; C. 1914. II. 355.) Entgegen WALKER u. CORMACK, welche für die Bewegungsfähigkeit des Ions HCO_3' bei 18° den Wert 41,4 angeben, berechnen Vff. auf Grund umfassender Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, den Wert 39,3. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 638—45. 14/7.) GRIMME.

Fritz Laquer, *Über die Bildung von Milchsäure und Phosphorsäure im Froschmuskel*. I. Mitteilung. Anschließend an die Arbeiten von EMBDEN, GRIESBACH und SCHMITZ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 1; C. 1915. I. 956) wurde einerseits die Einw. verschiedener Zustandsänderungen im Froschmuskel auf den Milchsäuregehalt u. gleichzeitig auch auf den Phosphorsäuregehalt, andererseits die Ursache der Konstanz des Milchsäurebildungsmaximums und die Einw. des Alkalizusatzes auf den Phosphorsäuregehalt des Froschmuskels untersucht. Die Ergebnisse dieser Verss., von deren ausführlicher Wiedergabe hier abgesehen werden muß, sind im ganzen mit der Vorstellung in Einklang zu bringen, daß auch im quergestreiften Muskel des Frosches der Abbau der Kohlenhydrate unter intermediärer Bindung an Phosphorsäure erfolgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 60—83. 10/12. [22/9.] 1914. Städt. Chem.-physiolog. Inst. d. Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Martha Cohn, *Über die Milchsäure- und Phosphorsäurebildung im Karpfenmuskulatur*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Unters., ob auch der Preßsaft aus Kaltblütermuskulatur in ähnlicher Weise, wie es beim Preßsaft aus quergestreifter Warmblütermuskulatur der Fall ist, unter geeigneten Bedingungen Milchsäure u. Phosphorsäure bildet, ergab, daß im Gegensatz zu Hundemuskelpreßsaft der Preßsaft aus den Skelettmuskeln des Karpfens bei kurzem Stehen höchstens ganz geringfügige Milchsäure- u. Phosphorsäuremengen bildet, daß außerdem Hexosephosphorsäure durch Karpfenmuskelpreßsaft während kurzem Stehen bei 40° ebenso wie durch den Preßsaft aus quergestreiften Hundemuskeln u. aus der glatten Uterusmuskulatur von Kühen in Milchsäure und Phosphorsäure gespalten wird. Zerkleinerte Karpfenmuskulatur bildet ebenso wie die Muskulatur des Frosches reichlich Milchsäure u. Phosphorsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 84—93. 10/12. [22/9.] 1914. Chem.-physiol. Inst. d. Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Gustav Embden und Fritz Laquer, *Über die Chemie des Lactacidogens*. I. Mitteilung. *Isolierungsversuche*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Das infolge der B. von Milchsäure und Phosphorsäure beim Stehen von Muskelpreßsaft in diesem angenommenen Lactacidogen konnte noch nicht in analysenreiner Form gewonnen werden. Bei der Eiweißfällung des Muskelpreßsaftes nach SCHENCK geht der gesamte P in das Filtrat über. Das Lactacidogen ist also nicht an Eiweiß gebunden. Aus eiweißfreien Extrakten von Muskelpreßsaft oder zerkleinerter Muskulatur wird durch Barytfällung ein Substanzgemenge gewonnen, das neben anorgan. Phosphorsäure reichlich organ. gebundenen P enthält. Die aus der Barytfällung durch Zers. mit H_2SO_4 gewonnene Fl. reduziert FEHLING'sche Lsg. sehr stark, gibt intensive Orcinrk. und ist stark optisch aktiv; sie vermag zudem die Milchsäure- und Phosphorsäurebildung im Muskelpreßsaft unter bestimmten Bedingungen zu steigern. Diese Fl. enthält also das Lactacidogen. Dasselbe ist auch mit Bleizucker aus der schwefelsauren Zers. der Bariumfällung fällbar. Bei der Bleizuckerfällung gelöst bleibendes Lactacidogen läßt sich durch Bleiessig und NH_3 ausfällen. Die Zersetzungsfll. der Bleizuckerfällung und der Bleiessig- NH_3 -Fällung steigern den Umfang der Milchsäure- u. Phosphorsäurebildung im Muskelpreßsaft. Die mit Baryt fällbare reduzierende Substanz verschwindet durch 2-stdg. Stehen des Muskelpreßsaftes bei 40° so gut wie vollständig. Unter gleichen Versuchsbedingungen ist die

Milchsäure- und H_3PO_4 -Bildung abgelaufen. In einem Teil der Verss. wurde aus zugesetzten Lactacidogensgg. Milchsäure gebildet, ohne daß eine entsprechende Menge H_3PO_4 frei wurde. Die H_3PO_4 im Lactacidogen scheint außer an Kohlenhydrat noch an einen anderen Molekularkomplex gebunden zu sein. Sicher enthält aber die Barytfällung noch andere organ. P-Verbb. Es konnte eine nucleinsäureartige Substanz isoliert werden, die neben reichlichem Gehalt an organ. gebundenem P eine Pentosegruppe enthält und Adenin als Spaltungsprod. ergibt. Auf den Umfang der Milchsäure u. H_3PO_4 -Bildung im Preßsaft hat sie keinen Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 94—123. 10/12. [22/9.] 1914. Chem.-physiol. Inst. der Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Gustav Embden, Walter Griesbach und Fritz Laquer, *Über den Abbau von Hexosephosphorsäure und Lactacidogen durch einige Organpreßsäfte*. (Vgl. vorst. Reff.) Die Fähigkeit, *Hexosephosphorsäure*sgg. und *Lactacidogensgg.* unter B. von Milchsäure und H_3PO_4 abzubauen, ist keineswegs an die Muskulatur gebunden. Aus Nieren u. Hoden gewonnene Preßsäfte tun dies deutlich. Beim Milzpreßsaft, dessen Wirksamkeit zum mindesten weit geringer in mehreren Verss. sich erwies, ist die Unters. noch nicht abgeschlossen. In beträchtlichen *Ablagerungen* von Lactacidogen kommt es wohl ausschließlich in der quergestreiften Muskulatur vor. Jedoch zeigt das Verhalten der Preßsäfte aus Niere u. Hoden, daß wahrscheinlich auch außerhalb der Muskulatur beim Abbau von Hexose zu Milchsäure die intermediäre Bindung des Kohlenhydrats an H_3PO_4 eine wichtige Rolle spielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 124—44. 10/12. [22/9.] 1914. Chem.-physiol. Inst. der Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Marie Hensel, *Quantitative Studien über Acetylierungsprozesse im Tierkörper*. II. Mitteilung. *Der Einfluß von Essigsäure, Brenztraubensäure und Acetessigsäure auf die Bildung von p-Acetylaminobensoesäure*. (I. Mitteilung: ELLINGER und HENSEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 21; C. 1914. II. 420.) Zusatz von essigsaurem Natrium, von Brenztraubensäure und Acetessigsäure steigert die Acetylierungsvorgänge im Tierkörper. Es scheint demnach Brenztraubensäure und Acetessigsäure im Organismus über Essigsäure abgebaut zu werden. Nach den Vermutungen anderer Forscher soll der Abbau der Brenztraubensäure über Acetaldehyd erfolgen. Die Verss. mit p-Aminobenzaldehyd an Stelle von Aminobensoesäure gaben kein so eindeutiges Bild. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 401—30. 21/4. [16/3.] Inst. f. med. Chemie u. experiment. Pharmakologie zu Königsberg i. Pr. Direktor: ELLINGER.) PFLÜCKE.

Claudio Fermi, *Wirkungen verschiedener chemischer und biochemischer Substanzen auf den Verlauf der Tollwut, sowie auf die Wirksamkeit der Tollwutvaccine und des Tollwutserums und auch die Bildung der Antikörper durch die Vaccine*. Die Prüfung verschiedenartiger organischer u. anorganischer Verbb. (vgl. Original), ergab im wesentlichen ein negatives Resultat, d. h. eine weder präventiv noch curativ günstige Wrkg. auf den Verlauf der Tollwut. Auch die gleichzeitig ausgeführte Vaccinotherapie wird durch Injektion dieser Substanzen nicht unterstützt. Bezüglich Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 259—87. 15/3. 316—36. 1/4. Sassari. Wutgiftabteilg. des hygien. Inst.) GUGGENHEIM.

L. Maestro und L. Castaldi, *Das linksdrehende Natriumglycerophosphat*. Das nach MARFORI (Arch. di Fisiol 1908) aus synthetischem Natriumglycerophosphat durch Digestion mit Pankreas bereitete linksdrehende Na-Salz der Glycerinphosphorsäure wird vom Kaninchen nach subcutaner Injektion fast völlig resorbiert u.

bewirkt eine beträchtliche Verminderung des Harn- u. Fäkal-P, im Gegensatz zum Na-Salz der racemischen Glycerinphosphorsäure, welches vom Organismus vollständig eliminiert wird und eine erhöhte Phosphaturie erzeugt. Bei oraler Darreichung erfolgt fast völlige Resorption des linksdrehenden Salzes, dabei eine leichte Vermehrung des Fäkal-P und eine starke Abnahme des Harn-P, während die racemische Verb. zum großen Teil im Kot ausgeschieden wird und eine geringe Phosphaturie erzeugt. Analoge Resultate wurden im klinischen Experiment am Menschen erhalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 352—66. 15/4. Florenz. Ist. di Studi superiori. Lab. di materia medica et IV turno medico del R. Arcispedale di S. MARIA NUOVA.)

GUGGENHEIM.

Küster und H. Günzler, *Vergleichende Versuche über ungezieferabtötende Mittel*. Die Anforderungen, die an ein gutes Läusevertilgungsmittel gestellt werden müssen, sind folgende: 1. Das Läusemittel muß für den Menschen ungiftig u. nicht feuergefährlich sein. 2. Es muß in größeren Mengen leicht beschaffbar, billig, und die Anwendung einfach sein. 3. Es muß rasch und sicher wirken u. darf daher nicht allzuffüchtig sein. 4. Es darf Kleiderstoffe weder angreifen, noch stark beschmutzen. — In einer Bewertungstabelle, welche fast sämtliche augenblicklich angewandten und empfohlenen Mittel umfaßt, sind diese nach Preis und Wrkg. zusammengestellt. Auf Grund obiger Sätze beurteilt, sind am empfehlenswertesten: *Globol*, *Trikresol* und *Lausofan*. (Hygien. Rdsch. 25. 465—78. 1/7. Cöln. Hygien. u. Militärbakter. Inst. d. Festung u. der Stadt Cöln.)

BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Die Symmetrie des Diamanten*. Aus der BRAGGSchen Folgerung, der Diamant bestehe aus zwei flächenzentrierten Würfelgittern, die um ein Viertel der Raumdiagonale des flächenzentrierten Würfels gegeneinander verschoben seien, kann man auf die Symmetrie des Minerals schließen und fragen, welche regulären Symmetrieklassen entstehen, wenn die Partikel der BRAGGSchen Anordnung alle möglichen Symmetrien durchläuft. Auf diesem Wege zeigt sich, daß der Diamant weder tetraedrisch, noch tetartoedrisch sein kann, sondern mit größter Wahrscheinlichkeit holloedrisch ist. — Da die fraglos tetraedrische (oder tetartoedrische) *Zinkblende* die gleiche Partikelanordnung hat, wie der Diamant, diese Anordnung aber bei Gleichheit aller Partikeln tetraedrische (oder tetartoedrische) Symmetrie nicht besitzen kann, so folgt, daß die Partikeln nicht gleichartige ZnS-Molekeln, sondern wohl zur Hälfte Zn-, zur Hälfte S-Atome darstellen, welche je ein flächenkonzentriertes Gitter aufbauen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 331—36. 1/6. Kiel.)

ETZOLD.

A. Beutell und Fr. Lorenz, *Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation*. Die von BERZELIUS aufgestellte Formel As_2Co kommt dem Speiskobalt, wie Vff. an einer großen Zahl von Analysen zeigen, nur ausnahmsweise zu (Schwankungen zwischen $As_{3,3}Co$ und $As_{1,3}Co$). Der *Tesserakties*, welcher zwischen $As_{3,3}Co$ und $As_{2,6}Co$ schwankt, ist nur ein As-reicher Speiskobalt. Um eine endgültige Klärung über die Zus. herbeizuführen, analysierten Vff. drei Varietäten von Riechelsdorf (1.—3.). Freies As fehlt im Speiskobalt, denn dieses destilliert bei 350—355° rasch über, das Mineralpulver lieferte aber bei 3,5-stündigem Erhitzen auf 410° keine Spur von As. Durch Vakuumdestillation bei verschiedenen Temp. wurde dargetan, daß die Destillationskurven bei 510° und 700° kontinuierlich verlaufen, als einzige Verb. hebt sich $AsCo$ heraus, das bei 510° und 600° als Rückstand zurückbleibt, weder bei As_3Co , noch bei As_5Co ergeben sich Knickpunkte

in den Kurven. As_2Co ist sicherlich dabei zum größten Teil durch Zers. höherer Arsenide entstanden und gibt noch beträchtliche Mengen As ab, doch wurden definierte, niedere Arsenide nicht erhalten. Zur langsamen Oxydation wurde feines Pulver der Varietät 2. in verd. HCl entweder an der Luft stehen gelassen oder zur Beschleunigung Luft durchgesaugt. Die analytische Prüfung ergab, daß zuerst As_2Co_2 und dann As_2Co in der Lsg. auftritt, während im Rückstand schließlich nur As_2Co bleibt. Die entsprechende Prüfung der Varietät 1. führte auf $Co : As = 1 : 2,36$ und $1 : 2,31$, demnach ist die Existenz von As_2Co_2 noch nicht sicher, doch ist nach den „Verss. das Vorhandensein von As_2Co und As_2Co im Speiskobalt nicht mehr zu bezweifeln“. — Beim *Löllingit* führt die Umrechnung der Analysen zu der Überzeugung, daß der auftretende S in Form von Arsenkies beigemischt ist. Indem Löllingitpulver (4. und 5.) von Reichenstein (Grube „Reicher Trost“) langsam so oxydiert wurde, wie oben beim Speiskobalt angegeben, zeigte sich bei 3 Monate in Gang gehaltenen Verss., welche 60% der angewandten Substanz in Lsg. brachten, daß der gelöste Teil der Formel As_2Fe_2 , der Rückstand der Formel A_2Fe entspricht. Die Existenz dieser Arsenide erscheint demnach gesichert. Das bei einem kurzen Vers. erhaltene As_3Fe_4 müßte erst durch die Synthese sichergestellt werden, welche auch für die anderen beiden Arsenide nicht unerwünscht ist.

	As	Sb	Bi	S	Co	Ni	Fe	Unl.	As : Co
1.	77,10	0,47	—	0,39	10,98	9,79	0,75	0,56	2,85 : 1
2.	77,32	0,62	—	0,42	10,23	10,41	0,78	0,13	2,87 : 1
3.	72,97	—	1,31	1,70	10,88	9,41	2,78	0,58	2,53 : 1
4.	68,21	—	—	1,32	—	—	29,05	1,21	
5.	68,38	—	—	1,32	—	—	28,86	1,21.	

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 359—73. 15/6. Breslau.)

ETZOLD.

G. Bargagli-Petrucci, *Eine biologische Hypothese über die Ablagerung von Schwefel in der Epoche des schwefelhaltigen Gipses*. I. Vf. bespricht die Möglichkeit der Ablagerung von Schwefel durch Zers. von Sulfiden durch oxydierende Bakterien, z. B. *Bacillus ferrigenus*, im Sinne der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 631—38. 14/7.)

GRIMME.

E. Wittich, *Über Eisenlager an der Nordwestküste von Niedercalifornien*. 80 km südlich der Stadt Ensenada finden sich Eisenmassen (meist Hämatit, weniger Magnetit und Martit, sehr selten mit etwas Pyrit), die als Thermalquellenabsätze aufgefaßt werden und meist mit Kieselsäure (Opal, Chalcedon, Quarz) innig verknüpft sind. Die Erzmenge wird auf 5 Millionen Tonnen geschätzt, die Gewinnung wird durch die schlechten Transportverhältnisse u. den absoluten Kohlenmangel erschwert. Über die geologischen Verhältnisse siehe das Original. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 389—95. 1/7. Mexiko.)

ETZOLD.

C. Gagel, *Tiefengesteine von den Canarischen Inseln*. Die wieder gefundenen Aufsammlungen v. FRITSCHS auf den Inseln Gomera, Hierro, La Palma u. Fuerteventura zeigen, daß dort (insbesondere auf La Palma) ein völlig einheitliches Vulkangebiet vorliegt, daß sedimentäre quarzreiche Gesteine fehlen, die durch Einschmelzen hätten in das essexitische Magma aufgehen und dieses verändern können. Ein als aus der Caldera von La Palma stammend bezeichneter *Granit* [typischer natronreicher Alkaligranit (Analyse im Original)] wird gleichfalls als nicht zum alten Grundgebirge gehörig, sondern als Differentiation des jungvulkanischen Magmas aufgefaßt, das die junge Deckformation der Insel gebildet hat, u. dessen zugehörige Tiefenfacies die massenhaften frischen Essexite, Nephelinsyenite, Monzonite und

Pyroxenite in der Tiefe der Caldera sind. (Zentralblatt. f. Min. u. Geol. 191b. 373 bis 382. 15/6. Dahlem-Berlin.) ETZOLD.

E. M. Kindle, *Auflösung von Kalkstein am Boden des Ontariosees*. Die Kalksteine, welche im Ontario- und auch Huronsee aus wenigstens 100 Faden Tiefe emporgebracht werden, weisen eine so charakteristische, tiefgrubige Oberfläche auf, daß sie von den Fischern als „Honigwabensteine“ bezeichnet werden. Sie sind zum Teil mit grünen Algen (*Cladophora profunda*) bedeckt, die bis jetzt aus nicht mehr als 15 m Tiefe bekannt waren. Die intensive Lsg. des Kalkes schreibt Vf. dem Umstande zu, daß das W. bei 6 Atmosphären Druck auch mindestens das Sechsfache seines Volumens an CO_2 aufzunehmen vermag, für dessen Ersatz das nachgewiesene Pflanzen- u. auch das gleichfalls reichliche Tierleben sorgt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 651—56. Juni. Geol. Surv. Ottawa.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Lopriore, *Die Kleie und ihre Verfälschungen*. Die als Futtermittel sehr geschätzte Kleie unterliegt oftmals groben Verfälschungen. Von letzteren kommen hauptsächlich in Betracht Erdnußschalen, Reishülsen, Maisspindeln, gemahlene Früchte von *Phytelephas macrocarpa*, Kaffeeschalen und Hirseschalen. Die Einw. dieser Substanzen auf den Nährwert und der Nachweis der Verfälschungen wird eingehend beschrieben. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 297—312.) GRIMME.

L. Rosenthaler und V. Jahn, *Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser*. Die von der Kriegssanitätsordnung zum Nachweis der HNO_2 im Trinkwasser vorgeschriebene Jodzinkstärkelsg. besitzt, wie bekannt, eine Reihe von Nachteilen. In der Absicht, einen besseren Ersatz für dieses Reagens zu finden, haben Vf. eine Reihe von Rkk. zum Nachweis der HNO_2 auf ihre Brauchbarkeit im Felde nachgeprüft und dabei festgestellt, daß von den 10 untersuchten Rkk. die Indolrk. nach DANÉ in erster Linie geeignet ist. Nach den bisher angestellten Verss. wird es möglich sein, statt der Indollsg. Filtrierpapier zu verwenden, welches mit Indol imprägniert ist. Man kann dieses Papier direkt in das angesäuerte W. bringen. Rascher tritt die Rk. allerdings ein, wenn man das Papier vorher mit A. befeuchtet. (Apoth.-Ztg. 30. 265—67. 19/5.) DÜSTERBEHN.

S. C. Lind, *Praktische Methoden zur Bestimmung von Radium*. I. *Das Wechsel-
elektroskop und seine Anwendung*. Vorschriften zur Kalibrierung des Elektroskops und Berechnung der gefundenen Werte. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 406—10. Mai. [4/1.] Denver, Colorado. Vers.-Station d. Bureau of Mines.) GRIMME.

George T. Dougherty, *Eine vereinfachte Ferrosulfatmethode zur Bestimmung von Vanadium im Stahl*. Vf. arbeitet wie folgt: 2—4 g Feilspäne werden in einem 500 cem-Erlenmeyerkolben mit 60 cem W. und 10 cem konz. H_2SO_4 bis zum Sieden erhitzt, nach Beendigung der Rk. wird zwecks vollständiger Oxydation mit 40 cem HNO_3 (D. 1,20) 10 Min. lang gekocht. Abkühlen, 60 cem k. H_2SO_4 (1 : 2) zugeben und in einem geräumigen Becherglase auf 450 cem verdünnen. Zugeben von 3 cem frisch bereiteter 1%ig. Kaliumferricyanidlg. u. sofort unter beständigem Umrühren mit 0,05-n. Ferroammoniumsulfatlg. auf leichte Bläuung titrieren. Vom Verbrauch sind 0,4 cem abzuziehen für vorhandenes Cr und C. Ist der C-Gehalt höher als 0,5%, empfiehlt sich vor der Zugabe von Kaliumferricyanid ein Zusatz von 5—8 g

Ammoniumpersulfat. Die Ferroammoniumsulfatlsg. wird gegen 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. eingestellt. Eisenwert $\times 0,917 =$ Vanadiumwert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 419—20. Mai 1915. [17/10. 1914.] Chicago. America Steel Foundries.) GRIMME.

A. Costantino, *Methode zur Extraktion von Kreatin und Kreatinin aus den Geweben und Flüssigkeiten des Körpers*. Zur Gewinnung von Extrakten, welche für die colorimetrische Best. des Kreatinins geeignet sind, schlägt Vf. folgendes Verf. vor. Das feinzerteilte Organ wird mit 200—250 ccm einer wss. 2 $\%$ ig. (1 $\%$ HCl enthaltenden) HgCl_2 -Lsg. ca. 2 Stdn. geschüttelt, filtriert und das Hg mit H_2S entfernt. In einem aliquoten Teil wird der H_2S verjagt, mit NaOH neutralisiert, auf ca. 10 ccm konz. und das Kreatin in üblicher Weise in Kreatinin umgewandelt. Nach dieser Methode resultieren farblose und eiweißfreie Lsgg. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 254—58. 15/3. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Costantino, *Methode zur Bestimmung des in Geweben und Flüssigkeiten des Organismus enthaltenen anorganischen Phosphors*. Die Enteiweißung des Organbreis wird analog dem im vorstehenden Ref. beschriebenen Verf. mit 2 $\%$ ig. HgCl_2 ausgeführt. Die Hg-freie, neutralisierte Lsg. wird mit 25 ccm 10 $\%$ ig. BaNO_3 und 10 bis 12 ccm 10 $\%$ ig. NH_3 versetzt und nach 12 Stdn. filtriert, der Nd. mit einer 1 $\%$ ig. ammoniakalischen Lsg. von 1 $\%$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ausgewaschen, in verd. HNO_3 gel. und die darin enthaltene Phosphorsäure mit Molybdänsäure bestimmt. Die Methode ergab bei Best. des anorganischen P von Muskeln u. von Blut gute Werte. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 307—16. 1/4. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. W. Brubaker, *Eine Methode zur Bestimmung von Kohlensäure in Backpulver und Carbonaten*. Vf. zers. die Carbonate in näher beschriebenem App. in der Hitze und fängt die CO_2 in einem graduierten Zylinder über gesättigter NaCl-Lsg. auf. Das gefundene Gasvolumen wird auf 0° u. 760 mm Druck umgerechnet. Bei einer Einwaage von 1,0 g ist das errechnete Vol. dividiert durch 5,1 = $\%$ CO_2 . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 432—33. Mai 1915. [7/12. 1914.] Manhattan. Abt. f. Chemie d. Landwirtschaftsschule f. Kansas.) GRIMME.

Rudolf Kunz, *Über die Bestimmung der Gesamtweinsäure, sowie die als weinsaures Erdalkali, Weinstein und freie Säure bestimmbare Weinsäure im Weine*. Das Verf. des Vf. gestattet nicht nur, die Gesamtmenge der in einem Weine vorhandenen Weinsäure zu bestimmen, sondern auch die als Weinstein, als freie S. und als weinsaurer Kalk vorkommende Weinsäure. Zu dem Zwecke versuchte Vf. zunächst, die freie Weinsäure u. den weinsauren Kalk in Weinstein überzuführen u. dabei die B. von saurem äpfelsaurem Kalium zu verhindern. Dies gelang durch Anwendung von HCl in bestimmter Menge bei Ggw. von überschüssigem KCl. Werden in W. Weinsäure, Weinstein, weinsaurer Kalk, Äpfelsäure, Milchsäure u. Bernsteinsäure in bekannten Mengen gel. und zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, so sind nach den jetzt geltenden Anschauungen freie Weinsäure, Weinstein u. weinsaurer Kalk nicht mehr als solche, sondern in ihre Ionen gespalten vorhanden. Wird aber eine solche Lsg. eingeengt und mit A. versetzt, so treten die Ionen wieder zusammen. Hierin liegt eine Möglichkeit, freie Weinsäure, Weinstein und weinsauren Kalk in den gleichen Mengen aufzufinden, in denen sie früher, gel. in W., vorhanden waren, was bisher von mehreren Seiten nach der Ionenanschauung für unmöglich erklärt wurde. — Das Verf. wird wie folgt ausgeführt: 50 ccm Wein dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade nach Zusatz von genau 3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl und 2 ccm 20 $\%$ ig. KCl-Lsg. auf ungefähr 10 ccm ein. In einer zweiten, aber gewogenen Porzellanschale dampft man gleichfalls 50 ccm

Wein, indes ohne jeden Zusatz so weit ein, daß der Rückstand genau 10 g wiegt; es geschieht dies, um möglichste Gleichmäßigkeit bei der Best. des Weinstens zu erzielen und damit Schwankungen bei den dafür erhaltenen Werten zu vermeiden. Beide Abdampfrückstände versetzt man dann langsam unter Rühren mit je 100 ccm A. von 96 Raum-% und läßt 12 Stdn. stehen. Dann filtriert man von den Ndd. ab, wäscht sorgfältig mit A. nach, löst in h. W. und titriert wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Man erhält hierbei die Werte für die Gesamtweinsäure und die als Weinstein vorhandene Weinsäure. Das Gesamtfiltrat von der Weinsteinbest., in dem sich nur noch alle freie Weinsäure vorfindet — der weinsaure Kalk ist mit dem Weinstein ausgefallen —, versetzt man unter Umschwenken mit 2 ccm 20%ig. KCl-Lsg., läßt 12 Stdn. stehen, fügt dann genau 2 ccm $\frac{1}{3}$ -n. HCl zu und filtriert vom Nd. ab; er wird wie üblich weiterbehandelt und gibt die als freie Weinsäure vorhandene Weinsäure. Aus dem Unterschiede der Summe der beiden letzten Bestst. einerseits und der Gesamtweinsäurebest. andererseits erhält man die Menge derjenigen Weinsäure, die im Weine als an Erdalkali gebunden — weinsaure Kalk — angenommen werden muß.

Wegen aller Einzelheiten hinsichtlich der Grundlagen des Verf. des Vf., der Besprechung einiger Sonderfälle und einer Kritik des HAASschen Verf. zur Best. der freien Weinsäure (vgl. im Codex alimentarius Austriacus) u. der Beleganalysen muß auf das Original verwiesen werden. (Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 1915. Heft 3 [20/4.] Wien. Sep. v. Vf. 20/6. 11 SS.) RÜHLE.

Erw. Richter, *Die jodometrische Bestimmung des Chinins*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 27. 949; C. 1913. I. 194.) Die l. e. beschriebene Arbeitsweise ist wie folgt vereinfacht worden. — 1. Unters. eines Rindenpulvers. 2,5 g Rindenpulver erhitzt man nach FROMME 10 Min. lang mit 2 ccm HCl und 20 ccm W. im Dampfbade, schüttelt es nach dem Erkalten mit einem Gemisch von 50 g Ä., 25 g Chlf. u. 5 ccm 15%ig. Natronlauge durch, setzt 2 g Tragant u. 2 g gebrannte Magnesia zu, schüttelt durch u. läßt absetzen. Hierauf gießt man 60 g (= 2 g Rindenpulver) des klaren Chloroform-Äthergemisches in einen geeigneten Kolben, destilliert die Fl. ab, gibt zum Rückstand 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. HCl, stellt unter häufigem Durchschütteln beiseite, bis alles gel. ist, gibt 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Pikrinsäurelsg. hinzu, schüttelt, bis die unterhalb der gelben Chininpikratausscheidung befindliche Fl. klar geworden ist, und filtriert. 50 ccm des klaren Filtrats — die ersten Anteile werden entfernt — mischt man mit ca. 50 ccm. A. und titriert in Ggw. von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Wenn α die verbrauchten ccm Kalilauge sind, so ergibt sich der Prozentgehalt an Chinaalkaloid aus $100(50 - 2\alpha) \cdot 0,007725$. — Will man einen genaueren Umschlag haben, so setzt man zu 50 ccm des gelben Filtrats ca. 50 ccm A., 10 ccm einer Lsg. von 4 g KJ u. 1 g KJO₃ in 100 ccm W., läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. Die Berechnung ist die gleiche wie oben. — Die Best. des Alkaloidgehaltes der Chinatinktur erfolgt in analoger Weise. (Apoth.-Ztg. 30. 254—55. 12/5.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. XI. Der mikrochemische Nachweis des Baptisins in Baptisia tinctoria (Wurzel)*. Zur Extraktion des Baptisins aus der gepulverten Wurzel eignet sich Pyridin besser als verd. A. Das durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verd. A. gereinigte Glucosid bildet ein weißes Krystallmehl vom F. 244°, ll. in w. Anilin, Pyridin, Amylalkohol, l. in k. Kalilauge, sl. in k. alkoh. Natronlauge mit ganz schwach gelblicher Farbe, unl. in Essigester und Terpentinöl, langsam l. in Chloralhydratlsg. und Eg. — Der mikrochemische Nachweis des Baptisins geschieht durch Farbenrkk., ausgeführt an Schnitten, durch Abscheidung von Baptisinkristallen am Deckglasrande und

durch Mikrosublimation. Als Farbenrkk. an Schnitten kommen folgende in Betracht. In Vanadinschwefelsäure tritt zuerst am Rande der Schnitte eine violette Färbung auf, die in kurzer Zeit vorübergehend schwach blau wird. Cerschwefelsäure färbt rotviolett, ebenso Wolframschwefelsäure. Zur Abscheidung von Baptisinkristallen aus Schnitten eignen sich verd. A. und Eg. Aus letzterem erhält man hellgelbe, bis 50μ große Sphärite, aus ersterem Drusen mit kleinem zentralem Hohlraum, die im polarisierten Licht lebhaft in allen Farben aufleuchten und in W. unl. sind.

Baptisin sublimiert zum größten Teil unzers. Man erhitzt 3—5 mg scharf getrocknetes Wurzelpulver und fängt die Dämpfe auf, sobald sich das Pulver zu bräunen beginnt. Die ersten Sublimate führen nur farblose oder schwach gelbliche, kräftig polarisierende Nadeln (Drusen) von Baptisin, die folgenden Sublimate weiße, in allen Farben polarisierende Prismen oder prismatische Zerrformen von Baptigenin. Die letzten Sublimate, ebenfalls wahrscheinlich aus Baptigenin bestehend, sind zu außerordentlich großen, nicht selten gebräunten Gebilden zusammengewachsen.

Dem Baptisin und seinen Spaltlingen kommen folgende Farbenrkk. zu. Vanadinschwefelsäure färbt rot, nach einigen Minuten violett, nach 15 Min. braunblau. Bringt man auf ein Sublimat einen Tropfen H_2SO_4 und zu der gelben Lsg. einige Splitterchen Wolframsäure, so entsteht an jedem Splitterchen eine kräftige Violett-färbung. Bringt man auf das Sublimat unter Deckglas etwas Jodsäurelsg., saugt nach einigen Minuten trocken, wäscht mit W. nach und bringt jetzt erst H_2SO_4 hinzu, so werden die Krystalle rötlich, allmählich dunkelviolett bis schwarz und lösen sich, während die H_2SO_4 an den Rändern blaugrau wird. — Das Baptisin ist im Parenchym abgelagert. (Apoth.-Ztg. 30. 272—74. 22/5.) DÜSTERBEHN.

Robert Heller, *Eine neue optische Methode zur Auffindung von Spermaspuren*. Das angegebene Verf. beruht auf der Tatsache, daß Eiweißkörper unter dem Einfluß ultraviolett Lichtes fluorescieren, falls die sichtbaren Strahlen der Lichtquelle zum größten Teil durch geeignete Strahlenfilter ferngehalten werden. Am brauchbarsten hat sich das von H. LEHMANN (Verh. Dtsch. Phys. Ges. 1910) angegebene Filter erwiesen, welches auf der gleichzeitigen Verwendung von Nitrosodimethylanilin mit einer Kupfersulfatlsg. beruht, die in einer Doppelkuvette aus Jenaer Blauviolettglas in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltet werden. Zur Erregung der Fluorescenz dient eine an ultraviolett Strahlen reiche Lichtquelle (z. B. Nickellichtkohlen). Die Methode leistet, da sie nicht spezifisch ist, hauptsächlich beim Auffinden verdächtiger Spuren gute Dienste. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 50. 37—42. Juli. Zürich. Gerichtlich-mediz. Inst. der Univ.)

BORINSKI.

R. Lauffmann, *Zum Nachweis von Zellstoffauszug im Leder*. Die vom Vf. erhaltenen ungünstigen Ergebnisse sind von APPELIUS u. SCHMIDT (Collegium 1915. 80; C. 1915. I. 712) und von MOELLER (Collegium 1915. 99; C. 1915. I. 963) auf Verwendung gemahlener Leders zurückgeführt worden. Zur Klarstellung hat deshalb Vf. die zu seinen früheren Verss. (Ledertechnische Rundschau 1914. 51/52) benutzten Leder nochmals, jedoch in kleine Würfel geschnitten, nach dem Verf. von APPELIUS u. SCHMIDT (l. c.) und nach den beiden Verff. von MOELLER (l. c.) — Ausziehen des Leders mit wss. oder alkoh. Lauge — und ferner auch nur durch Ausziehen mit h. W. und Anwendung der PROCTER-HIRSTSchen Rk. auf den Auszug geprüft. Die 4 Verff. werden in allen wesentlichen Einzelheiten kurz beschrieben. Das Ergebnis der Prüfung ist, daß die Forderung von APPELIUS und SCHMIDT und von MOELLER, daß das Leder nicht in gemahlenem, sondern in zerschnittenem Zustande zu prüfen sei, als berechtigt bestätigt wird. Über den erforderlichen Zerkleinerungsgrad des Leders haben APPELIUS u. SCHMIDT, sowie

MOELLER in ihren Mitteilungen indes keine Angaben gemacht, so daß die abweichenden Ergebnisse des Vf. auf diese Unterlassung u. nicht auf unzumutbare Arbeitsweise des Vf., wie MOELLER angibt, zurückzuführen sind. Vf. geht noch auf weitere Einzelheiten der Versuchsanstellung usw. ein und bemerkt gegenüber MOELLER, daß er eine Änderung der chemischen Eigenschaften des Zellstoffauszuges im Leder bei längerem Lagern nur als möglich hingestellt u. auch die andere Möglichkeit angeführt habe, daß ein Unlöslichwerden, also eine physikalische Zustandsänderung eintreten könne. (Ledertechn. Rundschau Nr. 16, techn. Beilage zu: „Die Lederindustrie“ [Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER. 58]; Collegium 1915. 227—31. 5/6. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Die Klärung und Reinigung der Abwässer. (II.)* (Vgl. S. 102.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 161—67. 15/6. [15/5.] Stuttgart. — C. 1915. I. 511.)

RÜHLE.

W. S. Landis, *Die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff.* Sammelreferat über die wichtigsten Verf. und die dazu verwandten Apparate. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 433—38. Mai. [18/3.*])

GRIMME.

A. Herzfeld und O. Schrefeld, *Über Ausbeutebestimmung beim Trocknen von Zuckerrüben und über das Verhalten des Rübenmarkes beim Trocknen.* Beobachtungen, daß in getrockneten Rüben nie die durch die übliche Analyse der frischen Rüben ermittelte Trockensubstanz wieder gefunden, sondern stets ein Verlust festgestellt wurde, führten zu Verss., die ergaben, daß beim Trocknen von Rüben, je nach der Dauer des Trockenvorganges u. der Höhe der Temp., im Vergleiche zu dem Ergebnis der Trockensubstanzbest. des Rübenbreies nach dem üblichen analytischen Verf. stets ein mehr oder minder großer Gewichtsverlust eintritt. Dieser Verlust beruht darauf, daß einzelne Bestandteile der Rübe bei der üblichen Trockentemp. nicht mehr beständig sind. Näher geprüft wurde das Verhalten des Rübenmarkes für sich und bei Ggw. von Zucker. Das Mark für sich erleidet bei der üblichen Trockentemp. im Betriebe größere Verluste als beim Trocknen nach dem analytischen Verf.; diese Verluste werden gesteigert, wenn Zucker vorhanden ist, der infolge B. saurer Stoffe aus den Pektinsubstanzen (Parapektinsäure) invertiert wird u. dann in seinen Spaltungserzeugnissen bereits bei 140° leichter einer durchgreifenden Zers. verfällt, die stets mit Gewichtsverlust verbunden ist. Das Mark erleidet auch bereits bei 108° im Vakuumtrockenschrank eine Veränderung in der Richtung, daß es bei Behandlung mit k. W. nicht mehr in seiner ganzen Menge unl. bleibt. Deshalb wird bei der üblichen analytischen Best. des Reinmarks im Rübenbrei, ebenso in getrockneten Schnitzeln, Melasse- und Zuckerschnitzeln stets weniger Rübenmark gefunden, als sich aus den Markzahlen der frischen Rüben berechnet. Übereinstimmende Ergebnisse bei der Markbest. sind nur zu erwarten, wenn ein hinsichtlich der anzuwendenden Auslaugfl. u. Trockentemp. genau im einzelnen festgelegtes Verf. verwendet wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 311—20.)

RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis der Türkischrotöle.* Nach einer zusammenfassenden Besprechung der Literatur berichtet Vf. über eigene mit verschiedenen Türkischrotölpräparaten vorgenommene Verss. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die wirksamen Bestandteile der Türkischrotöle sind wahrscheinlich nicht die sulfonierten Fettsäuren, sondern innere Ester der entsprechenden

Oxysäuren, also im Falle des Rizinustürkischrotöles die Polyrizinolsäuren. Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen der Türkischrotöle mit HCl wird die organisch gebundene H_2SO_4 quantitativ abgespalten. Durch Verseifung mit alkoh. KOH wird die organisch gebundene H_2SO_4 nur teilweise abgespalten; der Rest wird durch Kochen mit HCl abgespalten. — Die Analyse eines Türkischrotöles („Ammoniaköl“) ergab 0,06% SO_3 . Das Öl zeigt in Farbe und Konsistenz keinerlei Unterschiede von normalen Türkischrotölen. (Seifenfabrikant 35. 365—67. 28/4.; 391—92. 5/5.; 415—17. 12/5.)

SCHÖNFELD.

L. Lehmann, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1914.* (Vgl. auch C. 1914. II. 898.) Fortschrittsbericht. (Chem. Ind. 38. 205—11. Mai. 251—57. Juni.)

PFÜCKE.

Erik Hägglund, *Zur Frage der Bildung von Alkohol aus Holz.* Vf. teilt einige Versuchsreihen mit über die Möglichkeit der wirtschaftlichen Alkoholgewinnung aus Holz durch Verzuckerung mit verschiedenen SS. u. darauffolgende Vergärung. Die beste Verzuckerungstemp. für verd. H_2SO_4 liegt bei etwa 175° . Eine Herabsetzung der Flüssigkeitsmenge bis auf das Verhältnis Säure : Holz = 1 : 3 ruft keine Erniedrigung der Alkoholausbeute hervor. Bei weiterer Konzentration sinkt die Spiritmenge stark. Bei Verzuckerung mit schwefeliger S. oder Calciumbisulfid sind die Alkoholausbeuten schlecht. Bei Verzuckerung mit konz. H_2SO_4 sind die Alkoholausbeuten höher als mit verd. H_2SO_4 . Eine ökonomische Lsg. des Problems scheint jedoch dies Verf. nicht zu sein. Die Unkosten der S. sind zu groß, und eine Wiedergewinnung derselben ist ausgeschlossen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 358—64. 4/6.)

POSNER.

Béla Lach, *Stearinerzeugung ohne Präparat.* Vf. berichtet über Verss., Stearin aus Fettsäuren nach dem in der Paraffinindustrie gebräuchlichen Schwitzverf. abzuschneiden. Die in kleinen App. vorgenommenen Verss. führten zu ziemlich befriedigenden Resultaten. (Seifensieder-Ztg. 42. 493—95. 9/6.)

SCHÖNFELD.

Leopold Singer, *Über die Destillation von Mineralölen und flüssigen Kohlenwasserstoffen aller Art, Fettsäuren und ähnlichen Materialien.* Vf. bespricht die Vorteile der Hochvakuumanlagen. (Petroleum 10. 605—8. 19/5. Düsseldorf.)

SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 285664 vom 17/2. 1914. [8/7. 1915].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben auf Kunstseide*, darin bestehend, daß man die Kunstseide mit der Lsg. eines 2,3-Oxynaphthoesäurearylids imprägniert und dann mit Diazo-, Tetrazo- oder Diazoazoverbb., welche keine Sulfogruppen enthalten, behandelt. Das Verf. kommt für sämtliche Arten von Kunstseide, für Viscose, Glanzstoff und für Nitrocelluloseseiden in Betracht.

Kl. 8m. Nr. 285769 vom 30/4. 1914. [9/7. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.* Es sind zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. Lsg. von solchen 1,8-Diamino-, bzw. 1,8-Dioxy- oder 1,8-Aminooxynaphthalinderivaten besonders geeignet, die in jedem Benzol-

kern des Naphthalins noch eine weitere Oxy- oder Aminogruppe in Ortho- oder Parastellung enthalten. Zu diesen Naphthalinderivaten gehören z. B. das 4,8-Diamino-1,7-dioxy-naphthalin, das 1,8-Diamino-2,7-dioxy-naphthalin, das 1,2,5,8-Tetraoxy-naphthalin (*Leukonaphthazarin*) und 1,2,5,8-Tetraminonaphthalin.

Kl. 12h. Nr. 285665 vom 19/6. 1913. [10/7. 1915].

Karl Gruhn, Bitterfeld (Bez. Halle), *Verfahren und Einrichtung zur Behandlung von Kohlenstoff abscheidenden Gasen im elektrischen Ofen*. Die Abscheidung des Kohlenstoffs an den elektrischen Isolatoren wird verhindert, bzw. an den Elektroden auf die Enden eingeschränkt und regelmäßig gestaltet durch Zuführung eines rußfreien Gasstromes zu den Isolatoren, bzw. durch Rotation der Elektroden um ihre Achse.

Kl. 12i. Nr. 285284 vom 31/3. 1914. [9/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265656; C. 1913. II. 1534.)

Albert Lang, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von Metallsulfureten*, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Erzielung von Prodd., die mit W. reinen Schwefelwasserstoff entwickeln, zur Einleitung der Rk. als Zündgemisch ein Gemenge von Schwermetallen mit Schwefel verwendet. Es wird z. B. ein Gemenge aus Aluminium u. Schwefel hergestellt, andererseits ein solches aus Eisen u. Schwefel, und beide dann zu Körpern geformt und im Bedarfsfall angezündet.

Kl. 12k. Nr. 285498 vom 22/3. 1914. [1/7. 1915].

Julius Bueb und **Deutsche Continental-Gas-Ges.**, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von festem, kohlen-saurem Ammonium* durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak in W., dessen Temp. entsprechend geregelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase in den unteren, mit W. beschickten Teil der Sublimationskammer eingeleitet werden.

Kl. 12k. Nr. 285531 vom 22/3. 1914. [2/7. 1915].

Julius Bueb und **Deutsche Continental-Gas-Ges.**, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von festem, kohlen-saurem Ammonium* aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Sublimationskammer nur oben gekühlt wird, während sie unten warm gehalten wird. Es wird so ein festes Prod. von gleichmäßiger Beschaffenheit in guter Ausbeute erzielt.

Kl. 12k. Nr. 285698 vom 3/1. 1914. [9/7. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen*. Wenn man die ferro- oder ferricyanwasserstoffsauren Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle zunächst für sich unter möglicher Vermeidung des Zutritts von Luft, z. B. in einem bedeckten Tiegel oder in einem sauerstofffreien Gasstrom, erhitzt und dann über die so entstehenden Zersetzungsprodd. Wasserstoff und Stickstoff leitet, tritt eine Vereinigung der beiden Gase zu Ammoniak in hoher Ausbeute ein.

Kl. 12k. Nr. 285699 vom 15/6. 1913. [9/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 282213; C. 1915. I. 515.)

Constantin Krauss, Cöln-Braunsfeld, **Paul Stähelin** und **Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger**, Knapsack, Bez. Cöln, *Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens zur ununterbrochenen Darstellung von Stickstoffverbindungen aus Metallcarbiden und Stickstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß der Kanalofen mit einer regulierbaren Außenkühlung versehen ist. Da die Überhitzungen meistens lokal sind,

so wird der Kühlraum zwischen dem Kanalofen und dem Außenmantel zweckmäßig in einzelne Abteilungen zerlegt, so daß je nach Bedarf ganz bestimmte Stellen des Kanalofens gekühlt werden können.

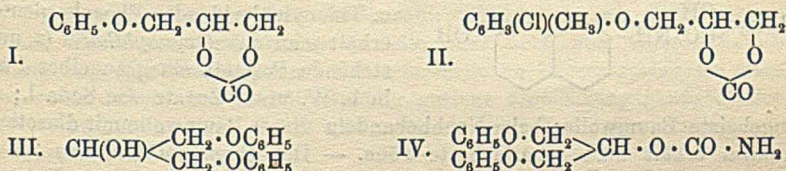
Kl. 12o. Nr. 284938 vom 17/10. 1913. [14/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; C. 1914. II. 964.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe*. Es wurde gefunden, daß man bei teilweisem oder vollständigem Ersatz der Aminobenzoylgruppen der aminobenzoylierten 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren durch Aminobenzolsulfonylreste zu Harnstoffen gelangt, die ebenso wie die Prodd. des Hauptpatents eine kräftig abtötende Wrkg. auf Blutparasiten besitzen. Zur Herst. der Harnstoffe verfährt man derart, daß man die zur Darst. der Verbb. des Hauptpatents benutzten Nitrobenzoylhalogene in beliebiger Reihenfolge ganz oder teilweise durch Nitrobenzolsulfohalogene, ihre Homologen oder Substitutionsprodd. ersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *m*-Aminobenzolsulfonyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure, von *Aminoanisoyl-m*-aminobenzolsulfonyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure u. von *Aminobenzolsulfonylaminoanisoyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure*.

Kl. 12o. Nr. 284975 vom 2/9. 1913. [10/6. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Phenolglycerinäther*. Es werden die Glycerinäther der Phenole in die entsprechenden Urethane nach den üblichen Methoden übergeführt. Sowohl die Phenolgruppe als auch die Aminogruppe der Urethane läßt sich durch Homologe und Substitutionsprodd. ersetzen. — Die als Ausgangsstoffe verwendeten Glycerinäther sind weiße, krystallinische Körper, in W. unl., in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. Das *Carbonat des Phenolglycerinäthers* (I), F. 102°, liefert mit wss. Ammoniak das entsprechende *Urethan*, Blättchen (aus Bzl.), F. 95,5°, in W. l. — Das *Carbonat des 2-Chlor-4-kresolglycerinäthers* (II), F. 79°, gibt ein *Urethan*, Blättchen (aus Bzl.), F. 119°. —



Der aus α, α -Diphenolglycerinäther der Formel III., F. 82°, dargestellte Chlorkohlensäureester gibt mit Äthanolamin ein *Urethan*, farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 85°. Das mit Ammoniak dargestellte *Urethan* (IV.) schm. bei 103°.

Kl. 12o. Nr. 284976 vom 19/11. 1913. [10/6. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 267544; C. 1914. I. 89.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von β -Chlorderivaten des Anthrachinons*. Wendet man das Verf. des Hauptpatents auf die β -Sulfosäuren des Anthrachinons an, so erhält man zwar die entsprechenden β -Chloranthrachinone, aber in technisch unzulänglicher Ausbeute, weil beim Erhitzen mit Thionylchlorid die erforderliche intermediäre B. der Sulfochloride bei der β -Reihe außerordentlich viel langsamer vor sich geht als in der α -Reihe. Es wurde gefunden, daß man die β -Chloranthrachinone in guter Ausbeute erhält, wenn man an Stelle der β -Anthrachinonsulfosäuren die gemäß Patent 266521 erhältlichen Sulfochloride dieser SS. mit Thionylchlorid auf höhere Temp. erhitzt. —

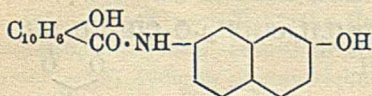
Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von β -Chloranthrachinon aus Anthrachinon- β -sulfochlorid, von 2,7-Dichloranthrachinon aus Anthrachinon-2,7-disulfochlorid.

Kl. 12o. Nr. 284996 vom 20/1. 1914. [10/6. 1915].

Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien, Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid aus den Essigestern der aliphatischen Aldehyde mit nicht mehr als vier Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Ester für sich über den Kp. hinaus erhitzt oder mit Katalysatoren erwärmt, bezw. in Ggw. von letzteren überhitzt werden. Die Trennung des Essigsäureanhydrids von dem mitentstandenen Aldehyd erfolgt durch fraktionierte Dest. des Reaktionsgemisches, bezw. fraktionierte Abkühlung der überhitzten Dämpfe oder durch Vereinigung beider Maßnahmen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Zerlegung von Äthylidendiacetat beim Durchleiten durch ein auf 250—300° erhitztes, mit Bimsstein gefülltes Rohr, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, mit Quecksilberoxydsulfat oder durch Erhitzen unter Druck auf 265°.

Kl. 12o. Nr. 284997 vom 29/11. 1913. [11/6. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 2,3-Oxynaphthoesäureamids. Man gelangt durch Kondensation von 2,3-Oxynaphthoesäurehalogeniden mit Aminonaphtholen zu den Oxynaphthaliden der 2,3-Oxynaphthoesäure, die sich vor den bekannten Aryliden dieser S., z. B. dem Anilid, durch wertvolle Eigenschaften auszeichnen. Während letztere sich nur in Ätzalkali, und auch dann nur schwierig, lösen, lassen sich die neuen Arylide schon mit warmer verdünnter Sodalsg. glatt in Lsg. bringen. Sie ziehen aus dieser Lsg. mit Leichtigkeit auf ungebeizte Baumwolle auf und liefern beim Nachbehandeln mit Diazoverbb., wobei letztere zweimal in das Molekül des Oxyarylids eingreifen, farbkraftige und klare Töne. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Echtheitseigenschaften aus. — Aus



2,3-Oxynaphthoesäure, 2,7-Aminonaphthol u. Thionylechlorid oder Phosphorperoxyd erhält man das Oxynaphthalid (s. nebenstehende Formel), ein graugelbes Pulver, in h. W. unter Zusatz von Soda l.; zieht auf ungebeizte Baumwolle; beim Nachbehandeln dieser Baumwolle mit diazotiertem p-Nitranilin erhält man scharlachrote Töne. — Das Oxynaphthalid aus 2,3-Oxynaphthoesäure, 1,6-Aminonaphthol und Phosphortrichlorid ist ein graues Pulver, in h. W. unter Zugabe von Soda l.; es liefert mit diazotiertem p-Nitranilin bläulichere Nuancen, als das Oxynaphthalid aus 2,7-Aminonaphthol.

Kl. 12o. Nr. 284998 vom 30/1. 1914. [11/6. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung. Das glykocholsaure Silber, dessen Komponenten wertvolle therapeutische Eigenschaften in sich vereinigen, konnte auf Grund geringer Löslichkeit, selbst in h. W., leichter Zers. und leichten Übergangs in wss. Suspension in die gallertartige Form für die Therapie nicht verwendet werden. Es wurde gefunden, daß es durch Behandeln mit Ammoniak in eine Ammoniak Silberglykocholatverb. übergeführt werden kann, die ein handliches, ll., für therapeutischen Gebrauch geeignetes Präparat darstellt. Es krystallisiert aus h. Sprit in Haufwerken farbloser, teilweise sternförmig aggregierter Nadeln. Das lufttrockene Präparat zers. sich, im Capillarröhrchen erhitzt, gegen 195° unter Aufschäumen u. Dunkelfärbung; einige Grade vorher tritt Brü-

nung ein. Das Prod. ist ll. in W., l. in Methylalkohol, zll. in h. und wl. in k. absol. A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl. und Toluol.

Kl. 12o. Nr. 284999 vom 15/2. 1914. [11/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284998; vgl. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung. Man erhält die in W. ll. *Ammoniak Silberglykocholatverb.* auch, wenn man das bequem zugängliche glykocholsaure Ammoniumsalz in wss. oder alkoh. Lsg. mit Silberoxyd behandelt, bezw. die Glykocholsäure in wss. oder alkoh. Suspension, bezw. Lsg. der Behandlung mit Ammoniak u. Silberoxyd unterwirft, sowie, wenn man ammoniakal. Silberoxydsg. auf *Glykocholsäure* einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 285134 vom 5/8. 1913. [18/6. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Diarylharnstoffchloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man Diarylamine oder deren salzsaure Salze Phosgen in der Wärme bei Abwesenheit solcher Mittel, welche die B. von Diarylaminchlorhydraten verhindern, so lange einwirken läßt, bis die Reaktionsmasse unveränderte Diarylamine oder deren Chlorhydrate nicht mehr oder nur in untergeordneten Mengen enthält. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Diphenylharnstoffchlorid* aus *Diphenylamin* und *Phosgen*.

Kl. 17g. Nr. 285703 vom 18/2. 1913. [8/7. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Zerlegung von Wassergas oder von Gasgemischen mit entsprechend hohem Wasserstoffgehalt in seine Bestandteile. Es wurde gefunden, daß man Wassergas oder Gasgemische mit entsprechend hohem Wasserstoffgehalt zerlegen kann, ohne daß die Benutzung eines getrennt zu verarbeitenden Kühlgases erforderlich ist, wenn man nicht Wassergas normaler Darst. verwendet, sondern ein Gasgemisch mit einem höheren Gehalt an Kohlenoxyd oder an anderen Gasen, die einen positiven THOMSON-JOULEschen Effekt besitzen. Es genügt alsdann die bei der Entspannung dieses Gasgemisches auftretende Temperaturniedrigung zur Verflüssigung der nicht aus Wasserstoff bestehenden Gasteile oder doch von deren Hauptmenge. Man kann entweder Wassergas mit der erforderlichen Menge geeigneter Gase versetzen, wobei schon eine verhältnismäßig geringe Zumischung genügt, oder man kann von vornherein, z. B. durch geeigneten Betrieb des Gasgenerators, ein Gas von entsprechender Zus. erzeugen.

Kl. 18a. Nr. 285464 vom 19/7. 1912. [1/7. 1915].

Robert Hübner, Arlington, V. St. A., Verfahren zur Brikettierung von eisenhaltigem Flugstaub. Es wird der Flugstaub mit Kohle, Kaolin, Quarz, Kalk, Magnesia, Flußsäure und W. zu einer steifen, plastischen M. angerührt und dann in Brikettform gebracht.

Kl. 18b. Nr. 285423 vom 19/2. 1913. [1/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283636; C. 1915. I. 1034.)

Th. Goldschmidt, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Chrom aus Chromeisenstein bei der aluminothermischen Herstellung von kohlefreien Chromlegierungen. Es hat sich gezeigt, daß die Eigenschaft des Chromoxyds, bei der aluminothermischen Behandlung von Chromeisenstein einen gewissen Prozentsatz Chrom mit zur Rk. heranzuziehen, der sich sonst der Rk. entzieht, auch anderen Metalloxyden zukommt. In erster Linie sind genannt die Oxyde von Kobalt, Nickel, Molybdän, Wolfram, Vanadium.

Kl. 18b. Nr. 285465 vom 7/3. 1913. [2/7. 1915].

Nitrogen Products Company, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Verfahren zum Entkohlen von Eisen, Stahl, Chrom, Mangan, Nickel oder Kobalt oder anderen kohlenstoffhaltigen Metallen mittels eines Alkalimetalles oder Erdalkalimetalles, wie Barium*. Das zu entkohlende Metall wird in geschmolzenem oder festem Zustande gleichzeitig mit dem Alkalimetall oder Erdalkalimetall, wie Barium, und mit Stickstoff in Berührung gebracht. Der Kohlenstoff wird durch Abdestillieren des gebildeten Cyanids aus dem zu entkohlenden Metall entfernt.

Kl. 21g. Nr. 284673 vom 31/12. 1913. [2/6. 1915.]

Louis Iklé, Cöln-Lindenthal, *Elektrolytischer Gleichrichter*, gekennzeichnet durch einen Elektrolyt aus basischkohlensaurem Kupferoxydammoniak, der in der Zelle selbst dadurch erzeugt wird, daß eine mit der üblichen Kohlenelektrode verbundene Hilfselektrode aus Kupfer sich in der zum Beginn der Formierung aus Ammoniumbicarbonat bestehenden elektrolytischen Fl. auflöst.

Kl. 21n. Nr. 285490 vom 8/12. 1912. [9/7. 1915].

Allgemeine Deutsche Aluminium-Kochgeschirrfabrik Guido Gnüchtel, Lauter i. S., *Verfahren zum elektrischen Widerstandsschweißen von Aluminium*. Zwischen Schweißstelle und Elektroden werden leitende Einlagen lose eingeschaltet, die leicht entfernt und ausgewechselt werden können, sobald sie durch Verunreinigung unbrauchbar werden.

Kl. 22r. Nr. 285614 vom 1/8. 1913. [6/7. 1915.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 281422; C. 1915. I. 234.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Farbblacken*. Es wurde gefunden, daß die Sulfosäuren des *Chinizarins* (1,4-Dioxyanthrachinon) Tonerdelacke von erheblich blauerer Nuance als die der Lacke aus Purpurinsulfosäuren und von großer Klarheit und wertvollen Echtheitseigenschaften liefern.

Kl. 22g. Nr. 285708 vom 30/5. 1914. [8/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276122; C. 1914. II. 370.)

Bruno Zschokke, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von leicht abwasch- oder abreibbaren Rostschutzmitteln*. Es werden als Träger für die wss. Lsg. von Chromsäure oder deren Salzen, welche das Eisen passiv machen, anorganische und organische Klebmittel, Bindemittel und Anstrichmassen aller Art, wie Wasser-glas, Zemente, Gips, Teer, Dextrine, Harze, Wasserfarben u. dgl. benutzt.

Kl. 29b. Nr. 285539 vom 14/6. 1914. [5/7. 1915].

Béla von Ordody & Bertha Schottik & Comp., Budapest, *Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Schilf, Rohr und anderen Halmfasern auf spinnbare Langfasern und einen für die Papierfabrikation sich eignenden Halbstoff*. Das zu geeigneter Reifezeit geschnittene, geschlitzte und sodann in Tristen o. dgl. getrocknete Material wird in Röstküfen bei einer Temp. von 20—30° etwa 2—5 Wochen lang unter mehrmaligem Wechsel des W. geröstet und nach erfolgtem Waschen und Trocknen in einer Petroleumseifenemulsion, der ein Zusatz eines kaustischen Alkalis beigegeben wird, entweder in offenen Gefäßen, in Schichten und Querschichten gelegt, oder unter Druck behandelt, worauf das Material unter gleichzeitiger Trennung der Langfasern und der Kurzfasern gewaschen und in üblicher Weise weiter behandelt wird.