

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 21.

24. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. V.* (Vgl. S. 497.) Während bisher angenommen wurde, daß die Zus. der im invarianten Punkt eines Systems mit einer beliebigen Anzahl von Komponenten auftretenden Phasen bekannt ist, wird jetzt das allgemeine Drucktemperaturdiagramm ohne diese Voraussetzung abgeleitet. Es wird gezeigt, daß die abgeleiteten Typen von Drucktemperaturdiagrammen auch wirklich alle auftreten können. (Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 24. 1014—25. 22/1. 1916. [18/12. 1915.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. Sep. v. Vf.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. VI.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die mathematische Beziehung zwischen den Konzentrations- u. Drucktemperaturdiagrammen wird dargelegt. Das letztere kann als ein schematisches Reaktionsdiagramm des zugehörigen Konzentrationsdiagramms angesehen werden. (Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 24. 1100—16. 25/2. [29/1.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. Sep. v. Vf.) BYK.

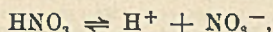
A. Smits, *Über kritische Endpunkte in ternären Systemen. III.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 19. 296; C. 1910. II. 1110.) Das Studium der kritischen Endpunkte in ternären Systemen hat Bedeutung für die Petrographie, insbesondere für die Chemie des Magmas. Ein Fall, den Vf. bisher noch nicht behandelt hat, ist der, daß eine ternäre Verb. als feste Phase auftritt. Dieser Fall hat jetzt durch eine seitens MOREY im Geophysikalischen Laboratorium der CARNEGIE Institution in Washington im Gange befindliche Unters. über das System $H_2O-SiO_2-K_2O$ Bedeutung gewonnen und wird daher nun vom Vf. mit Hilfe von Projektionen auf das Konzentrationsdreieck neben einigen anderen Spezialfällen von kritischen Endpunkten in ternären Systemen behandelt. (Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam Proceedings 18. 793—807. 30/10. 1915. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vf.) BYK.

William M. Dehn, *Balys Theorie der chemischen Reaktionen und der Reaktionsfähigkeit.* BALYS Theorie der Kraftfelder (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 979; C. 1915. II. 382) wird vom Vf. einer scharfen Kritik unterzogen und abgelehnt, da sie sich auf zu unsichere experimentelle Grundlagen stütze und nichts wesentlich Neues bringe (vgl. folg. Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1—15. Januar 1916. [28/6. 1915.] Seattle, Wash.) BUGGE.

E. C. C. Baly, *Theorie der chemischen Reaktionen und der Reaktionsfähigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. widerlegt die Einwände DEHNs gegen seine Theorie und stellt einige Unstimmigkeiten seiner Kritik richtig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 15—20. Januar 1916. [11/10. 1915.] Liverpool. Univ.) BUGGE.

Eugene C. Bingham, H. I. Schlesinger und Arthur B. Coleman, *Einige Fehlerquellen bei der Viscositätsmessung*. Bei der rechnerischen Auswertung von Viscositätsmessungen wird gewöhnlich als Durchschnittsdruck ein Wert gleich dem arithmetischen Mittel aus Anfangs- und Enddruck angenommen. Vff. zeigen, daß dieser Wert unrichtig ist, und entwickeln eine Methode zum Auffinden des genauen in die Rechnung einzuführenden Druckes. Sie zeigen ferner, daß es beim Fließen einer Fl. durch ein Capillarrohr gleichgültig ist, ob die Capillare eine horizontale oder vertikale Lage einnimmt. Als Ergebnis der theoretischen Unters. werden einige Vorschläge zur Verbesserung der gebräuchlichen Viscosimeter gemacht. Die Capillaren sollen sich nicht am Ende erweitern, die „Behälter“ sollen möglichst kurz sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 27—41. Januar 1916. [9/9. 1915.] Washington und Chicago.) BUGGE.

Francis Farnham Heyroth, *Eine Theorie der mehrfachen Ionisation: eine Modifikation der elektrolytischen Dissoziationstheorie. 1. Einführung und qualitative Fassung nebst Anwendungen*. Die Ionenstheorie trägt nach Ansicht des Vfs. in verschiedenen Punkten der Erfahrung nicht Rechnung: sie gibt z. B. keinen Aufschluß über die Ursachen der Verschiedenheit des Ionisationsgrades von Elektrolyten; sie versagt in bezug auf ihre Anwendung auf gewisse Verb. und Rkk. (z. B. Nitrosylchlorid, Sulfurylchlorid usw.); sie erklärt nicht die oxydierende Wrkg. heißer konz. Schwefelsäure; sie gibt keinen befriedigenden Aufschluß über das Wesen der amphoteren Rk. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten nimmt Vf. an, daß Substanzen in Lsg. auf mindestens zweierlei Art in Ionen dissoziiert sind, wobei das Verhältnis zwischen den verschiedenen Ionisationskonstanten von 1:1 bis nahezu 1:∞ variiert je nach der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration der Lsg. und der Struktur der dissoziierenden Moleküle. Bei der Dissoziation der Salpetersäure dissoziieren z. B. x Moleküle im Sinne der Gleichung:



y Moleküle im Sinne der Gleichung: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NO}_3^+$. Die neue Hypothese klärt die oben genannten Punkte befriedigend auf und läßt sich auch auf die Erscheinungen der Neutralisation und Hydrolyse anwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 57—65. Januar 1916. [29/10. 1915.] Cincinnati, Ohio.) BUGGE.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie. XXXVII. Über Bromsilberkolloidium*. (Vgl. S. 129, 692 u. 869.) Daß überschüss. Haloidsalze gegen die optische Sensibilisierung wirken, ist besonders bei Bromsilberkolloidium vielfach beobachtet worden. Doch beruht dies nach Verss. des Vf. auf einer Herabsetzung der Allgemeinempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit vermindert sich bei mehrstündigem Stehen noch weiter, wobei gleichzeitig eine Kornvergrößerung (Reifung) eintritt. Die Verb. einer Kornvergrößerung mit einer Empfindlichkeitsverringerung ist ungewöhnlich und bemerkenswert. (Kolloid-Zeitschrift 18. 18—20. Jan./Febr. [31/1.] Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) BYK.

H. Rubens und G. Hettner, *Das langwellige Wasserdampfspektrum und seine Deutung durch die Quantentheorie*. Die Absorption des Wasserdampfes wurde im prismatischen Spektrum zwischen 7,5 u. 22 μ und im Gitterspektrum zwischen 20 und 35 μ untersucht. Hierbei ergab sich eine große Anzahl meist unbekannter Absorptionsstreifen, von welchen allein 27 auf das sogenannte Rotationsgebiet entfallen, d. h. denjenigen Teil des Spektrums, in welchem die Emission u. Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Drehung der Moleküle bewirkt wird. Die Streifen lassen sich in zwei Reihen mit nahezu konstanter Differenz der

Schwingungszahlen ordnen. Das Vorhandensein einer dritten, schwächeren Streifenreihe ist wahrscheinlich. Die Ergebnisse der Beobachtung sind in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Quantentheorie, wie sie von BJERRUM (NERNST-Festschrift 90; C. 1912. II. 996) auf Grund der PLANCK-NERNSTschen Anschauungen für den Fall rotierender Moleküle entwickelt worden sind. Auch bestätigen die Verss. die Richtigkeit der Schlüsse, welche BJERRUM aus der Struktur der kurzwelligen Absorptionsbanden auf die Lage des Absorptionsstreifens im Rotationsgebiet gezogen hat. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 167—83. 3/2. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Th. Christen, *Energiemessung von ionisierenden Strahlen insbesondere von Röntgenstrahlen*. Es wird auf die Wichtigkeit des Luftabsorptionskoeffizienten für Messung der ionisierenden Wrkg. der Strahlen („iontomotrische“ Messungen) aufmerksam gemacht. Dies gilt insbesondere für Leistungen und Intensitäten verschiedenen Härtegrades. Bei iontomotrischer Messung einer Dosis (in der Volumeneinheit absorbierte Menge strahlender Energie) dagegen fällt der Einfluß des Luftabsorptionskoeffizienten fort. (Physikal. Ztschr. 17. 23—25. 15/1. [17/1.] Strahlungsforschungsstelle der Reiniger, GEBBERT & SCHALL A.-G. München.) BYK.

A. L. van Scherpenberg, *Einige ebullioskopische Bestimmungen von Molekulargewichten in Pyridin*. Wenn man das Mol.-Gew. einer Substanz aus den sukzessiven Siedepunkterhöhungen berechnet, die man erhält, indem man dem reinen Lösungsmittel wachsende Mengen der gel. Substanz zusetzt, so geht man gewöhnlich von der aus der Summe der Einwägungen resultierenden Gesamtkonzentration aus. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich bei dieser Rechnungsweise die Versuchsfehler addieren, und berücksichtigt daher bei der Ausrechnung nur die Konzentrationszunahmen von Vers. zu Vers. Die ebullioskopische Konstante für Pyridin ist aus unbekanntem Gründen von verschiedenen Autoren so verschieden gefunden worden, daß Vf. zu Beginn seiner Versuchsreihe eine Neubest. dieser Konstanten vornimmt, die er zu 26,87 findet. Für *Euxanthogen*, die Muttersubstanz des Indischgelb, in Pyridin erhält er Mol.-Geww. zwischen 420 und 458, die die Richtigkeit der einfachsten für die Verb. in Betracht kommenden Formel $C_{15}H_{18}O_{11} = 422$ beweisen. Beim *Tannin* des Tees wurden Mol.-Geww. zwischen 533 u. 703 gefunden. Die Lsg. ist, wie ihre Farbänderung zeigt, zersetzlich. Doch zeigen die erhaltenen Werte immerhin, daß das genannte Tannin kein Derivat der Glucogallussäure sein kann. Das *Mangostin* ist ein Farbstoff aus der Rinde der Mangistanfrucht. Aus Bzl. umkrystallisiert, gibt es gelbe, krystallinische Nadeln vom F. 176,5°. Die Elementaranalysen von Nijdam lassen auf die Formel $C_{23}H_{24}O_6$ schließen. Diese würde einem Mol.-Gew. von 396,2 entsprechen. NIJDAM fand bei kryoskopischen Bestat. die folgenden Werte: in Äthylendibromid zwischen 343 u. 394, in Bzl. 391, in Nitrobenzol zwischen 378 u. 395. In Pyridin fand der Vf. 417—436. Behandelt man Mangostin mit KOH u. Methylsulfat, so erhält man das *Methylmangostin* vom F. 122,4°. Die Mol.-Geww. wurden in derselben Weise wie bei der nichtmethylierten Muttersubstanz bestimmt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [3] 35. 346—64. 21/1. Lab. d. Handelsmuseums d. niederländ. Kolonialinst.) BYK.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1915*. Zusammenfassende Besprechung neuer Erscheinungen u. Arbeiten auf beiden Gebieten, mit Ausnahme der Abschnitte: „Verb. höherer Ordnung“, „Kolloide“

und „Legierungen“, die von jetzt ab gesondert behandelt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 69—76. 29/2. 97—100. 7/3. 107—12. 14/3. 120—22. 21/3.) RÜHLE.

F. Calzolari, Beitrag zur Kenntnis der Tetrathionate. Man kann die Tetrathionsäure, $\text{HOSO}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{OH}$, als eine Überschwefelsäure, $\text{HOSO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{OH}$, auffassen, in der die beiden mittleren Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind. In der Tat zeigen die Tetrathionate und die Persulfate eine Reihe von Analogien. Um diese Analogie weiter zu verfolgen, hat Vf. eine Reihe von Tetrathionaten dargestellt und mit den Persulfaten von BARBIERI u. CALZOLARI (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 353; C. 1911. II. 1206) verglichen. Es ergab sich vollkommene Analogie bezüglich der Zus., des Aussehens u. der Löslichkeit. Ob auch kristallographische Analogie besteht, konnte nicht festgestellt werden.

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente Bariumtetrathionat, das aus Bariumthiosulfat in wss. Suspension mit der berechneten Menge Jod dargestellt und durch Zusatz von A. gefällt wurde. Es lieferte mit den betr. Sulfaten die Tetrathionate der übrigen Metalle in wss. Lösung. Zinkammoniumtetrathionat, $\text{ZnS}_4\text{O}_6, 4\text{NH}_3$. Farblose Krystalle. — Nickelammoniumtetrathionat, $\text{NiS}_4\text{O}_6, 6\text{NH}_3$. Violette, mkr. Prismen. Tetrathionate des *Pyridins*, $\text{ZnS}_4\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Farblose, prismatische Krystalle. — $\text{CdS}_4\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Farblose, prismatische Krystalle. — $\text{CuS}_4\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Blaue Nadeln, swl. in k. W. Zers. sich mit h. W. — $\text{NiS}_4\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Blaue Nadeln. — $\text{CoS}_4\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Rotviolette, mkr. Nadeln. — Tetrathionate des *Hexamethylentetramins*, $\text{MgS}_4\text{O}_6, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$. Farblose Prismen. — $\text{NiS}_4\text{O}_6, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$. Hellgrüne Prismen. — $\text{CoS}_4\text{O}_6, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$. Rosa-farbige Prismen. Bildet mit dem Mg- u. Ni-Salz Mischkrystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 921—25. 26/5. [2/5.*] 1915. Ferrara. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

W. Plotnikow und W. Rokotjan, Ionisation von Jodtrichlorid in Brom. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chim. Ges. 45. 193; C. 1913. I. 1809.) $\text{CCl}_4, \text{SiCl}_4$ u. CHf . bilden mit JCl_3 keine oder nur schwach leitende Lsgg.; die Lsg. in $\text{CHCl}_3 \cdot \text{COOH}$ leitet den elektrischen Strom. — *Leitfähigkeit von JCl_3 in Br.* Reines Br leitet den Strom nur sehr schwach; erst bei Zugabe von ca. 18% JCl_3 nimmt die Leitfähigkeit merklich zu; für die 30%ig. Lsg. ist sie fast 30-mal größer, als für die 18%ig. Bei einem Gehalt von ca. 32% JCl_3 ist die Lsg. gesättigt; bei weiterer Zugabe von JCl_3 ändert sich die Leitfähigkeit nicht mehr. Die Bestst. der DD. der Lsgg. in Br ergaben:

D. ₁₅ ²⁵	3,080	3,0347	2,9755	2,9459	2,9374
% JCl_3	0	9,8	20,14	27,1	29,2

Molekulare Leitfähigkeit der Lsgg. (ω das Volumen eines g-Mol. in cem Lsg.).

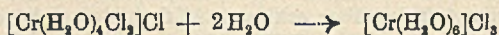
— φ	402	380	363	359	350	337	327	320	237	284	280	256
10000 μ	29	53	63	76	97	115	141	176	322	346	367	546

Die Änderung der molekularen Leitfähigkeit des JCl_3 mit der Konzentration zeigt also „anomalen“ Charakter. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration ist darauf zurückzuführen, daß bei der Verdünnung das gut leitende JCl_3 in das schlecht leitende JCl übergeführt wird. Aber die bei Verdünnung auftretende Solvataion findet zweifellos auch hier statt, und es ist anzunehmen, daß die bei Verdünnung erfolgende Abnahme der Leitfähigkeit nicht nur auf den Zerfall des JCl_3 , sondern auch auf den Zerfall von komplizierteren, den Strom leitenden Komplexen zurückzuführen ist. — *Elektrolyse.* Als Kathode diente ein Ag-Blatt; für Br wurde eine Pt-, für $\text{CHCl}_3 \cdot \text{COOH}$ eine Ag-Anode verwendet. Die Ag-Blättchen wurden vorher mit JCl_3 -Lsgg. behandelt. — *Verss. in Br-Lsg.:* Die

Gewichtszunahme an der Elektrode beweist, daß neben Cl-Ionen auch Cl₂-Ionen abgeschieden werden. Auf Cl₂-Ionen berechnet, betrug die Gewichtszunahme 59,5%. — Verss. in CHCl₃·COOH. Die auf Cl₂ berechnete Gewichtszunahme betrug 38,3 bis 38,4%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 723—30. 20/5. 1915. phys.-chem. Lab. Polytechn. Inst. Kiew.) SCHÖNFELD.

A. Smits, G. Meyer und R. Ph. Beck, *Über schwarzen Phosphor. I.* (Vgl. SMITS u. BOKHORST, S. 499.) Aus der Dampfdrucklinie des violetten P, die SMITS u. BOKHORST aufgenommen haben, folgt im Verein mit den Dampfdruckmessungen von BRIDGMAN an schwarzem P (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1344; C. 1914. II. 1025), daß bei Ggw. seines Dampfes der schwarze P wahrscheinlich ein metastabiler Zustand ist. An einer von BRIDGMAN zur Verfügung gestellten Probe von schwarzem P machten Vf. zur näheren Aufklärung dieser Verhältnisse eine Reihe von Dampfdruckmessungen. Die Substanz wurde durch Pulvern u. Waschen mit W. von Kohle befreit, mit CS₂ extrahiert, mit A. u. wss. NH₃ gewaschen u. über P₂O₅ im Vakuum getrocknet. Doch ergab sich noch ein sehr störender Gehalt an Petroleum, das Vf. sich bemühten, durch längeres Erhitzen der Substanz im Vakuum zu entfernen. Für die so gereinigte Substanz erhielt man bei 560° nahezu den Dampfdruck des violetten P; bei niederer Temp. lag der Dampfdruck des schwarzen P unterhalb, bei höherer Temp. oberhalb desjenigen des violetten P. Ob bei der genannten Temp. wirklich ein Schnittpunkt der beiden Tensionskurven vorliegt, erscheint zweifelhaft, da dies zu sehr merkwürdigen thermodynamischen Konsequenzen führen würde. Zur Feststellung des Tripelpunktes von schwarzem P wurde dieser im zugeschm. Gefäß mit und ohne Zusatz von Jod erhitzt, wobei im ersten Falle Schmelzung bei 588°, im zweiten bei 598° eintrat. Bei längerem Erhitzen schmolz indes auch der J-freie P bei 588°, so daß diese Temp. als die des Tripelpunktes anzusehen ist. Sie liegt 2° niedriger als die entsprechende Temp. für violetten P. Vf. geben eine thermodynamische Deutung für die Beobachtungen an violettem und schwarzem P. Sie teilen noch einige Verss. von BRIDGMAN, namentlich zur Überführung der einzelnen P-Modifikationen ineinander mit u. bemühen sich, einzelne sich daraus anscheinend ergebende Widersprüche aufzuklären. (Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam Proceedings 18. 992—1007. 27/11. 1915. Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ. Sep. vom Vf.) BYK.

W. Kurilow, *Additionsprodukte und Photochemie des Chromchloridhydrats.* Die Umwandlung des grünen Chromchlorids in das violette, nach der Formel:



wird durch Licht beeinflußt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 281; C. 1911. II. 1402). Über die Ergebnisse der mit den Lsgg. der beiden Chloride ausgeführten spektrophotometrischen Verss. vgl. im Original. Der Übergang der grünen Lsgg. in die violetten ist vom Lichte abhängig. Die grünen Chromchloridlsgg. verhalten sich also dem Lichte gegenüber ähnlich wie Chlorophyll. Auch durch Bestst. des ionisierten Cl u. der spezifischen Leitfähigkeit wurde die Annahme, daß die Ionisationsgeschwindigkeit des Chromchlorids im Sinne der obenstehenden Formel unter der Einw. des Lichtes erhöht wird, bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 469—81. 10/4. 1915. Chem. Lab. Univ. Warschau.) SCHÖNFELD.

M. Centnerszwer und J. Drucker, *Induktionsperiode und Passivität des Zinks.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 439—69. 10/4. 1915. — C. 1915. II. 820.) SCHÖNFELD.

M. Centnerszwer und J. Drucker, *Verdrängung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch Zink.* (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 528—36. 20/5. 1915. — C. 1915. II. 820.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

A. Tschitschibabin, *Synthesen mit Hilfe von Acetylen.* Vf. untersuchte den Einfluß von Katalysatoren auf die *Kondensation von Äthylen- u. Acetylen-KW-stoffen.* Zunächst wurde die Wrkg. von Metalloxyden u. Metallsalzen untersucht. Leitet man *Acetylen* und NH_3 -Gas über Röhren, in denen sich Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 befindet, so tritt die Rk. bereits etwas oberhalb 300° ein. Das Kondensat beginnt bei 100° zu sd.; die Hauptfraktion geht zwischen 125 — 145° über. Die Hauptmenge des Reaktionsprod. besteht aus *Pyridinbasen*, u. zwar aus *Picolinen*, C_6H_7N (gleiche Mengen α - und γ -*Picolin*; β -*Picolin* enthält das Gemisch nicht). *Pyridin* konnte im Kondensat nicht nachgewiesen werden. Von höheren *Pyridin*-homologen erhält man eine ziemlich große Menge von *Kollidinen*; nachgewiesen wurde α -*Methyl- β -äthylpyridin*. *Lutidine* enthält das Gemisch nicht. Das Kondensat enthält ferner einige % *Pyrrrol*, in geringer Menge *sek. Piperidinbasen* und neutrale Prodd. Bei der Rk. bilden sich außerdem bedeutende Mengen H. Eine Spaltung des *Acetylen*mol. findet demnach bei den Versuchsbedingungen nicht statt. Die Zus. des Kondensats ändert sich etwas in Abhängigkeit vom angewandten Katalysator. So erhält man mit Fe_2O_3 mehr *Pyrrrol* als bei Anwendung von Al_2O_3 . — Ähnliche Kondensate wurden auch unter Anwendung von TiO_2 , ThO_2 , SiO_2 (weniger günstig) und bei höheren Temp. bei Verwendung von *Al-Phosphat*, *Kaolin* usw. erhalten. — Auch *Äthylen* liefert unter analogen Bedingungen ein *Pyridinbasen* enthaltendes Kondensat; jedoch ist hierfür höhere Temp. erforderlich. Wahrscheinlich bildet sich hier anfänglich *Acetylen*. — Vf. versuchte, dieselbe Rk. zur Darst. von *Thiophen* zu verwenden. Aus *Acetylen*, H_2S und Al_2O_3 erhält man bei relativ niedriger Temp. ein Kondensat, das zum größten Teil aus *Thiophen* besteht. Die Temp. muß aber etwas höher sein, als bei den Vers. von *STEINKOPF* u. *KIRCHHOFF*. Neben *Thiophen* bilden sich auch höhere *Thiophen*homologe, wie *Äthylthiophen* usw. Das auf diese Weise dargestellte *Rohthiophen* ist viel reiner, als das nach *STEINKOPF* u. *KIRCHHOFF* erhaltene Prod. (vgl. *LIEBIGS* Ann. 403. 1; C. 1914. I. 1758). Analog verläuft die Rk. bei Anwendung von W. statt H_2S oder NH_3 . Beim Überleiten von *Acetylen* und Wasserdampf über Al_2O_3 bei 400 — 425° erhält man ein Kondensat, in dem *Furan* nachgewiesen werden kann. — Beim Durchleiten von *Acetylen* über erhitztes Al_2O_3 bildet sich von ca. 400° an ein aus ungesättigten und aromatischen *KW-stoffen* bestehendes Kondensat; letzteres enthält weniger als 10% *Bzl.* und keine *KW-stoffe* mit ungerader Anzahl von C-Atomen. — Bei der Kondensation von *Acetylen* und NH_3 in Ggw. von Al_2O_3 bildet sich manchmal *Aldehydammoniak*. Dies deutet darauf hin, daß unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen zunächst *Aldehyd* gebildet wird, der nachträglich W. abspaltet und mit NH_3 reagiert; das abgespaltene W. lagert sich an *Acetylen* an usw. In Übereinstimmung damit erhält man beim Überleiten von feuchtem *Acetylen* u. NH_3 über erhitztes ZnO , FeO , NiO usw. *Aldehydammoniak* als Hauptprod. Führt man die Rk. mit feuchtem *Acetylen*, ohne NH_3 , aus, so erhält man ein fl. Kondensat, welches neben hochsd. Verb. *Acetaldehyd* u. *Crotonaldehyd* enthält. — Leitet man *Aldehyde* u. NH_3 über Al_2O_3 bei Temp. von über 300° , so kann man all die *Pyridinbasen* erhalten, welche vorher unter anderen Bedingungen aus *Aldehyd* und NH_3 dargestellt wurden (vgl. *Russ. Phys.-Chem. Ges.* 37. 1229; C. 1906. I. 1438), außerdem wurde ein neuer Kondensationstypus erhalten,

der zur B. von *Pyridin*homologen mit einer Seitenkette in γ -Stellung führt. So erhält man z. B. beim Durchleiten von *Acet-* u. *Benzaldehyd* u. NH_3 über Al_2O_3 bei 360° γ -*Phenylpyridin* und α -*Phenylpyridin*. Aus *Acetaldehyd* und NH_3 erhält man unter analogen Bedingungen, neben anderen Verbb., *Pyrrrol*. — *Acetylen*, NH_3 und *Benzaldehyd* liefern unter anderem α - u. γ -*Phenylpyridin*. Es wurde ferner festgestellt, daß beim Überleiten von *Aldehyddampf* u. H_2S über Al_2O_3 ziemlich viel *Thiophen* gebildet wird. Leitet man ausschließlich *Aldehyddämpfe* (oder *Paraldehyd*) über Al_2O_3 oder andere Oxyde der drei- und vierwertigen Metalle, so erhält man neben anderen Kondensationsprodd. (*Crotonaldehyd* und KW-stoffe) bedeutende Mengen *Furan* u. *Furan*homologe. Das beim Überleiten von *Acetylen* u. *Anilindampf* über Al_2O_3 bei 360 — 420° erhaltene Kondensationsprodukt enthält, neben anderen Verbb., *Indol* und *Chinolin*homologe, und zwar hauptsächlich *Lepidin* (γ -*Methylebinolin*). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 703—13. 20/5. 1915. Moskau.)

SCHÖNFELD.

A. Tschitschibabin, *Über die Ursachen der Bildung von Petroleum*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Möglichkeit der B. der Hauptbestandteile des *Petroleum*s, der *KW-stoffe*, aus den einfachsten KW-stoffen auf katalytischem Wege wird durch die Verss. von SABATIER und IPATIEW, zum Teil auch durch die Ergebnisse der vorstehend referierten Unters. des Vfs. bewiesen. Letztere liefern auch eine Erklärung für die B. der N- und S-Verbb. des *Petroleum*s. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 27. 714 bis 716. 20/5. 1915.)

SCHÖNFELD.

William Lloyd Evans und Jesse E. Day, *Die Oxydation von Äthylalkohol mit Kaliumpermanganat*. Es sind Oxydationsverss. einer 9,21% absol. *Alkohol* enthaltenden Lsg. mit *Permanganat* mit oder ohne Zusatz von *Alkali* beschrieben. Die Ausbeuten an CO_2 , $(COOH)_2$ und CH_3COOH bei 50° sind aus der Tabelle ersichtlich:

Gramm			Berechnete Menge A. für 30 g $KMnO_4$	Gefundene Werte für			Berechnet für 5 g A.			
$KMnO_4$	KOH	C_2H_5OH		CO_2	$(COOH)_2$	CH_3COOH	KOH	CO_2	$(COOH)_2$	CH_3COOH
31,18	—	6,17	5,94	0,088	—	7,400	—	0,071	—	6,000
30,00	5,3	5,02	5,02	0,632	0,975	5,228	5,3	0,629	0,951	5,207
30,41	10,7	4,83	4,76	0,768	1,259	4,873	11,2	0,795	1,303	5,044
30,00	21,3	4,37	4,37	0,828	1,700	4,042	24,4	0,947	1,959	4,624
30,27	42,6	4,07	4,04	1,058	1,996	3,356	52,3	1,300	2,451	4,121
30,30	85,2	3,65	3,61	1,269	2,195	2,564	112,1	1,737	3,000	3,512
30,00	170,4	3,34	3,34	1,184	1,999	2,110	258,1	1,772	2,992	3,519
31,97	255,6	3,51	3,29	1,307	2,077	2,198	388,4	1,863	2,959	3,131
35,38	340,8	3,89	3,28	1,335	2,370	2,440	579,3	1,716	3,049	3,139

In bezug auf die Einzelheiten der Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 375—81. Februar 1916. [7/12. 1915.] Columbus the Ohio State Univ. Chem. Lab.)

STEINHOBS.

J. Salkind und I. Bystrjakow, *Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate. 3. Hydrogenisation von Tetraäthylbutindiol*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1527; C. 1915. II. 690.) *Tetraäthylbutindiol* (vgl. JOZITSCH, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 656); F. 77—78,5° (aus Ä., darauf aus wss. A.);

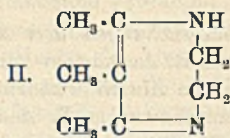
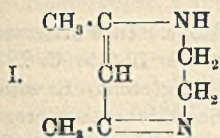
Kp.₁₈ 110—115°. — Reduktion in Gegenwart von *Platinschwarz* in äth. Lösung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ziemlich groß bis zur Anlagerung von 50% H; dann nimmt sie allmählich ab. Nachdem bereits 90% H angelagert sind, nehmen die *k*-Werte wieder zu; hier äußert sich schon der Einfluß der weiteren Reduktion zum gesättigten A. Diese Rk. verläuft sehr langsam. Tetraäthylbutindiol ist eine schwer reduzierbare Verb. — Verss. mit kolloidalem Pd. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Menge des Katalysators wenig abhängig. Durch Herabsetzen der Glykolkonzentration konnte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht erhöht werden. — Aus den Reaktionsprodd. (nach Addition von 4H) wurde *s. Tetraäthylbutandiol* (3,6-Diäthyl-octan-3,6-diol) isoliert; Krystalle, F. 66—67,5°; swl. in W., zll. in organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein fl., angenehm riechendes Acetat. Beim Erhitzen mit verd. H₂SO₄ bildet sich das *Oxyd*, C₁₂H₂₄O; farblose, angenehm riechende Fl.; Kp., 89—90°, Kp. 204—206°. — Nach Addition von 2 H-Atomen in Ggw. von Pd wurde aus dem Reaktionsprod. *s. Tetraäthylbutandiol* (3,6-Diäthyl-4-buten-3,6-diol) isoliert; Nadeln, F. 77—78,5°; entfärbt Bromwasser usw.; wird durch konz. H₂SO₄ nicht gefärbt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 680—88. 20/5. 1915. Chem. Lab. Technol. Inst. St. Petersburg.)

SCHÖNFELD.

J. Salkind und K. Kwapischewski, *Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate. 4. Hydrogenisation von Dimethyldiphenylbutindiolen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Reduktion der beiden nach DUPONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1121) dargestellten isomeren *Dimethyldiphenylbutindiole* vom F. 163° (= I.) und 125—127° (= II.) in Ggw. von Pd und Pt. — Verss. mit kolloidalem Pd (2,66 g Glykol, 100 ccm A., 0,1 g Pd, bei 15°). Dimethyldiphenylbutindiol I. addierte 2 H nach 6 Stdn., während II. diese H-Menge bereits nach 1 Stde. 40 Min. addierte. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für I. = 0,0090, für II. = 0,0260. Beim Vers. mit dem II. Isomeren war *k* ziemlich konstant, während sie bei Anwendung des Glykols I. fortwährend sank und erst gegen Ende des Vers. etwas zunahm. — Reduktion von I. unter Anwendung verschiedener Katalysatormengen: 0,02 g Pd; die Konstante *k* nimmt langsam ab. Bei Anwendung der gleichen Menge eines anderen Präparates von kolloidalem Pd oder von 0,06 g Pd nimmt *k* anfänglich zu und beginnt erst später abzunehmen. Die Eigenschaften des Pd-Präparates sind von großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus den Reduktionsverss. mit dem Glykol I. folgt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit der Katalysatormenge annähernd proportional ist. — Verss. mit *Platinschwarz*; Lösungsmittel: absol. Ä.: Für die Addition von 4 H-Atomen waren 30 Stdn. erforderlich; Dimethyldiphenylbutindiol II. wird durch Pt langsamer reduziert als I.; bei Pd sind die Verhältnisse umgekehrt. Nach Addition von 2 H-Atomen beobachtet man auch bei Anwendung von Pt eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit; diese Abnahme ist aber bei Verss. mit Pd bedeutend größer. — Jede der beiden stereoisomeren Acetylenverb. könnte bei der Reduktion 2 Äthylenglykole u. einen gesättigten Glykol liefern. — *Dimethyldiphenylbutendiol* (I.), erhalten durch Reduktion von Dimethylphenylbutindiol I.; F. 97—102° (aus Lg.); wird durch konz. H₂SO₄ schwachgelb gefärbt. Addiert langsam Br unter Entw. von HBr und B. eines *Bromids*, C₁₈H₁₈BrO₂; Krystalle, F. 161°. Der Glykol vom F. 97—102° liefert beim Erhitzen mit verd. H₂SO₄ kein Oxyd. — Aus Dimethyldiphenylbutindiol II. wurde nach Addition von H₂ ein *Dimethyldiphenylbutendiol* (II.) vom F. 110° erhalten; leichter l. in Ä. als I. Geht nach dreistündigem Erhitzen mit 15%ig. H₂SO₄ in das *Oxyd*, C₁₈H₁₈O, über; schwach riechende Fl. — Nach Addition von 4 H lieferte Dimethyldiphenylbutindiol *Dimethyldiphenylbutandiol*, F. 142°; weiße Krystalle; wird durch H₂SO₄ schwachgelb gefärbt; unl. in W., swl. in Ä., l. in Aceton. — Die isomere Acetylenverb. lieferte *Dimethyldiphenylbutandiol* vom F. 154°; kleine

Säulchen aus Ä.; besser l. in Ä. als die isomere Verb. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 bildet sich das *Oxyd*, $C_{14}H_{20}O$; F. 72° (aus Ä.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 688—703. 20/5. 1915. Chem. Lab. Technol. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

N. Rosanow, *Über die Kondensation von β -Diketonen mit Diaminen.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei



entsteht durch Behandeln von *Methylacetylaceton* mit *Äthylendiamin*, F. $154\text{--}155^\circ$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 611—13. 20/5. 1915. Chem. Lab. Landw. Inst. Moskau.) SCHÖNFELD.

Alfred M. Peter, *Über die Stabilität des Silberfulminats unter Wasser.* Ein ca. 40 Jahre altes *Silberfulminat* ist untersucht. Das unter W. in einer gut eingefetteten Glasstöpselflasche aufbewahrte Prod. stellt Krystalle von mausgrauer Farbe dar. Das W. ist braun gefärbt, reagiert aber neutral. Die Silberbest. ergab die Zus. $CNOAg$, somit ist konstatiert, daß das Fulminat keine Zers. erlitten hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 486. Februar 1916. [11/11. 1915.] Kentucky Agric. Expt. Station.) STEINHORST.

F. Graziani, *Anhydride und Amide der α -Aminosäuren.* Vf. hat vor kurzem (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 822; C. 1915. II. 461) gezeigt, daß für die Anhydrierung von α -Aminosäuren die Ggw. von Glycerin nicht notwendig ist. Die vorliegende Veröffentlichung bringt die experimentellen Daten über das Verhalten des *Leucins*, *Tyrosins* und *Cystins*.

Leucin bildet auch beim Erhitzen mit Diphenylmethan auf $170\text{--}180^\circ$ anscheinend geringe Mengen von *Cycloleucylleucin*. Daneben entsteht das Carbonat des *Isoamylamins*, das als Chloroplatinat, $(C_6H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$ (goldgelbe Blättchen), identifiziert wurde. Beim Erhitzen mit Glycerin liefert *Leucin* etwa 39% der Theorie an *Cycloleucylleucin*. *Tyrosin* liefert beim Erhitzen mit Glycerin auf 170 bis 180° ein *Anhydrid des Tyrosins*, $(C_9H_{11}O_3N - H_2O)_x = (C_9H_9O_3N)_x$, Rosetten weißer Nadeln aus A., F. $278\text{--}279^\circ$ ohne Zers. unter geringer Bräunung. Daneben entsteht *Oxyphenyläthylamin*. Beim Erhitzen von *Tyrosin* mit Diphenylmethan konnte nur das Carbonat des *Oxyphenyläthylamins* erhalten werden. Die freie Base $HOC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ zeigt den Kp_{-56} $210\text{--}212^\circ$ und bildet weiße Krystalle vom F. 161° . — *Cystin* zers. sich beim Erhitzen mit Glycerin, sowie mit Diphenylmethan vollständig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 936—41. 26/5. [2/5.*] 1915. Turin. Organ.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) POSNER.

Antonino Clementi, *Beitrag zum Studium der Einwirkung peptolartiger Fermente auf Polypeptide.* Vf. hat nach der Methode von EMIL FISCHER u. BRUNNER racemisches *Leucylglycin* dargestellt u. seine fermentative Hydrolyse bei der Einw. von Pankreassaft u. von wss. Leberextrakt untersucht. Das *Leucylglycin* verhält sich bei der Titration mit Formol wie eine einbasische S. Das Ergebnis der Arbeit ist folgendes. Für das Studium der Einw. peptolytischer Fermente auf Polypeptide ist die Titration der freien Aminogruppe mit Formaldehyd besonders geeignet u. zeigt gegenüber den anderen Methoden verschiedene Vorteile. Es ergab sich, daß *d,l-Leucylglycin* von Pankreassaft nicht gespalten wird. Unter der Einw. des wss. Leberextraktes tritt Spaltung ein, aber es wird nur die Hälfte des vor-

bandenen Leucylglycins in Leucin und Glykokoll gespalten. Es ist dies das erste Ergebnis zugunsten des EMIL FISCHERSchen Prinzips, daß die racemischen Polypeptide von den peptolytischen Fermenten des Organismus asymmetrisch gespalten werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 972—78. 26/5. [2/5.*] 1915. Rom. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

G. A. Barbieri, *Neue Untersuchungen über Metallharnstoffe*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 24. I. 435; C. 1915. II. 23) hat Vf. jetzt eine Reihe von *Aluminiumharnstoffsalzen* dargestellt. Es ergibt sich, daß die Salze des Aluminiumharnstoffs den früher beschriebenen Chromi-, Ferri- u. Vanadiharnstoffsalzen analog zusammengesetzt sind. Sehr wahrscheinlich ist die chemische Analogie von Isomorphismus begleitet. Es konnte festgestellt werden, daß das Aluminiumharnstoffperchlorat gemischte Krystalle mit Vanadiharnstoffperchlorat bildet. Von den entsprechenden *Titanharnstoffsalzen* konnte wegen ihrer großen Löslichkeit u. Unbeständigkeit nur das Perchlorat rein dargestellt werden. Die Tatsache, daß der stark oxydierend wirkende Rest der Überchlorsäure zugleich mit dem stark reduzierend wirkenden dreiwertigen Titan im Mol. beständig ist, beweist, daß das Metallatom mit dem Harnstoff einen Komplex bildet. Im Anschluß an eine frühere Arbeit über Verbb. von Metallhydraten mit Hexamethylentetramin (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 353; C. 1911. II. 1206) werden noch die Persulfate des Chromharnstoffs u. des Ferriharnstoffs beschrieben, da bei diesen beiden Metallen das Hexamethylentetramin nicht verwendbar war. Ein Aluminiumharnstoffpersulfat konnte nicht erhalten werden.

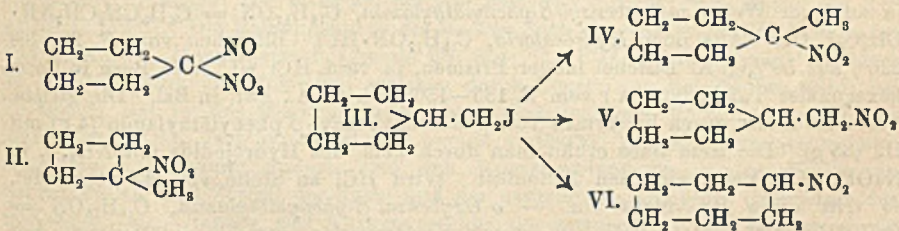
Experimenteller Teil. *Aluminiumharnstoffsalze*. Perchlorat, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]$ $(\text{ClO}_4)_3$. Weiße, mkr. Prismen, wl. in A. Nicht hygroskopisch. Bildet mit Vanadiharnstoffperchlorat Mischkrystalle. — Permanganat, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{MnO}_4)_3$. Dunkle Krystalle, l. in W. mit violetter Farbe. Bildet mit dem Perchlorat Mischkrystalle. — Bichromat, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$. Orangefarbige Krystalle. — Jodid, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{J}_3$. Weißes, ll. Pulver. — Perjodid, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{J}_3, 3\text{J}_2$. Graphitfarbige Krystalle, l. in W. und A. — Perjodidsulfat, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{J}_3\text{SO}_4$. Orangerote, wl. Krystalle. — Perjodidnitrat, $[\text{Al}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{J}(\text{NO}_3)_2, \text{J}_2$. Rötliches, krystallinisches Pulver, wl. — *Titanharnstoffperchlorat*, $[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$. Violette, mkr. Prismen, l. in W. mit unbeständiger, violetter Farbe. — *Chromharnstoffpersulfat*, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{S}_2\text{O}_8)_3$. Grüne Krystalle. — *Ferriharnstoffpersulfat*, $[\text{Fe}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{S}_2\text{O}_8)_3$. Bläulichgrünes, krystallinisches Pulver, l. in W. mit gelber Farbe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 916—21. 26/5. [2/5.*] 1915. Ferrara. Lab. für allgem. Chemie d. Univ.)
POSNER.

C. Pertusi, *Einwirkung der Metalle auf Quecksilbercyanid*. (Giorn. Farm. Chim. 64. 289—96. Juli 1915. — C. 1915. I. 8.)
GRIMME.

G. Fiore, *Versuche zur Herstellung von Aminoderivaten der Barbitursäure*.
1. Diäthylmalonylchlorid und Acetonsemicarbazon. Einw. molekularer Mengen in Pyridin, zunächst in der Kälte, dann bei erhöhter Temp., über Nacht stehen lassen und im Vakuum einengen. Krystallisieren aus Methylalkohol. Prismen, F. 260—261°. Sind identisch mit dem von EINHORN beschriebenen *Diäthylmalonsäurehydrazid*. Dasselbe Prod. entsteht in wss. Lsg. in Ggw. von Alkali. — 2. Diäthylmalonylchlorid und Thiosemicarbazon. Einw. von 7 g Thiosemicarbazon in wasserfreiem Pyridin auf 10 g Diäthylmalonylchlorid, zunächst in der Kälte, dann bei erhöhter Temp. Aus dem im Vakuum eingeengten Rk.-Prod. krystallisiert durch Zusatz von Methylalkohol eine schwefelfreie Substanz, F. 260°. Identisch mit dem vorigen. — 3. Veronal und Hydrazin. Einw. von Hydrazin

auf Veronal im geschlossenen Rohre bei 150° liefert ebenfalls Diäthylmalonsäurehydrazid. (Boll. Chim. Farm. 54. 449—51. 15/8. 1915.) GRIMME.

N. Rosanow, *Über die Isomerisation von ringförmigen Verbindungen*. Aus den Unterss. von ZELINSKY, DEMJANOW, KISHNER usw. folgt, daß bei der *Isomerisation von ringförmigen Verb.*, die Seitenketten enthalten, im allgemeinen größere Ringe entstehen, während seitenkettenfreie Ringe bei der Isomerisation kleinere, Seitenketten enthaltende Ringe liefern. Bei der Unters. der Absorptionsspektren ringförmiger Nitroverb. wurde die Beobachtung gemacht (vgl. ZELINSKY, ROSANOW, Ztschr. f. physik. Ch. 78. 629; C. 1912. I. 1097), daß bei deren Darst. nach MEYER (LIEBIGS ANN. 180. 111) die Rk. nicht nur im Sinne der Substitution von Hlg. durch NO₂ unter B. von Nitriten verläuft, sondern daß gleichzeitig eine Ringisomerisation stattfindet. — Bei Einw. von rauchendem HJ auf Cyclopentanol findet anscheinend keine Isomerisation statt; es resultiert Jodcyclopentan, C₅H₉J; Kp.₄₈ 78—79°; D.₄²⁰ 1,7096; n_D²⁰ = 1,5447; Mol.-Refr. 36,22 (ber. 36,09). Der aus dem Jodid mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltene KW-stoff war mit synthetischem Pentamethylen identisch, was durch Best. der Absorption beider Verb. (vgl. Tabellen im Original) bewiesen wurde: Pentamethylen: D.₄²⁰ 0,7447; n_D²⁰ = 1,4075; Mol.-Refr. 23,04 (ber. 23,02). — Bei Einw. von AgNO₂ auf Jodcyclopentan entwickeln sich NO und HCN. Aus den Reaktionsprodd. wurden folgende Fraktionen isoliert: Fraktion vom Kp. 40°; behandelt man sie mit Br, so bildet sich eine Verb. C₅H₈Br₂. Die nächste Fraktion vom Kp.₇₃ 52° stellt ein Nitrit, C₅H₉ONO, dar; Kp. 110—113°. — Fraktion Kp.₁₇₋₂₄ 60—70°; sie enthielt (nach Behandeln mit KOH oder NaOC₂H₅) folgende Verb.: 1. eine sek. Nitroverb. (festgestellt durch Überführen in ein Keton nach KONOWALOW; F. des Semicarbazons 216—218°, also identisch mit dem Semicarbazon des Cyclopentanons); 2. Cyclopentanol. Die Hauptmasse besteht aus dem Pseudonitril (I.) und einer tertiären Nitroverb., der wahrscheinlich die Formel II. zukommt. — Pseudonitril (I.); Plättchen (aus A.), F. 93° (vgl. DEMJANOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 847; C. 1910. II. 1749) — Tertiäre Nitroverb. (II.); Kp.₃₀ 80—82°; n_D²⁰ = 1,4589; D.₄²⁰ 1,0795; Mol.-Refr. 29,09 (ber. 28,68); die Verb. absorbiert allgemein.



Verss., die Nitroverb. zum Amin zu reduzieren, führten nicht zum Ziele. — Cyclopentanol wurde über das Jodid und die Mg-Verb. in Cyclopentylcarbinol übergeführt (vgl. ZELINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2629; C. 1908. II. 777). Mit k. HJ liefert dieser A. ein Jodid vom Kp.₂₈₋₃₀ 79—80°. Die Rk. des letzteren mit AgNO₂ verläuft in verschiedenen Richtungen; die Reaktionsprodd. enthalten Spuren einer sek. Nitroverb. und hauptsächlich eine tertiäre und primäre Nitroverb. (vgl. III bis VI.). Bei der Nitrierung mit AgNO₂ findet also nur in geringem Betrage eine Umlagerung aus der Seitenkette in den Kern statt. — Prim. Nitroverb. (V.), Cyclopentylnitromethan stellt eine farblose Fl. dar; Kp.₃₅ 110°; l. in Alkali mit gelber Farbe; n_D²⁰ = 1,4587; D.₄²⁰ 1,0713; Mol.-Refr. 33,18 (ber. 32,29). — 1,1-Methylnitropentamethylen (IV.), farblose Fl.; Kp.₃₀ 86—88°; n_D²⁰ = 1,4493; D.₄²⁰ 1,0439; Mol.-Refr. 33,42 (ber. 33,29). Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren folgt, daß die Verb. mit der durch Nitrieren von β-Methylecyclopentanon nach NAMETKIN

erhaltenen identisch ist. — *Ringisomerisation* wurde auch bei Einw. von Oxalsäure auf *Cyclopentylcarbinol* beobachtet. — *Tetrahydrobenzol*, erhalten durch mehrmalige Dest. von Cyclopentylcarbinol mit Oxalsäure; Kp_{765} 83—83,5°; D_4^{20} 0,8092; $n_D^{20} = 1,4503$; Mol.-Refr. C_6H_{10} [ber. 27,26, gef. 27,28. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 591—610. 20/5. 1915. Organ.-chem. Lab. Landw. Inst. Moskau.) SCHÖNFELD.

Norman A. Shepard und Artur A. Ticknor, Untersuchungen über Amine. Die Bildung Schiff'scher Basen aus β -Phenyläthylamin und die Reduktion zu Alkylderivaten diesesamins. (Fünfte Mitteilung.) Es sind mehrere Schiff'sche Basen, hergestellt aus *Phenyläthylamin*, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, durch Kondensation mit Aldehyden u. durch Reduktion mit Na in A. in *Alkylderivate* des *Phenyläthylamins* umgewandelt. Die erhaltenen Verb. sollen in bezug auf ihr pharmakologisches Verhalten gegenüber *Phenyläthylamin* und *Tyramin* (*p*-Oxyphenyläthylamin), $HOC_6H_4CH_2CH_2NH_2$, untersucht werden. — *Benzal- β -phenyläthylamin*, $C_{16}H_{15}N = C_6H_5CH_2N:CHC_6H_5$. B. nach BARGER und WALPOLE (Journ. Chem. Soc. London 95. 1723; C. 1910. I. 170). Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdest. Kp_{17-19} 188—189°. Kurze, farblose Prismen vom F. 41—42°. Quantitativ reduzierbar zu *Benzyl- β -phenyläthylamin*, $C_{18}H_{17}N = C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2C_6H_5$. 15 g der ungesättigten Verb. werden in 300 g absol. A. mit 40 g Na behandelt. Das *Hydrochlorid* bildet wl., glänzende Platten vom F. 265—266°. EMIL FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 211) gibt den F. zu 264—266° an. — *p*-Methoxybenzal- β -phenyläthylamin, $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5CH_2CH_2N:CHC_6H_4OCH_3$. B. durch Kondensation von *Phenyläthylamin* mit Anisaldehyd. Kp_{17} 224—225°. Farblose Krystallmasse vom F. 34—35°. — Durch Reduktion mit Na in A. erhält man *p*-Methoxybenzyl- β -phenyläthylamin, $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2C_6H_4OCH_3$. Farbloses, in W. unl. Öl. Das *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{19}ON \cdot HCl$, stellt aus h. W. Platten vom F. 266 bis 267° dar. — *p*-Oxybenzal- β -phenyläthylamin, $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5CH_2CH_2N:CHC_6H_4OH$. B. durch Kondensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit *Phenyläthylamin* bei 100°. Aus A. gelbe Prismen vom F. 188—190°, ll. in A., wl. in Bzl., aus welchem Büschel oder Barren hellgelber Prismen entstehen. Durch Reduktion resultiert in analoger Weise *p*-Oxybenzyl- β -phenyläthylamin, $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2C_6H_4OH$. Aus dem *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{17}ON \cdot HCl$. Blättchen vom F. 225 bis 226°, aus 50%ig. A. Büschel langer Prismen, in verd. HCl wl., freie Base in Form hexagonaler Tafeln (aus A.) vom F. 135—136°, wl. in Ä., swl. in Bzl. Die gleiche Verb. resultiert durch Erwärmen von *p*-Methoxybenzyl- β -phenyläthylamin (4 g) mit HJ (35 g). Die freie Base erhält man durch Zers. des Hydrojodids mit NH_3 , l. in NaOH. Die Verb. gibt den Millontest. Wird HCl an Stelle von HJ verwendet, so tritt diese Rk. nicht ein. — *o*-Oxybenzal- β -phenyläthylamin, $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5CH_2CH_2N:CHC_6H_4OH$. B. durch Kondensation von *Phenyläthylamin* mit *Salicylaldehyd* bei gewöhnlicher Temp. Aus h. A. gelbe Prismen vom F. 45,5°, all. in Ä. — Durch Reduktion resultiert *o*-Oxybenzyl- β -phenyläthylamin, $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5CH_2CH_2NHCH_2C_6H_4OH$. Die Reduktion findet bei Anwesenheit von 1—2% W. nicht statt. Die Schiff'sche Base erleidet bei der Reduktion zum Teil Hydrolyse, wobei *Phenyläthylamin* gebildet wird. Das *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{17}ON \cdot HCl$, bildet kurze Prismen oder Blöcke, die bei 130° schmelzen. — *3*-Methoxy-4-oxybenzal- β -phenyläthylamin, $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5CH_2CH_2N:CHC_6H_3(OCH_3)(OH)$. Bildung durch Kondensation von *Vanillin* mit *Phenyläthylamin* nach den Angaben von DECKER und BECKER (LIEBIG'S Ann. 395. 362; C. 1913. I. 1206). Aus Alkohol kurze, gelbe Säulen oder Prismen vom F. 112—113°. DECKER und BECKER haben farblose Platten vom F. 103—109° erhalten. In geringer Menge ist ein dunkelrotes, krystallinisches Nebenprodukt vom F. 220—221°, welches nicht näher untersucht werden konnte, erhalten. Das gleiche Nebenprodukt

resultiert auch bei der Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Phenyläthylamin. — Durch Reduktion resultiert aus der SCHIFFSchen Base *3-Methoxy-4-oxybenzyl-β-phenyläthylamin*, $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5CH_2CH_2NH \cdot CH_2C_6H_3(OCH_3)(OH)$. Aus dem *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{19}O_2N \cdot HCl$, schlanke Nadeln aus verd. HCl vom F. 180°, resultiert die freie Base in Form von Nadeln (aus A.), die bei 99–100° schm. Ein Teil der SCHIFFSchen Base wird bei der Reduktion hydrolysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 381–87. Februar 1916. [30/11. 1915.] New Haven, Conn. YALE UNIV. SHEFFIELD Chem. Lab.)
STEINHORST.

R. Kremann und Vojislav Borjanovics, Über die Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung. Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Anilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Forts. von KREMANN, GUGL, MEINGAST, Monatshefte f. Chemie 35. 1365; C. 1915. I. 657.) Die Abflachung des Maximums der Kurven der *inneren Reibung binärer Systeme* mit steigender Temp. wird gewöhnlich dahin erklärt, daß in der Lsg. eine exotherme Verb. vorhanden ist, deren Konzentration mit steigender Temp. (infolge Dissoziation in die Komponenten) abnimmt; eine gleiche Änderung des Kurvenverlaufes könnte aber auch infolge einer erheblichen Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten auftreten. Vff. haben deshalb die isotherme Änderung der Reibungskurven eines binären Systems mit dissoziierender Verb. durch Zusatz eines dritten annähernd inerten Stoffes untersucht. — *Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig der Systeme Benzol-m-Kresol, Benzol-Anilin, m-Kresol-Anilin.* System *m-Kresol-Anilin* (vgl. KREMANN, Monatshefte f. Chemie 27. 91; C. 1906. I. 1539): Vff. bestimmten den *Einfluß von Zusätzen* (*m-Kresol, Anilin, Bzl., Äthylacetat, A.*) *auf den F.* ($-14,2^\circ$) *der m-Kresol-Anilin-Verb.*, deren *Schmelzwärme* sich daraus zu 3900 Cal. berechnet. — Das System Benzol-Anilin krystallisiert eutektisch bei $-33,5^\circ$ und 67 Mol.-% Anilin, und das System *m-Kresol-Benzol* bei $-22,0^\circ$ und 61 Mol.-% *m-Kresol* ohne B. von Verb. oder Mischkrystallen.

Innere Reibung im ternären System Anilin-m-Kresol-Benzol (bei 9,5 und 77°). *Innere Reibung* (bezogen auf die des W. bei der Versuchstemp.) *von Benzol* bei 9,5° 0,580; 77° 0,859; *von m-Kresol* bei 9,5° 26,800; 77° 3,250; *von Anilin* bei 9,5° 4,810; 77° 1,957. Die Reibungskurve des binären Systems *m-Kresol-Anilin* (KREMANN und ERLICH, Monatshefte f. Chemie 28. 831; C. 1907. II. 1290) zeigt bei etwa 15 Mol.-% Anilin ein Maximum, welches durch Zusatz von Bzl. flacher wird; bei 20 Mol.-% Bzl. ist das Maximum noch ausgeprägt, während die Kurve bei 40 und mehr Mol.-% Bzl. fast horizontal und gerade verläuft. Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung ändern also den Kurvenverlauf in gleicher Weise; in beiden Fällen sind Zerfall der Verb. und der assoziierten Komplexe (besonders des *m-Kresols*) als Ursache der Kurvenverschiebung anzusehen. Der abnorm große Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des *m-Kresols* ist größtenteils auf Zerfall assoziierter Komplexe zurückzuführen. (Monatshefte f. Chemie 37. 59–84. 31/1. 1916. [24/6.* 1915.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
GROSCHUFF.

R. Kremann und N. Schniderschitsch, Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI. Mitteilung. Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol. (Vgl. vorst. Ref.) *Innere Reibung im binären System m-Kresol-Dimethylanilin.* Die früheren Verss. (vgl. IV. Mitteilung) wurden kontrolliert und ergänzt durch Bestst. bei 9, 33, 45, 55, 63,5, 76,5, 96,5 und 111°. Der bei 9° stark negative Charakter der Reibungskurve nimmt mit steigender Temp. ab und geht schließlich in eine positive Reibungskurve über. Ein völlig positiver Verlauf wurde auch bei 111° noch nicht erreicht; jedoch tritt bereits bei 45° auf der kresolreicheren Seite ein Inflexionspunkt auf. — *Innere Reibung im*

ternären System *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol bei 9°. Mit steigendem Zusatz von Bzl. zu dem System *m*-Kresol-Dimethylanilin nehmen die negativen Abweichungen der Kurve der inneren Reibung bei 9° stetig ab, um schließlich (bei 77% Bzl.) zu kleinen, aber deutlichen, positiven Abweichungen auf der kresolreicheren Seite umzuschlagen. Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung ändern also den Kurvenverlauf auch hier in gleicher Weise. (Monatshefte f. Chemie 37. 1—10. 31/1. 1916. [24/6.* 1915.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.


Robert Kremann, *Über die Energieänderungen binärer Systeme*. VII. Mitteilung. *Über die Mischungswärmen binärer Gemische*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. vergleicht die experimentell gefundenen Werte der Mischungswärmen von 40 aus der Literatur, besonders der II. Mitteilung, genommenen Stoffpaaren mit den theoretisch zu berechnenden. Die Systeme der 3 isomeren Xylole, die Systeme Chlorbenzol-Brombenzol, Bzl.-Äthylchlorid, Dimethylanilin-*m*-Xylol, Äthylacetat-Methylacetat, Äthylacetat-Amylformiat, Amylformiat-Propylacetat, Nitrobenzol-Monoäthylanilin verhalten sich normal. In den Systemen Bzl.-Toluol, Bzl.-Xylol ist die positive Mischungswärme größer als berechnet, während im System Hexan-Octan, wo die experimentell bestimmte negative Mischungswärme erheblich von der berechneten positiven abweicht, wohl eine fehlerhafte Best. vorliegen dürfte. In Fällen, in denen die Existenz einer Verb. zwischen den Komponenten im fl. Zustand wahrscheinlich ist, wie z. B. bei den Systemen *m*-Kresol-*o*-Toluidin, *m*-Kresol-Anilin, *m*-Kresol-Dimethylanilin, beobachtet man eine unverhältnismäßig große negative Mischungswärme. Dasselbe ist auch bei den Systemen Ä.-Chlf., Aceton-Chlf. der Fall; Vf. glaubt deshalb, hier auf die Existenz von Verbb. schließen zu müssen. Aber auch bei kleineren negativen Mischungswärmen (Äthylacetat-Trichloracetat, Äthylacetat-Äthylbenzoat, Äthylacetat-Amylacetat, Nitrobenzol-Dialkylamine) dürfte Bildung von Verbindungen anzunehmen sein. Die Systeme Nitrobenzol-Anilin, Nitrobenzol-*o*-Toluidin, *m*-Kresol-Bzl., *m*-Kresol-Toluol, Anilin-Propylalkohol, Bzl.-Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure-Ameisensäure zeigen erheblich größere positive Wärmetönung (infolge Zerfall assoziierter Mol.) als berechnet. Bei den Systemen Bzl.-Toluol, Bzl.-*m*-Xylol besteht nach Vf. die Möglichkeit, daß die positive Abweichung auf endotherme Komplexbildung zurückzuführen ist. Bei den Systemen Methylalkohol-Propylalkohol, Ä.-Propylalkohol beobachtet man statt der (wegen der Assoziation der Komponenten) zu erwartenden erheblichen positiven Abweichung eine erhebliche negative; die negative Wärmetönung wird durch die der B. von Verbb. entsprechende Wärmetönung mehr oder weniger kompensiert. Ähnlich verhalten sich die Systeme von Hexan oder Bzl. mit den Alkoholen. (Monatshefte f. Chemie 37. 11—24. 31/1. 1916. [24/6.* 1915.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Fritzmann, *Komplexverbindungen des Platins mit Telluräthern*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 239; C. 1912. I. 985.) *Dibenzyltellurid* (in absol. A.) liefert mit Kaliumchlorplatinit oder Tripropylammoniumchlorplatinit die Verb. $[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Te} \cdot \text{Cl}_2]$; orangefarbenes Pulver, ll. in Chlf., weniger gut l. in A., unl. in Ä.; die Lsgg. zers. sich allmählich, namentlich in der Wärme unter Abscheidung von Pt, Te und Dibenzyl. In festem Zustande beständig; bei raschem Umkrystallisieren aus Chlf. erhält man ein grünorangees, mikrokristallinisches Pulver; zers. sich oberhalb 115—120°; schm. nicht bei 200°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 588—90. 20/5. 1915. Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

V. Grignard und A. Abelmann, *Über eine Methode zur Darstellung der mercurierten aromatischen Alkohole*. Das Verf. besteht in der Einw. der Organomagnesiumverbb. auf die Chlormercuriketone. Ausgeführt wurde die Rk. mit Acetophenon

und Benzophenon. Zur Darst. des ω -Chlormercuriacetophenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2HgCl$, verfahren Vf. nach den Angaben von DIMROTH u. ILZHÖFER, wobei sie indessen Aceton als Krystallisationsmittel benutzten. Das Prod. enthielt eine geringe Menge von o, ω -Dichlormercuriacetophenon. Die Darst. des o -Chlormercuribenzophenons erfolgte nach den Angaben von DIMROTH u. METZGER. Als Nebenprod. erhielten Vf. auch hier eine kleine Menge von dimercuriertem Benzophenon, $CO(C_6H_4HgCl)_2$, in Form eines gelblichen, in A. bedeutend schwerer l. Pulvers. — Studiert wurde zunächst die Einw. von C_2H_5MgBr auf die beiden mercurierten Ketone. Es erwies sich als notwendig, die mercurierten Ketone in fester, pulverisierter Form einzutragen, nicht mehr als die theoretische Menge an C_2H_5MgBr zu verwenden u. nur mit kleinen Mengen zu arbeiten. Auch ist die Rk. in einer H-Atmosphäre und unter Lichtabschluß auszuführen.

Phenyläthylchlormercurimethylcarbinol (Chlormercuri-1-phenyl-2-butanol-2), $C_{10}H_{13}OClHg = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2HgCl$, schwach gelbliches Krystallpulver aus Chlf., F. 129—131° unter Zers., reagiert energisch mit dem Mg-Reagens, erzeugt mit Schwefelammonium schwarzes HgS , gibt mit konz. H_2SO_4 eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von W. sofort verschwindet. Das aus dem o, ω -Dichlormercuriacetophenon (s. o.) als Nebenprod. entstehende o -Chlormercuriphenylchlormercurimethyläthylcarbinol (Chlormercuri-1, o -chlormercuriphenyl-2-butanol-2), $C_{10}H_{13}O \cdot Cl_2Hg_2$ (nebenstehend), bildet weiße Blättchen aus Chlf., F. 133—139° unter Zers.,

 $C \cdot HgCl$
 $C \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2HgCl$ gibt dieselben Reaktionen wie die vorhergehende Verb. — *Äthylphenyl- o -chlormercuriphenylcarbinol*, $C_{15}H_{18}OClHg = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C_6H_4HgCl$, weiße Flocken, F. 106° unter Zers., reagiert energisch mit dem Mg-Reagens, gibt mit konz. H_2SO_4 eine dunkelgrüne, auf Wasserzusatze sofort wieder verschwindende Färbung, reagiert infolge der festeren Bindung des Hg weder mit Schwefelammonium, noch mit H_2S in der Kälte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 18—25. Januar. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

H. H. Lloyd, John B. Wiesel und Harry C. Jones, *Leitfähigkeit gewisser organischer Säuren in absolutem Äthylalkohol*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2243; C. 1915. I. 829.) Von folgenden SS. wurde die molekulare Leitfähigkeit in absolutem A. bei 15, 25 und 35° bestimmt: *Phenylelessigsäure, Oxyisobuttersäure, Brompalmitinsäure, Malon-, Äthylmalon-, Diäthylmalon-, Propylmalon-, Dipropylmalon-, Butylmalon-, Allylmalon-, Benzylmalonsäure, Mono- und Dibrombernsteinsäure, Sebacinsäure, Thiodiglykolsäure, Benzilsäure, Malein- und Fumarsäure, Itacon- und Mesaconsäure, Phenylpropionsäure, Aconitsäure, Benzoessäure, m-Chlor-, m-Nitro-, 1,3,5-Dinitrobenzoessäure, Pikrinsäure, Sulfosalicylsäure, o- und p-Aminobenzoessäure, o- und p-Toluylsäure, Zimtsäure, Phthalsäure, Dichlorphthalsäure, Anissäure, Mandelsäure, Camphersäure*. — In fast allen Fällen sind die erhaltenen Leitfähigkeitswerte einige Hunderte mal kleiner als die Leitfähigkeiten der gleichen SS. in W. Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Konstitution und Leitfähigkeit (die im allgemeinen den Verhältnissen bei Lsgg. der entsprechenden SS. in W. entsprechen, in einigen Fällen aber Abweichungen zeigen) sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 121—31. Januar 1916. [30/8. 1915.] Baltimore, Md.)

BUGGE.

Joh. Schöttle, *Über die Einwirkungen von Ammoniak, Aminen und von anderen Stickstoffverbindungen auf Dehydrobenzoylessigsäure* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1545; C. 1914. II. 33). Nachzutragen ist folgendes: *N-Allylderivat des Lactams der Dehydrobenzoylessigsäure*, $C_{21}H_{17}O_3N$, erhalten durch Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure oder eines ihrer Derivate mit Allylamin in A.; Krystalle aus A. oder Lg.; F. 143—144°; sl. in k. Chlf. und Bzl.; l. in b. Ä., A., Lg. —

N-Heptylderivat, $C_{25}H_{47}O_3N$. B. analog aus alkoh. Heptylamin u. Dehydrobenzoylessigsäure usw.; F. 83—84°, aus A.; sl. in k. Chlf., Ä., Bzl., A. und h. Lg. — *N- α -Naphthylderivat*, $C_{28}H_{19}O_3N$; gelbe Krystalle, F. 215—216°; sl. in k. Chlf. u. Bzl.; wl. in h. A., fast unl. in h. Lg. und Ä. — *N- β -Naphthylderivat*, Krystalle, F. 243—245°; sl. in w. Chlf. und Bzl., zwl. in h. A., fast unl. in h. Lg. und Ä. — *Semicarbazidderivat* (I.), erhalten durch Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure oder eines ihrer Derivate mit wss. Semicarbazid; Krystalle (aus A.), F. 180° unter Zers.; unl. in h. Chlf., Ä., Bzl., Lg.; swl. in h. A.; wird durch $FeCl_3$ sehr schwach gefärbt; besitzt saure Eigenschaften; zll. in wss. KOH und Na_2CO_3 ; mit verd. HCl bildet sich Dehydrobenzoylessigsäure, mit konz. HCl Diphenylpyron. — *Verb. II.*, erhalten durch Erhitzen der Verb. I. mit konz. alkoh. KOH; F. 160—161° (aus Lg.); sl. in A., Chlf., Bzl., Ä.; weniger gut l. in h. Lg.; l. in NH_3 , schneller in wss. KOH; wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Kleine Mengen der Verb. II. entstehen bei Einw. von verd. KOH auf die Verb. I. Des Semicarbazidderivat wird durch NH_3 u. Amine nicht verdrängt. — *Hydroxylaminderivat*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (= III.). B. analog mit freiem NH_4OH ; F. 151—152° unter geringer Zers.; ll. in k. A., Chlf., h. Bzl., Toluol, Ä.; swl. in Lg. und W.; wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt; ll. in NH_3 und Alkali. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{13}O_4N_2Ag_2$, wird durch HCl bei Wasserbadtemp. nicht zers. — Beim Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure oder deren Derivaten mit Hydroxylaminchlorhydrat bilden sich zwei Verb.: 1. die *Verb. $C_{18}H_{11}O_3N$* (IV.) (Nebenprod.); Nadeln aus Bzl., F. 218°. Liefert nach 3-stünd. Erhitzen mit konz. alkoh. KOH die *Verb. $C_{11}H_9O_3N$* (V.); Nadeln aus Lg., F. 182—183°; ll. in k. Chlf. und A., in h. Bzl. und Ä.; schwache Färbung mit $FeCl_3$; l. in NH_3 und Alkali; bildet ein Ag-Salz und ein Acetylderivat, welches aber durch W. sl. zers. wird. — 2. *Verb. $C_{18}H_{13}O_3N_2$* (VI.) (Hauptprod.); ll. in w. Bzl., Ä., A.; fast unl. in Lg.; wird durch $FeCl_3$ tiefblau gefärbt; F. 193° unter Zers.; ll. in NH_3 und Alkali. — *K-Salz*, zers. sich bei 232—233°. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$; F. 178° aus A. — Die Verb. VI. liefert beim Erhitzen mit konzentrierter HCl auf 170° *α -Phenacyl-o-phenylisoxazol*, $C_{17}H_{13}O_2N$; F. 90° (aus Lg.); ll. in h. A. und Bzl.; swl. in Alkali. — *Oxim*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$; F. 148°; sl. in w. Ä. und Chlf. — Mit *Phenylhydrazin* liefert Phenacylphenylisoxazol kein Hydrazon, sondern das entsprechende *Pyrazolderivat*, $C_{23}H_{18}N_2O$ (VII.); Krystalle, F. 169°; sl. in Chlf., h. Bzl.; swl. in Lg. — Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ liefert die *Isloxazolverb. γ -Phenylisoxazol- α -carbon-säure*, $C_{10}H_7O_3N$; weiße Krystalle, F. 177—178° (aus W.); ll. in k. A., Bzl. und w. Lg.; beim Eindampfen angesäuerter wss. Lsgg. bildet sich *Benzoessäure*. — Beim Erhitzen der *Dehydrobenzoylessigsäure* oder eines ihrer Derivate in alkoh. Lsg. mit überschüssigem *Phenylhydrazin* bildet sich die *Verb. $C_{30}H_{22}N_4O$* (= VIII.); F. 268—269° (aus A.); wl. in A. und Chlf., swl. in Lg. und Ä.; die Lsgg. in alkoh. KOH sind rot. — *Verb. $C_{18}H_{14}N_4O$* (= IX.); B. analog mit *Hydrazin*; Krystalle, F. 280—281° (aus A.); fast unl. in Bzl., Ä., Chlf.; etwas l. in wss. KOH; wird aus der alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt; wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — Beim Erhitzen von *Dehydrobenzoylessigsäure* mit alkoh. *Hydrazinlsg.* im Einschmelzrohr bildet sich nicht *3-Phenylpyrazolon* (vgl. v. ROTENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 790), sondern die vorstehend beschriebene Verb. vom F. 280—281°.

Rkk. im Einschmelzrohr. Wird *Dehydrobenzoylessigsäure* mit überschüssigem NH_3 im Einschmelzrohr erhitzt, so bildet sich das *Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure*. Beim Erhitzen der S. mit geringeren Mengen alkoh. NH_3 auf 135 bis 150° im Einschmelzrohr erhält man dagegen die *Verb. $C_{11}H_9O_3N$* (X.); F. 244 bis 245° (aus A.); sl. in k. Chlf. und h. Bzl.; zll. in h. A.; swl. in w. Ä. und Lg.; etwas l. in w. HCl; reagiert nicht mit NH_2OH , Phenylhydrazin und Aminen. — *Verb. $C_{23}H_{28}O_2N_4$* = XIII; erhalten durch Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure oder des Lactams mit alkoh. CH_3NH_2 auf 135—150° im Einschmelzrohr;

Philip Adolph Kober und Arthur B. Haw, *Spektrophotometrische Studie über Kupferkomplexe und die Biuretreaktion* (vgl. S. 15). Die Absorption im sichtbaren Spektrum von Kupferkomplexen der Aminosäuren, der Peptide und Proteine ist quantitativ in neutralen und alkal. Lsgg. untersucht. Aus der Natur und dem Betrag der Absorption ist eine wesentliche Stütze der von KOBER und SUGIURA (Amer. Chem. Journ. 48. 383; C. 1912. II. 2089) aufgestellten *Biuretreaktion* abgeleitet. Die Biuretreaktionen mit Proteinen scheinen weiter nichts als Ringbildungen des Kupfers mit N-Gruppen zu sein. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 457—72. Februar 1916. [1/10. 1915.] Hastings on Hudson. New York City. ROOSEVELT Hospital. HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

M. Bakunin und G. Fisceman, *Mechanismus der Perkinschen Reaktion*. Bei der PERKINsehen Rk. zur Darst. ungesättigter SS., deren Typus die B. von Zimtsäure aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ist, sind die Ausbeuten bekanntlich aus unbekanntem Ursachen außerordentlich wechselnd. Die Vf. haben es daher unternommen, die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse eingehend zu untersuchen. Nach einer kurzen geschichtlichen Übersicht beschäftigt sich die vorliegende Arbeit zunächst mit den Vorgängen, welche eintreten, wenn von den drei üblichen Komponenten der Rk.: Aldehyd, Salz u. Anhydrid zunächst nur zwei aufeinander einwirken. Das vorläufige Ergebnis ist das folgende: Zwischen Salz und Anhydrid findet, wenn beide verschiedene Säurereste enthalten, eine umkehrbare Rk. statt. Ein Gemisch von Natriumacetat u. Phenyllessigsäureanhydrid geht bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand in Natriumphenylacetat und Essigsäureanhydrid über und umgekehrt. Die Gleichgewichtskonstante variiert für verschiedene Komponenten, außerdem aber für gleiche Komponenten mit der Temp. und mit anderen physikalischen Bedingungen (Verflüssigungszustand, gegenseitige Löslichkeit etc.). Außerdem wird, wenn auch Aldehyd zugegen ist, z. B. Benzalphenyllessigsäureanhydrid (Phenylzimtsäureanhydrid) entstehen, das in gleicher Weise mit Natriumacetat, sowie mit Natriumphenylacetat in entsprechende umkehrbare Rkk. eintritt usw. Alle die Gleichgewichte müßten untersucht werden, um ihren Einfluß festzustellen. Wenn gleichzeitig verschiedene Verbb. zugegen sind, welche zu der gleichen Rk. befähigt sind, werden vorzugsweise diejenigen reagieren, deren Reaktionsfähigkeit unter dem Einfluß von in ihnen vorhandenen Radikalen die größere ist. Diese Reaktionsfähigkeit muß für die verschiedenen Komponenten untersucht werden. Essigsäureanhydrid allein reagiert nicht mit den verschiedenen Aldehyden, ausgenommen p-Nitrobenzaldehyd, mit dem es wenig p-Nitrozimtsäure bildet; hier bestimmt der Zusatz von Natriumacetat die Rk. Dagegen ist Phenyllessigsäureanhydrid viel reaktionsfähiger. Es reagiert für sich allein mit Aldehyden unter B. ungesättigter SS., aber die Ausbeuten wachsen bei Zusatz von Natriumacetat, sowie bei Zusatz von Natrium- α -toluylat. Nur zur Verbesserung der Ausbeute, welche für den p-Nitrobenzaldehyd fast theoretisch wird, dient hier ein Zusatz von Essigsäureanhydrid, das als wasserentziehender Körper außerdem geeignet ist, die Salze, Anhydride und Aldehyde in Lsg. zu bringen, und dadurch die Rk. erleichtert. Hierfür ist wichtig, daß das Essigsäureanhydrid im Überschuß vorhanden ist. Nach anderen Verss. ist es nicht nötig, sondern nur nützlich, daß der eine an der doppelten Umsetzung teilnehmende Körper ein Anhydrid ist. An seine Stelle kann auch die betreffende S. treten. Der Vorzug des Anhydrids liegt, abgesehen von seiner wasserentziehenden Kraft, vielleicht in den Temperaturverhältnissen, u. darin, daß das Essigsäureanhydrid mit den Acetaten, Phenylacetaten etc. kolloidale Lsgg. gibt und dadurch die Umsetzungen begünstigt. Ob man von

dem homologen Salz u. Essigsäureanhydrid oder von dem Acetat und dem homologen Anhydrid ausgeht, ist gleichgültig.

Schließlich bleibt zu untersuchen, ob die Ggw. des Essigsäureanhydrids die Umsetzungen der Zwischenprodd. begünstigt, und welche Zwischenprodd. in Betracht kommen. Nach neueren Unterss. des einen der Vff. entstehen verschiedene Additionsprodd. aus Aldehyd und Anhydrid, je nachdem gewisse Verbb. in kolloidaler Lsg. vorhanden sind. Wenn der Aldehyd geeignet ist, mit dem Anhydrid eine bei der Reaktionstemp. leicht dissoziierende Additionsverb. zu liefern, so begünstigt dies die Rk. So kann Benzylidendiacetat in Aldehyd und Anhydrid zerfallen und diese beiden in statu nascendi zur Rk. bringen. Solche Zwischenprodd. vom Typus des Benzylidendiacetats konnten beim Phenylessigsäureanhydrid nicht festgestellt werden. Beim Essigsäureanhydrid sind die entsprechenden Verbb. mit den Nitrobenzaldehyden ziemlich beständig. Es konnte aber gezeigt werden, daß das *p*-Nitrobenzylidendiacetat die Synthese nicht begünstigt, doch könnten in der Reaktionsmischung die Diacetate im Moment ihres Entstehens andere Eigenschaften haben. Auch die als Zwischenprodd. in Betracht kommenden Oxysäuren können die Rk. erleichtern. Die Hauptrkk. können immer von einer Reihe von Nebenrkk. begleitet sein, welche auch bei den gleichen Körperklassen verschiedenen Einfluß haben können. Nicht die möglichen Additions- oder Substitutionsprodd., sondern der Zerfall, den die molekularen Komplexe im Entstehungszustande erleiden, beeinflußt die Hauptreaktion.

Experimenteller Teil. Derselbe enthält zum Teil quantitative Bestst., deren Einzelheiten sich im Réf. nicht wiedergeben lassen. *Phenylessigsäureanhydrid*. Aus Phenylessigsäure in Chlf. mit Phosphorpenytoxyd. Krystalle aus Bzl. oder PAe, F. 72°. Sowohl Natriumphenylacetat mit Essigsäureanhydrid als auch Natriumacetat mit Phenylessigsäureanhydrid geben beim Erhitzen das gleiche Gleichgewicht die vier genannten Verbb. In gewissen Grenzen bedingt die Temp. nur geringe Verschiedenheiten dieses Gleichgewichtes. Vf. hat dann die Rk. zwischen Essigsäureanhydrid, sowie Phenylessigsäureanhydrid einerseits u. Benzaldehyd, sowie den drei Nitrobenzaldehyden andererseits untersucht. Beim Erhitzen mit *Essigsäureanhydrid* bleiben die genannten Aldehyde fast unverändert. Die Ggw. von Körpern, welche mit dem Anhydrid kolloidale Lsgg. geben (P_2O_5 , SO_3 , PCl_3 , $ZnCl_2$, Fe_2O_3) beeinflussen, die Rk. im Sinne der B. von Benzylidendiacetaten oder deren Derivaten. Natriumacetat und Natrium- α -toluylat können ähnlich wirken. *m*- u. *o*-Nitrobenzaldehyd bleiben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid fast unverändert und geben nur Spuren, *p*-Nitrobenzaldehyd gibt ca. 4% der Theorie an ungesättigten SS. Mit Essigsäureanhydrid, das vorher mit P_2O_5 behandelt war, entstehen die entsprechenden Benzylidendiacetate und nur beim *p*-Nitrobenzaldehyd Spuren Nitrozimtsäure. Ebenso verhält sich *Benzaldehyd*, der keine Spur Zimtsäure liefert. Mit *Phenylessigsäureanhydrid* liefert der *o*-Nitrobenzaldehyd 2%, der *m*-Nitrobenzaldehyd 18% und der *p*-Nitrobenzaldehyd 26% der betreffenden Phenylnitrozimtsäure. Körper vom Typus des Benzylidendiacetats konnten hier nicht erhalten werden. Benzaldehyd liefert mit Phenylessigsäureanhydrid geringe Mengen Phenylzimtsäure, aber keine Additionsprodd. Natriumacetat oder Natrium- α -toluylat allein reagieren nicht mit den Aldehyden. Andere Verss. zeigen, daß die Ausbeuten an ungesättigter S. um so schlechter sind, je besser die Vorbedingungen für die B. von Benzylidendiacetaten sind. (Gazz. chim. ital. 46. I. 77—103. 18/2. Neapel. Organ.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) POSNER.

Francis D. Dodge, *Einige Derivate des Cumarins*. Natriumhydrocumarinsulfonat, $C_9H_7O_2 \cdot NaHSO_3 \cdot H_2O$. B. durch $1/4$ — $1/2$ stünd. Erwärmen von Cumarin mit 6 Tln. 20%ig. Natriumbisulfitslg. auf dem W.-Bade. Krystalle, eine gesättigte,

renden Halogenmercurate im allgemeinen sehr einfach sind. Auf ihre Zus. scheint die Art des betr. Alkalihalogenids von Einfluß zu sein, das sich mit dem Halogenquecksilber in Lsg. befindet. Die Vf. haben in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Hexamethylentetraminverbb. dargestellt, die sich gut isolieren ließen. Dieselben sind gleichmäßig zusammengesetzt und enthalten 2 Mol. Hexamethylentetramin und 10 Mol. H_2O , mit Ausnahme der Lithiumsalze, die nur 8 Mol. H_2O enthalten. Die in Form von Hexamethylentetraminverbb. isolierten Halogenmercurate zeigen die beiden einfachen Typen $(HgX_2)Me^1$ u. $(HgX_4)Me^1$. Die Chlor- u. Brommercurate des Mg, Mn, Co u. Ni zeigen nur den ersten Typus; die Jodmercurate des Co u. Ni, sowie die Halogenmercurate des Ni zeigen nur den zweiten Typus; die Jodmercurate des Mg und Mn existieren in beiden Typen.

Experimenteller Teil. Metallhalogenmercurate des *Hexamethylentetramins*, $2LiCl, HgCl_2, 8H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose Krystalle. Werden von W. zers. unter B. der unl. Verb. $2HgCl_2, H_2O, C_6H_{12}N_4$. — $2LiBr, HgBr_2, 8H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. — Gelbliche Krystalle. Von W. zersetzt. — $2LiJ, HgJ_2, 8H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. Von W. zers. — $MgCl_2, 2HgCl_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. Von W. zersetzt. Unverändert löslich in konz. Lagg. von Alkalichlorid. — $MgBr_2, 2HgBr_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. — $MgJ_2, HgJ_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Gelbliches, krystallinisches Pulver. — $MgJ_2, 2HgJ_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. — $MnCl_2, 2HgCl_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. — $MnBr_2, 2HgBr_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. — $MnJ_2, HgJ_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose, prismatische Krystalle. — $MnJ_2, 2HgJ_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Farblose Prismen, die an der Luft allmählich braun werden. — $CoCl_2, 2HgCl_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Rosafarbige Prismen. — $CoBr_2, 2HgBr_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Rosafarbige Prismen. — $CoJ_2, HgJ_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Rote, luftbeständige Krystalle. — $NiCl_2, 2HgCl_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Grüne Prismen. — $NiBr_2, 2HgBr_2, 10H_2O, 2C_6H_{12}N_4$. Grüne Krystalle. — $NiJ_2, HgJ_2, 10H_2O$. Grüne, luftbeständige Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 925—32. 26/5. [2/5.*] 1915. Ferrara. Chem. Inst. d. Univ.)

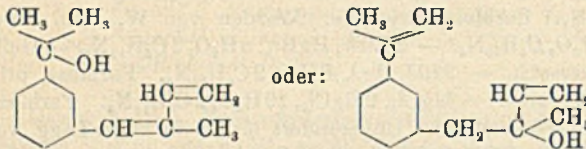
POSNER.

A. Nastjukow und W. Andrejew, *Über Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Diphenylmethanreihe*. Dichlordiphenylmethan-(3,3'), erhalten durch Versetzen von 100 ccm Chlorbenzol mit 200 ccm konz. H_2SO_4 und 100 ccm Formalin u. fraktionierte Dest. des Reaktionsprod.; farblose Fl., Kp. 317—318°; D_{20}^{21} 1,2336; $n_D^{16,6} = 1,5948$. Verwendet man auf 100 ccm C_6H_5Cl nur 50 ccm H_2SO_4 und 50 ccm Formalin, so findet die Rk. nicht statt. — Bei der Oxydation mit Chromylchlorid in CS_2 -Lsg. entsteht ein noch unbekanntes Dichlorbenzophenon, F. 126 bis 127° (aus sd. A.). — Oxim, Nadeln, F. 135°. — Dichlorditolymethan, erhalten durch Erhitzen von o-Chlortoluol mit H_2SO_4 und Formalin; farblose Fl.; Kp. 340—343°; D_{20}^{20} 1,2232; $n_D^{19,7} = 1,5900$. Bei der Oxydation mit Chromylechlorid bildet sich Dichlortoluphenon, F. 132—133°. — Das aus p-Chlortoluol analog dargestellte Dichlorditolymethan bildet Nadeln (aus absol. A.), F. 42°. — p-Dichlorbenzol reagiert unter analogen Bedingungen nicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 552—58. 20/5. 1915. Techn. Lab. Univ. Moskau.)

SCHÖNFELD.

Benjamin T. Brooks, *Zingiberol, ein neuer Sesquiterpenalkohol des ätherischen Ingweröles*. In terpen- und sesquiterpenfreiem Ingweröl sind isoliert und nachgewiesen Citral, Methylheptenon, Nonylaldehyd, Linalool, d-Borneol, Essig- u. Caprylsäure in verestertem Zustande, eine Spur von Phenol, wahrscheinlich Chavicol, Cineol und ein neuer Sesquiterpenalkohol „Zingiberol“ der Zus. $C_{15}H_{26}O$, der zu Zingiberen im gleichen Verhältnis steht, wie Santalol zu Santalen. Dieser Körper scheint dem Ingweröl die wesentlichen Eigenschaften zu verleihen. Aus 150 g

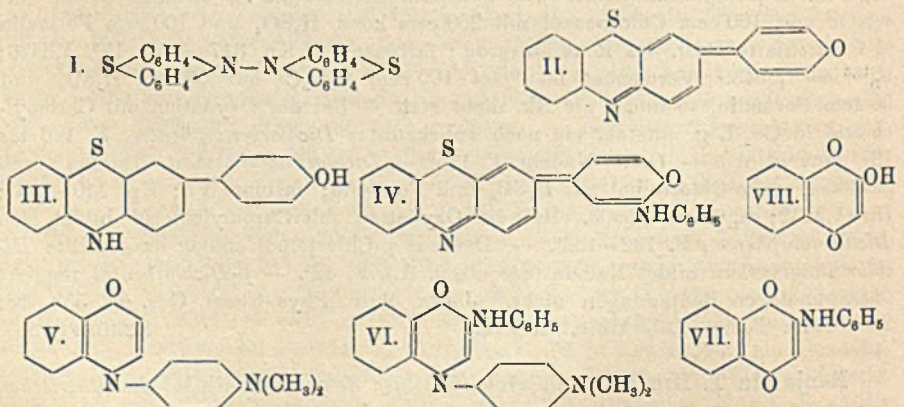
terpen- und sesquiterpenfreiem Öl wurden 24 g einer Fraktion vom $Kp_{11,5}$ 154 bis 157° erhalten. Der Alkohol gibt kein Phenylurethan u. läßt sich mit Essigsäureanhydrid nur teilweise verestern. Es liegt ein sekundärer oder tertiärer Alkohol vor. Mit Na gekocht, resultiert *Zingiberen* oder *Isozingiberen*, $C_{16}H_{24}$, $Kp.$ 255 bis 257°. Mit HCl in Eg. resultiert *Isozingiberendihydrochlorid* vom F. 169°. Das gleiche Dihydrochlorid, sowie das Dihydrobromid vom F. 176° erhält man auch durch mehrtägiges Stehen des Zingiberols mit HCl oder HBr in Eg. Wahrscheinlich tritt beim Behandeln des Alkohols mit Halogensäuren Ringbildung ein, wie es SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1822; C. 1913. II. 502) für Zingiberen gezeigt hat. Die Richtigkeit der SEMMLERSchen Formulierungen für Zingiberen und iso-Zingiberen vorausgesetzt, folgt für Zingiberol eine der beiden nebenstehenden Formeln. — Beim Arbeiten mit Ingweröl machen sich starke Verharzungen bemerkbar, die wahrscheinlich in der Hauptsache vom Zingiberen herrühren. Analog



verhält sich Vetiverwurzel; nach den Erfahrungen des Vfs. werden durch Verarbeiten frischer Vetiverwurzeln qualitativ bessere Ölausbeuten erzielt. Auf Grund dieser Erscheinung schlägt Vf. vor, die Ingwerwurzel frisch im Ursprungsland zu destillieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 430—32. Februar 1916. [18/11. 1915.] Pittsburgh.)

STEINHORST.

L. Pesci, *Oxydationen des Thiodiphenylamins*. Wie Vf. gefunden hat, liefert *Thiodiphenylamin* bei der Oxydation mit Quecksilberacetamid (analog der Oxydation des Hydrazobenzols zu Azobenzol) in sd. A. *Dithiotetraphenylhydrazin*, $C_{24}H_{16}N_2S_2$ (I.). Weißliches, amorphes Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmitteln außer Bzl. und Chlf. Entsteht auch aus Thiodiphenylamin bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in sd. Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit rosiger Farbe, die auf Zusatz von etwas Nitrat oder Nitrit grün wird.



Oxydiert man ein Gemisch von Thiodiphenylamin und Anilin mit gelbem Quecksilberoxyd in sd. Bzl., so entsteht neben dem eben beschriebenen Dithiotetraphenylhydrazin und anderen Körpern *o,o*-Thiodiphenochinonanil, $C_{18}H_{11}ONS$ (II.). Gelbrote, metallisch glänzende Blättchen aus Aceton oder Bzn., F. 150°, unl. in W., ll. in Bzl., Chlf., zll. in Ä. u. Aceton, zwl. in k. Bzn. — $C_{18}H_{11}ONS, HCl$. Dunkel-

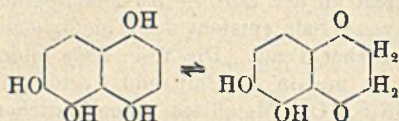
grüne, metallisch glänzende Nadeln, zwl. in k. W., l. in A. und Chlf., unl. in Ä. Dissoziiert in verd. wss. Lsg. Die wss. Lsg. färbt Wolle und Seide blaugrün. — $(C_{15}H_{11}ONS, HCl)_2ZnCl_2$. Dunkelgrüne, kupferglänzende Nadeln, l. in W. und A., unl. in 20%ig. Chlorzinklsg. — *Leuko-o,o-thiodiphenochinonanil*, $C_{15}H_{11}ONS$ (III.). Aus vorstehender Base in Pyridin beim Erwärmen mit Schwefelammonium. Strohgelbe Nadeln aus absol. A. Oxydiert sich leicht an der Luft. — *o,o-Thiodiphenochinonanilanilid*, $C_{24}H_{18}ON_2S$ (IV.). Das essigsäure Salz entsteht aus Thiodiphenochinonanil, Anilin und Eg. in Bzl. bei gewöhnlicher Temp. Die freie Base bildet cantharidengrüne Blättchen aus Bzl., wl. in k. A. und in Ä., Chlf. und Aceton mit gelber Farbe, unl. in W., F. 215°. — $C_{24}H_{18}ON_2S, HCl$. Metallisch grüne Blättchen aus Bzl. + Ä. Bläuliche, hexagonale Krystalle aus A. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — *Acetat*, $C_{24}H_{18}ON_2S, C_2H_4O_2$. Goldglänzende, graublau, rechtwinklige Blättchen, wl. in W. mit blauer Farbe. Färbt Wolle und Leinwand, l. in A. und Chlf., F. 127°. — *o,o-Thiodiphenochinonanilmethylanilid*, $C_{25}H_{18}ON_2S$ (analog IV.). Aus Thiodiphenochinonanilanilid und Methyljodid in sd. Methylalkohol. Cantharidengrüne Nadeln oder Blättchen aus A. oder Bzl. Zers. sich gegen 210°, ohne zu schm. Veilchenblau l. in A., ll. in Bzl. — *Leukothiodiphenochinonanilanilid*, $C_{24}H_{18}ON_2S$. Aus dem Thiodiphenochinonanilanilid in Aceton mit Schwefelammonium. Strohgelbe Blättchen. Bräunt sich gegen 200°, F. 225°, ll. in Aceton, wl. in k. A. Färbt sich an der Luft veilchenblau.

Analog liefert das bekannte *Indophenol* (V.) in alkoh. Lsg. mit Anilin und Eg. *Indophenolanilid*, $C_{24}H_{21}ON_3$ (VI.). Violettbraune Rhomboeder oder Nadeln aus Aceton, F. 196—197°, ll. in Pyridin, zll. in Ä., wl. in A. mit veilchenblauer Farbe. — $C_{24}H_{21}ON_3, HCl$. Cantharidenfarbige Blättchen aus Aceton. In W. teilweise mit roter Farbe l. Zerfällt mit verd. Salzsäure bei 25° allmählich unter B. von *2-Anilinonaphthochinon*, $C_{16}H_{11}O_2N$ (VII.). Rubinrote Nadeln aus Lg., F. 190°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in k. wss. Alkali, ll. mit purpurroter Farbe in alkoh. KOH. Beim Kochen mit verd. Salzsäure zerfällt Indophenolanilid unter B. von *2-Oxy-naphthochinon*, $C_{10}H_6O_3$ (VIII.). Orangegelbe Nadeln, F. 187—188°, swl. in W., ll. in A. und Ä. (Gazz. chim. ital. 46. I. 103—18. 18/2. 1916. [22/11. 1915.] Bologna. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

B. de Fazi, *Einwirkung des Lichtes auf Benzophenon und Buttersäure*. (Vgl. PATERNO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 674; C. 1915. I. 730.) Ein Gemisch von *Benzophenon* und *n. Buttersäure*, das ca. 9 Monate dem Licht ausgesetzt worden war, ergab bei der Unters. neben CO_2 *Benzopinakon* (Prismen aus A., F. 184—186°), den *Propylester der n. Buttersäure* und eine Säure $C_{17}H_{18}O_3$. Gelbliche, undeutlich ausgebildete Krystalle. Färbt sich über 75° orange-gelb, F. 125—130° zu einer roten Fl., l. in A., Bzl., Chlf., l. in H_2SO_4 mit roter Farbe. — $AgC_{17}H_{17}O_3$. Gelbbraune Flocken. Die S. ist offenbar durch Addition von Buttersäure an Benzophenon entstanden und ist wahrscheinlich β -Methyl- γ -oxy- γ -diphenylbuttersäure, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, jedenfalls ist sie mit synthetisch dargestellter α -Äthyl- β -diphenylmilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, über die nächst dem berichtet werden soll, nicht identisch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 942—45. 26/5. [2/5.*] 1915. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. S. Wheeler und **V. C. Edwards**, *Ein neuer Tautomeriefall: 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin*. ZINCKE u. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 286. 27) haben *1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin* vom F. 154° beschrieben. Die gelben Krystalle gehen in Lsg. durch Einw. der Luft in rote Krystalle vom gleichen F. über. Wärme und Oxydationsmittel bewirken die gleiche Umwandlung. Die von WILLSTÄTTER und WHEELER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2796; C. 1914. II. 1318) erhaltenen Resultate beim

Studium der *Hydrojuglone* führten zur Unters. des Tetraoxynaphthalins. Unters. mit Ketonreagenzien ergaben eine Reihe von Derivaten des 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalins. Die Tautomerie dieser Verb. differiert von der der Hydrojuglone, die leicht in der Enol- und Ketoform herstellbar sind. Es konnten keine Verschiedenheiten im Verhalten der roten und gelben Form festgestellt werden. Die Tautomerie dieser Verb. ähnelt der des *Phloroglucins*. Auf Grund des Verhaltens gegen Ketonreagenzien dürften nebenstehende Formeln zugrunde zu legen sein.



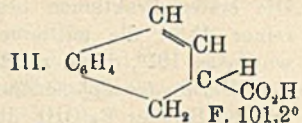
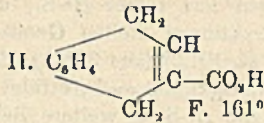
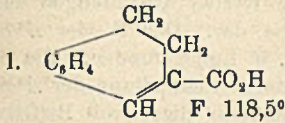
Experimenteller Teil. Das von der Badischen Anilin- & Sodafabrik zur

Verfügung gestellte *Naphthazarin* ist von V. C. Coulter gereinigt, u. zwar durch Sublimation im Vakuum von 2–10 mm aus einem elektrisch erwärmten Apparat. 20 g werden in 8 Stdn. sublimiert. Die Reduktion zu 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin erfolgt durch Kochen von 20 g reinen Naphthazarins mit 5 l 12%ig. HCl unter Zusatz von 100 g Zinnchlorür für 20 Minuten. Die hellgelbe Fl. wird h. abgesaugt und dann abgekühlt. Platten oder Prismen vom F. 153–154°. Ein Oxim konnte wegen der zu starken basischen Eigenschaften des Hydroxylamins nicht erhalten werden. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$. Gelbe Prismen, unl. in W. u. Lg., swl. in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte. Zers. tritt zwischen 170 u. 200° ein. — *Phenylsemicarbazon*, $C_{17}H_{15}O_4N_3$. Büschel gelber Krystalle, aus absol. A. fächerartig angeordnete Gruppen kurzer, dicker Nadeln vom F. 218° (unter Zers. werden violette Dämpfe gebildet). Ll. in Aceton, Xylol und Pyridin, wl. in A., Chlf. und Bzl., unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Diphenylsemicarbazon*, $C_{23}H_{23}O_4N_3$. Gelbe Prismen. Durch Aceton werden Verunreinigungen vom F. 120–121°, Platten, gelöst. Hexagonale Platten vom Zers.-Punkt 285–287°. Swl. in Aceton, A. und Amylalkohol, unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — α -*Bromphenylsemicarbazon*, $C_{17}H_{14}O_4N_3Br$. Aus h. Aceton gelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 220–223°. Unl. in W. u. Lg., l. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. CCl_4 . — *p-Nitrophenylsemicarbazon*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$. Aus h. Aceton gelbe Nadeln oder Prismen, Beginn der Zers. bei 234°, bei 241° treten violette Dämpfe auf, wl. in A., Ä. und Bzl. — *Benzhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_4N_2$. Durch Lösen in Aceton u. Ausfällen mit W. erfolgt die Reinigung; schöne, gelbe Nadeln, die sich zwischen 170 und 185° zers. — *p-Nitrobenzhydrazon*, $C_{17}H_{13}O_4N_2$. Aus Aceton gelbe Nadeln vom F. 220–224° (unter Zers.). — Dimethylsulfat und Diazomethan ergeben in äth. Lsg. gummiartige oder amorphe Ndd. Diazomethan ergibt in Chlf.-Lsg. fächerartig angeordnete Krystalle, l. in A. und Chlf. Das Material ging zufällig verloren; die Unters. wird nachgeholt. — Durch Einw. von Methylalkohol u. H_2SO_4 resultiert eine Verb. der Zus. $C_{11}H_{10}O_4$, die wahrscheinlich den *Monomethyläther* darstellt. Rötlichgelbe Krystalle aus h. W., F. allmählich zwischen 115 und 140°. — Es gelang nicht, die Metallsalze des Ba, Pb oder Ag herzustellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 387–93. Februar 1916. [20/12. 1915]. Chapel Hill. Univ. of North Carolina. Chem. Lab.)

STEINHORST.

C. G. Derick und Oliver Kamm, *Die Struktur der Dihydro- β -naphthoesäuren*. Von den drei theoretisch denkbaren *Dihydro- β -naphthoesäuren* (I, II. u. III.) sind zwei bekannt u. die Konstitution einer ist festgestellt. SOWINSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2354) u. BAEYER u. BESEMFELDER (LIEBIGS Ann. 266. 187) haben durch Reduktion von β -Naphthoesäure mit Natriumamalgam zwei der Dihydroensäuren erhalten. Aus dem Verhalten des Dibromids schließen letztere, daß der labilen S. die Formel III. zukommt. Daß diese Annahme richtig ist, erwiesen PICKARD und YATES (Journ. Chem. Soc. London 95. 1011; C. 1909. II. 445), indem denselben die Herst. der optisch-aktiven d- Δ^3 -Dihydronaphthoesäure-2 gelang. Der Konsti-

tutionsnachweis der beiden anderen Dihydrosäuren gelang durch das Studium der Dibromide. Die dritte isomere stabile Dihydrosäure (F. 118,5°) erhält man durch Behandeln der S. vom F. 161° (II.) mit W. u. überschüssigem Ba(OH)₂ auf 160 bis 180° im geschlossenen Rohr. Durch Kochen der labilen S. (III.), sowie der Δ²-S.

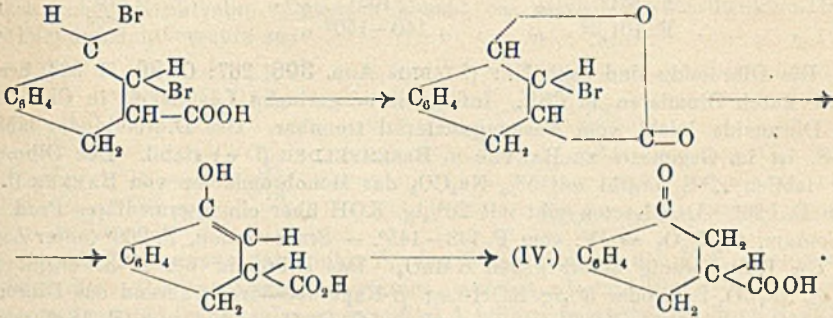


Δ¹-Dihydronaphthoesäure-2

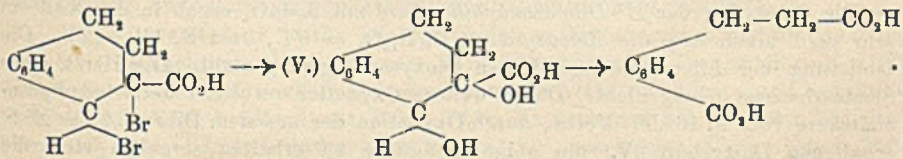
Δ²-Dihydronaphthoesäure-2

Δ³-Dihydronaphthoesäure-2

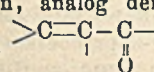
mit KOH (1 : 2) für 8 Stdn. resultiert die gleiche S. Die neue S. wird durch Permanganat leicht oxydiert u. addiert leicht Brom. Die Herst. aller Dibromide der drei SS. gelang im Gegensatz zu BAEYER und BESEMFELDER (l. c.), die kein Dibromid der labilen S. herstellen konnten. Die Dibromide werden zur Aufklärung ihrer Konstitution mit Alkali behandelt, wobei aus dem Dibromid der labilen S. (III.) über das Monobromlacton eine Ketosäure (IV.) gebildet wird:



Das Dibromid der Δ²-S. ergibt mit Alkali β-Naphthoesäure, während das der Δ¹-S. eine Dioxysäure (V.) ergibt, die zu o-Carboxyhydrozimtsäure oxydierbar ist:



Dieser Vorgang ähnelt dem von ASCHAN (LIEBIGS Ann. 271. 281) für α,β-Dibromhexahydrobenzoesäure beschriebenen. Zur weiteren Beweisführung ist die Δ¹-Säure mit alkal. Permanganat oxydiert; über die Ketoxyssäure (VI.) resultiert o-Carboxyhydrozimtsäure, die gleiche S. ist durch Oxydation der Dioxysäure (V.) erhalten. Eigenartig ist der zimmtartige Geruch der Amide der beiden stabilen Dihydrosäuren, analog dem Amid der Zimtsäure, was auf dem Vorhandensein der

Seitenkette  beruht.

Experimenteller Teil. β-Naphthalinsulfosäure ist nach WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 751; C. 1915. I. 1314) hergestellt. Die β-Naphthoesäure resultiert über das Nitril, F. 185,5°. Die Reduktion der S. wird mit 3% Na-Amalgam ausgeführt, zur Neutralisation des freien Alkalis wird ein CO₂-Strom eingeleitet. Wird

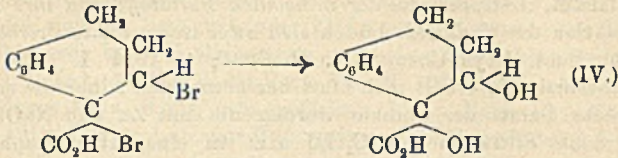
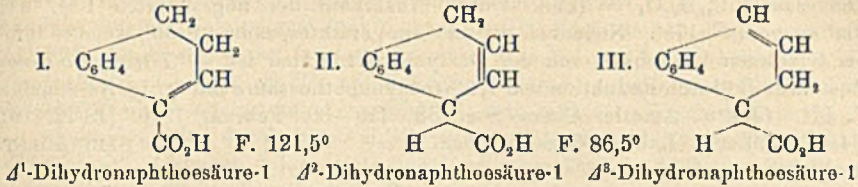
die Reduktion in der Kälte ausgeführt, so resultieren 75% der labilen Δ^3 -S. und 25% der Δ^2 -S., in der Wärme ist das Verhältnis 40%, bezw. 60%. Die Trennung der beiden Isomeren, sowie von der in der Wärme nebenbei gebildeten Tetracydrosäure erfolgt durch fraktionierte Ausfällung mit n. HCl aus sehr verd. KOH-Lsgg. Die ersten Fraktionen bestehen aus reiner Δ^2 -S., die letzten Ausfällungen aus reiner Δ^3 -S.; die mittleren Fraktionen stellen Gemische dar. Der F. der Δ^2 -S. wurde zu 161°, der der Δ^3 -S. zu 101,2° (aus 30%ig. Eg. u. Lg.) gefunden. Die B. der Δ^1 -Dihydronaphthoesäure-2, $C_{11}H_{10}O_2 = I$, erfolgt durch Behandlung der Δ^3 -S. und KOH oder $Ba(OH)_2$ über die Δ^2 -S. u. weitere Behandlung dieser mit $Ba(OH)_2$ unter Druck oder konz. KOH. Die bei 118,5° (korr.) schm. S. wird am besten über das Dibromid gereinigt. Aus verd. Eg. oder verd. A. resultieren Büschel radial angeordneter Nadeln. Die Löslichkeit in W., verd. Eg., Lg. etc. liegt zwischen der der beiden anderen Dihydrosäuren. Die Ionisationskonstante in wss. Lsg. liegt bei $3,0 \times 10^{-5}$ bei 25°. Die FF. der Amide und Dibromide sind aus der Tabelle ersichtlich:

Δ^1 -Säure . . .	F. 118,5°	F. des Amids 155°	F. des Dibromids 190°	unter Zers.
Δ^2 - " . . .	F. 161°	" " " 168°	" " " 210°	" "
Δ^3 - " . . .	F. 101,2°	" " " 140–150°	" " " 172°	" "

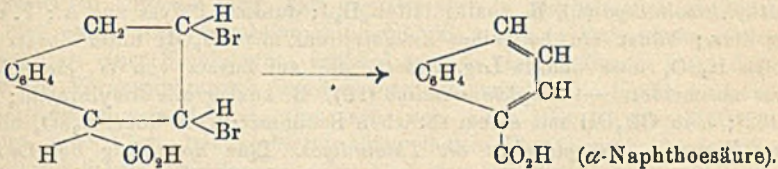
Die Dibromide sind nach NEF (LIEBIGS Ann. 308. 267; C. 99. II. 933) hergestellt durch Bromieren in Chlf. Infolge ihrer geringen Löslichkeit in Chlf. sind die Dibromide leicht vom Ausgangsmaterial trennbar. Das Dibromid der labilen Δ^3 -S. ist im Gegensatz zu BAEYER u. BESEMFELDER (l. c.) stabil. Das Dibromid der labilen Δ^2 -S. ergibt mit 5% Na_2CO_3 das Monobromlacton von BAEYER (l. c.) vom F. 126°. Das Lacton gibt mit 20%ig. KOH über ein intermediäres Prod. die Ketosäure, $C_{11}H_{10}O_3 = IV$. vom F. 143–145°. — Semicarbazon, F. 266° (unter Zers.). In der Kälte wenig stabil gegen $KMnO_4$. Das Dibromid der Δ^2 -S. ergibt mit 5%ig. Na_2CO_3 -Lsg. oder 5%ig. KOH-Lsg. β -Naphthoesäure, während das Dibromid der Δ^1 -S. mit 5%ig. KOH die Dioxysäure, $C_{11}H_8O_4 = V$, vom F. 182° ergibt, welche durch Oxydation in *o*-Carboxyhydrozimtsäure überführbar ist. Die erhaltenen Dibromide sind rein, da die Rkk. nur in den angegebenen Richtungen verlaufen. — Die Oxydation der Δ^1 -Dihydronaphthoesäure mit $KMnO_4$ ergab in der Kälte in sehr verd. alkal. Lsg. die Ketosäure, $C_{11}H_{10}O_4 = VI$, vom F. 119–120°. Die Isolierung der intermediär gebildeten Dioxysäure gelang nicht. Die Herst. eines Semicarbazons gelang nicht. Durch weitere Oxydation resultiert *o*-Carboxyhydrozimtsäure vom F. 165,5°. Verss., durch Oxydation der aus dem Dibromid der Δ^1 -S. erhaltenen Dioxysäure (V.) die obige Ketosäure zu erhalten, ergaben stets die *o*-Carboxyhydrozimtsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 400—19. Februar 1916. [18/12. 1915]. Urbana. Univ. of Illinois. Lab. of Organic Chem.) STEINHORST:

Oliver Kamm und Harry Bruce Mc Clugage, *Die Struktur der Dihydro- α -naphthoesäuren*. Drei Dihydro- α -naphthoesäuren (I, II, III.) sind theoretisch möglich. Von diesen SS. waren zwei bekannt, und von einer ist die Konstitution festgestellt. Es gelang, weiteres Beweismaterial für die Konstitutionen der beiden bekannten SS. aufzufinden. Die Synthese der dritten isomeren S. ist noch nicht gelungen. Die verwendeten Rkk. sind analog den von DERICK u. KAMM (s. vorst. Ref.) für die β -Reihe beschriebenen. Zwei der Dihydro- α -naphthoesäuren sind von SOWINSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2354) u. BAEYER u. SCHODER (LIEBIGS Ann. 266. 169) beschrieben. PICKARD und NEVILLE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1763; C. 1906. I. 241. 467) haben die labile Dihydrosäure in die optisch-aktiven Komponenten gespalten. Aus dem Verhalten der Dibromide der Dihydrosäuren gegen KOH ist auf ihre Konstitution geschlossen. Das Dibromid der stabilen Di-

hydro- α -naphthoesäure ergibt mit 5% KOH die *Dioxyssäure* (IV.), woraus für die



Dihydrosäure die Struktur I. als Δ^1 -Dihydronaphthoesäure-1 zu schließen ist. Das Dibromid der labilen Dihydrosäure ergibt, in gleicher Weise behandelt, α -Naphthoesäure neben Naphthalin. Demnach kommt der labilen S. die Struktur II. als Δ^2 -Dihydronaphthoesäure zu:



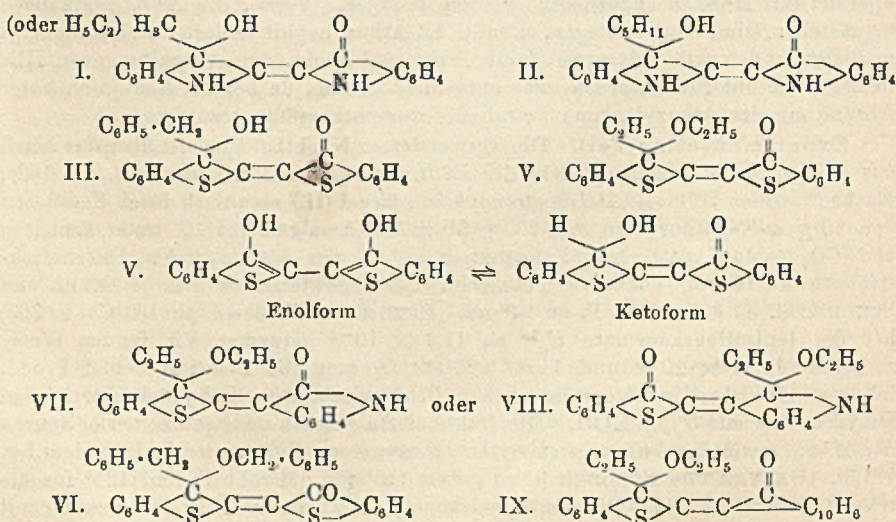
Durch Umlagerung der labilen S., der Δ^2 -S. resultiert die Δ^1 -S., wobei keine Spuren der Δ^3 -S. nachgewiesen werden konnten. Verss., die Δ^3 -S. synthetisch herzustellen, sind fehlgeschlagen, es sollte 1,4-Äthoxynaphthoesäure durch Reduktion und Ersatz der Äthoxylgruppe durch Brom und nachherige Abspaltung von HBr in die Δ^3 -S. überführt werden, was aber nicht gelang, da bei der Reduktion unter Abspaltung der Äthoxylgruppe Tetrahydro- α -naphthoesäure resultiert.

Experimenteller Teil. Die verwendete α -Naphthoesäure ist über das Nitril aus dem α -Naphthylamin mittels der SANDMEYERschen Rk. hergestellt. F. 162°; Ausbeute unter 20%. — Δ^2 -Dihydronaphthoesäure-1 (II.) resultiert durch Reduktion von 10 g α -Naphthoesäure mit 200 g 3%ig. Na-Amalgam bei 10° unter Einleiten von CO_2 (vgl. BAEYER und SCHODER, l. c.). F. aus Aceton 86,5°. Durch fraktionierte Ausfällung konnte keine zweite S. nachgewiesen werden. BAEYER und SCHODER (l. c.) geben den F. zu 91° an. BETHMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 399) hat die Ionisationskonstante K_a^{25} zu $11,4 \times 10^{-5}$ gefunden, Vf. fanden Werte zwischen $11,43 \times 10^{-5}$ und $11,69 \times 10^{-5}$, woraus die Identität beider Prodd. folgt. — Δ^1 -Dihydronaphthoesäure-1 (I.). B. durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Behandeln der labilen Dihydrosäure mit 5%ig. KOH. Die fraktionierte Ausfällung ergab keinerlei Spuren der Δ^3 -S., sowie des Ausgangsmaterials. F. aus verd. Eg. u. niedrigsiedendem Lg. 121,5°. BAEYER und SCHODER (l. c.) geben 115° für die rohe S. und 125° für die rekristallisierte S. an. Die Ionisationskonstante wurde in Übereinstimmung mit BETHMANN (l. c.), der $K_a^{25} = 8,1 \times 10^{-5}$ angibt, zwischen $7,81 \times 10^{-5}$ und $7,96 \times 10^{-5}$ gefunden. Das Dibromid der labilen Dihydrosäure, in Chlf. hergestellt, hat den F. 125°. Feinverteilte, weiße Krystallmasse durch Ausfällen mit PAe. Das Dibromid der stabilen Dihydrosäure ergibt in Chlf. fast weiße Krystalle vom F. 151° unter Zers. — Durch Behandeln des Dibromids der labilen Dihydrosäure mit 5%ig. KOH resultiert α -Naphthoesäure vom F. 161° neben wenig Naphthalin,

F. 79°. — Das Dibromid der stabilen Dihydrosäure ergibt mit 5%ig. KOH eine *Dioxysäure*, $C_{11}H_{12}O_4 = (IV)$. Durch Ausäthern der angesäuerten Lsg. weiße Platten vom F. 175°. Nebenbei entsteht ein gefärbtes, saures *Prod.*, welches infolge der leichteren Löslichkeit von der Dioxysäure trennbar ist. — *Tetrahydro- α -naphthoesäure*. B. durch Reduktion von 1,4-Äthoxynaphthoesäure mit 3%ig. Na-Amalgam, F. 81°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 419—30. Februar 1916. [18/12. 1915.] Univ. of Illinois. Lab. of Organic Chem.)

STEINHORST.

M. Tschilikin, *Leukoderivate der indigoideen Farbstoffe und ihre Ätherifikation*. Bei der Reduktion der *Indigoide* bilden sich zwei isomere *Leukoverbb.* (vgl. TSCHILIKIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1834; C. 1914. I. 1509). Bei Verss., letztere zu ätherifizieren, erhält man statt der erwarteten Äther die entsprechenden *Chinole*. Zwecks Darst. der *Chinole* werden die mit Zn und NaOH reduzierten *Leukoverbb.* nach Filtration mit C_2H_5J usw. in einer H-Atmosphäre auf dem Wasserbade erhitzt. — *Methylchinolindigo* (I.), erhalten durch Erhitzen von *Leukoindigo* (aus *Indigo*, Zn und NaOH) mit Methylsulfat auf dem Wasserbade in einer H-Atmosphäre; Krystalle, im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden durchsichtig; F. ca. 209°; zers. sich bei 235°; wird durch konz. H_2SO_4 olivgrün gefärbt; swl.; verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen unter B. von indigoähnlichen Dämpfen. — *Äthylchinolindigo* (I.), B. analog mit C_2H_5J ; dunkles Pulver aus A.; F. ca. 216° unter Zers.; bildet ein hellgelbes *Zn-Salz*, das mit CH_3OH unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 eine dunkle Lsg. liefert, die auf Zusatz von W. ein schwarzes Pulver abscheidet. — *Amylchinolindigo* (II.); B. analog mit *Amylbromid*; F. 160 bis 162°; l. in CH_3OH mit einem rötlichen Schimmer; l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe. — *Benzylderivat des Thioindigos*. Eine konz. Lsg. des *Leukothioindigos* erhält man durch Vermischen von 30 g *Thioindigrot* 13,75 g NaOH von 40° Bé., 27 g *Hydrosulfit*, Auffüllen mit Wasser zu 1 l und $1/3$ -ständiges Erhitzen



auf 45°. Beim Behandeln der so dargestellten *Leukoverbindung* mit *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid* bildet sich *Benzylthioindigo* (III.); rötlich gefärbtes Krystallpulver aus A.; F. 56—57°; l. (bis auf einen grauen Nd.) in Ä., A., Aceton. Bzl., Chlf; weniger gut l. in Lsg. und PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. Aus dem anormalen Reaktionsverlauf folgt, daß *Leukothioindigo* in Lsg.

ein Keto-Enolgleichgewicht (IV.) bildet. — Leukoderivate des Thioindigos und ihre Ätherifikation. *Äthylchinolthioindigoäthyläther* (V.), erhalten durch Behandeln der aus Thioindigrot (mit Zn und NaOH) dargestellten Leukoverb. mit C_2H_5J auf dem Wasserbade; farblose Krystalle (aus Bzl. + Ä.), F. 145—146°; wl. in Ä., ll. in Bzl.; l. in k. H_2SO_4 mit tieforangefarber Farbe. — *Benzylchinolthioindigobenzyläther* (VI.), B. analog mit Benzylchlorid; rosa gefärbtes Krystallpulver; ll. in Bzl.; wl. in Ä.; wird durch konz. H_2SO_4 vorübergehend gelb, dann rot gefärbt; F. 211—211,5°. Daneben bildet sich eine Verb. vom F. 141—142°. — Bei Einw. von C_2H_5J auf *Thioindigoscharlach R* unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen bildet sich die Verb. VII. oder VIII.; weiße Krystalle aus Bzl.; F. 165,5° bis 166,5°; wird durch konz. H_2SO_4 orange gefärbt. — *Thioindigoscharlach GG* oder *Cibascharlach G* liefert mit C_2H_5J die Verb. IX; F. 194—195°; rotoranges Krystallpulver; wird durch konz. H_2SO_4 grün gefärbt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 539—52. 20/5. 1915. Organ. Lab. der PROCHOROWSchen Manufaktur.) SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

John C. Northrop und J. M. Nelson, *Die Phosphorsäure in Stärke*. Aus den angestellten Unterss. folgt, daß der Phosphor in *Stärkekörnern* chemisch gebunden ist und durch Extraktion mit verd. SS. weder in Form freier Phosphorsäure, noch in einer Kombination entfernt werden kann. Hieraus folgt, daß sein V. nicht aus Verunreinigungen durch andere Bestandteile, die in der verwendeten Kartoffelstärke anwesend sind, verursacht sein kann. Es ist eine Methode zur Isolierung einer Verb. mit verhältnismäßig hohem Phosphorgehalt aus teilweise hydrolysierten Stärke aufgefunden. Die Verb. hat die Zus. $C_{17}H_{31}O_{16}(H_2PO_3)$, dieselbe enthält ein Kohlenhydrat. Die Verb. unterscheidet sich von SAMEES (Kolloidchem. Beih. 6. 23; C. 1914. II. 719) hypothetischer Amylophosphorsäure durch ihre größere Stabilität gegen Hydrolyse. Es ist ferner gezeigt, daß die Annahme der B. der Verb. aus Proteinen in der Stärke ziemlich fernliegend ist, und zwar wegen des geringen N-Gehaltes der verwendeten Stärke, und weil ein Acetylderivat gebildet ist, welches Phosphor enthält, aber frei von N ist. Die über das Bleisalz erhaltene freie S. reduziert FEHLINGSche Lsg. und ergibt einen reduzierenden Zucker, der 65% Glucose entspricht. $[\alpha]_D^{22} = 108^{\circ}30'$. *Glucosazon*, F. 204°, $[\alpha]_D = -27'$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 472—79. Februar 1916. [20/11. 1915.] New York. Columbia Univ. and the HARRIMAN Research Dept.) STEINHORST.

C. A. Jacobson und August Holmes, *Untersuchungen über Alfalfa*. Teil VI. *Alfalfasamenöl*. (Teil V. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2170; C. 1915. I. 793.) *Alfalfasamenöl* stellt ein trocknendes Öl dar, dessen physikalische Eigenschaften dem Safloröl ähneln. Praktisch enthält das Öl keine flüchtigen SS., 92,5% des Öles bestehen aus unsl. Fettsäuren. Die Fettsäuren bestehen zu 90,4% aus flüssigen und 9,4% aus festen SS. Die fl. SS. bestehen aus *Olein*-, *Linol*- und *Linolensäure*, die festen SS. aus *Carnauba*- u. *Datursäure*, sowie wahrscheinlich aus *Behensäure*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 480—85. Februar 1916. [1/11. 1915.] Reno, Nevada. Univ. of Nevada. The Nevada Agricult. Expt. Stat. Chem. Dept.) STEINHORST.

Frederick W. Heyl und Merrill C. Hart, *Einige Bestandteile der Sumbulwurzel*. Die Wurzel *Ferula Sumbul* aus Moskau ist einer eingehenden Unters. unterzogen. Die lufttrockene Wurzel enthält 10,2% Feuchtigkeit und ergibt 6,5% Asche. Der in A. unl. Anteil enthält 17,5% Rohfaser, 10,6% Pentosane, 5,4% Proteine, 7,7% Stärke u. 1,4% Dextrin. Der alkoh. Extrakt enthält 1,7% Sucrose

und ca. 1% Lävulose, das bei der h. alkoh. Extraktion verbleibende Harz beträgt 18,7%. Kochender 95%ig. A. extrahiert 27,4%. Durch kalte Perkolation werden nur ca. 20% extrahiert, ca. 17,3% sind mit W. ausfällbar. Die durch kalte Perkolation erhaltenen in W. l. Anteile enthalten neben den oben genannten Zuckerarten Essigsäure, ein Glucosid des Umbelliferons u. Betain. Der in W. unl. Anteil, der den wichtigsten Bestandteil dieser Droge ausmacht, ist nacheinander mit Lg., Ä., Chlf., Essigäther und A. behandelt. Der Lg.-Extrakt besteht zu ca. 17% aus harzartigen Bestandteilen außer Fett. Dies Prod. stellt ein weißes, saures Harz, l. in 1% KOH dar, durch Hydrolyse resultiert *Vanillinsäure* u. ein dem flüchtigen Öl ähnliches Öl. Das Fett ergibt eine beträchtliche Menge eines unbestimmten unverseifbaren Materials, die eine Fraktion hat den konstanten Kp_{12} 168—173° und die Zus. $C_8H_{18}O$. Weiter ist aus dem Unverseifbaren ein *Phytosterol*, $C_{27}H_{46}O$, vom F. 134—135° erhalten, das Acetat hat den F. 121—122°. Die folgenden Fettsäuren wurden identifiziert: *Essig-, Butter-, Valerian-, Tiglin-, Angelica-, Olein-, Linol-, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure*. Der Ä.-Extrakt des Harzes ergab ein *Phytosterolin*, $C_{23}H_{38}O_2$, vom F. 290°, das Acetat hat den F. 159—160°. Spuren von Vanillin sind durch den Farbtest nachgewiesen. Der Ä.-Extrakt enthält 42% neutrale, harzige und 52% saure, harzige Bestandteile. Das erstere Produkt stellt einen Ester dar, ergibt *Umbelliferon* und gehört demnach zur Gruppe, die Galbanum, Sagapen u. *Asa foetida* enthält. Das saure Harz konnte als fast weißes Pulver, welches ein Gemenge darstellt, erhalten werden. Diese SS. ergaben bei der Hydrolyse Vanillinsäure und Umbelliferon. Der Chlf.-Extrakt enthält in der Hauptsache eine harzige, glucoside Substanz, bei der Hydrolyse resultiert Umbelliferon und Glucose. Mit Essigäther wird ein Körper, der kein Glucosid darstellt, aber bei der Hydrolyse Umbelliferon ergibt, erhalten. Der alkoholische Extrakt ergibt bei der Hydrolyse Umbelliferon und einen reduzierenden Zucker. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 432—46. Februar 1916. [20/12. 1915.] Kalamazoo. Mich. The Upjohn Comp. Chem. Research Lab.)

STEINHORST.

F. C. Cook, *Bor: seine Aufnahme und Verteilung in den Pflanzen und seine Einwirkung auf das Wachstum*. Zu den Verss. diente *Borax* u. calcinierter *Colemanit* (rohes *Calciumborat*); sie wurden ausgeführt teils als Topfverss. im Gewächshaus, teils als Feldverss. Zu den Verss. diente mit den genannten Borverb. versetzter Pferdedünger; zu den Gegenproben diente borfreier Pferdedünger. Es wurde die Verteilung des Bors in den Wurzeln, den Stengeln u. Früchten der Versuchspflanzen festgestellt. Aus der Tatsache, daß bei allen Gegenproben, bei denen also kein Bor zur Verwendung kam, Bor in den Pflanzen gefunden wurde, ergibt sich dessen weite Verbreitung im Boden. Die Ergebnisse der Verss. sind: Es machte augenscheinlich wenig Unterschied in der Menge des von den Pflanzen aufgenommenen Bors, ob dem Boden *Borax* oder *Colemanit* zugefügt worden war. Auch Zusatz von CaO verhindert die Aufnahme des Bors nicht deutlich. Weizen und Hafer nehmen sehr wenig Bor auf, Leguminosen und succulente Pflanzen verhältnismäßig große Beträge. Weizen, Rüben, Bohnen und Tomaten enthielten Bor hauptsächlich im oberen Teil der Pflanze, und, mit Ausnahme der Rüben, wenig oder nichts davon in den Wurzeln. Die Frucht der Tomate enthielt nur Spuren Bor, Bohnen enthielten dagegen viel. Kartoffeln zeigten im Reifezustande wenig Bor im oberen Teil u. verhältnismäßig viel in den Wurzeln u. Knollen. Zahlreiche Umstände beeinflussen die Aufnahme, Verteilung und Wrkg. des Bors auf die Pflanzen. Es sollten nicht mehr als 0,62 Pfund *Borax* oder 0,75 Pfund *Colemanit* auf je 10 Kubikfuß Dünger verwendet werden. Vor Anwendung bei Leguminosen sollte solcher Dünger erst mit nicht mit Bor versetztem Dünger gemischt werden, u. bei anderen Pflanzen sollte von solchem mit Bor versetztem Dünger nicht mehr

als 15 Tonnen auf 1 Acker genommen werden. (Journ. of Agric. Res. 5. 877 bis 890. 7/2.) RÜHLE.

F. H. van der Laan, *Das osmotische Gleichgewicht zwischen Blut und Milch*. II. (Vgl. Chemisch Weekblad 12. 522; C. 1915. II. 550 und Biochem. Ztschr. 71. 289; C. 1915. II. 1151.) Unter Mitarbeit des Tierarztes J. P. van der Slooten wurde geprüft, ob die früher bei gesunden Tieren festgestellte Gleichheit von Δ in Blut und Milch auch für kranke gilt. Dies ist der Fall, soweit es sich um Allgemeinerkrankungen handelt, selbst wenn mit ihnen eine Änderung von Δ verbunden ist. Solche Änderungen sind bisher mit Sicherheit nur in Form von Vergrößerungen bekannt, die bei Intoxikationen, sowie bei Herz- und Nierenleiden auftreten können. Aber auch Euterkrankheiten üben auf die Δ der Milch keinen Einfluß aus, sie ist im Sekret der kranken Viertel genau gleich der des Blutes und des Sekrets aus den gesunden Vierteln. Die von einigen Autoren mitgeteilten stark vergrößerten Werte bei Sekreten euterkranker Kühe müssen entweder der Beimischung nicht sezernierter Stoffe, Eiter, Detriten usw., oder bakteriellen Prozessen zugeschrieben werden. Niemals wurde bei dem Sekretionsprod. der gesunden und kranken Milchdrüse kleinere Δ als 0,53° gefunden. — Die von HAMBURGER gefundenen Unterschiede der Gefrierpunkte von Rahm und Magermilch beruhen darauf, daß bei jenem die BECKMANNsche Korrektur für Konzentrationszunahme zufolge Ausfrierens von Eis viel größer ist, und verschwinden, wenn man durch Anbringen dieser Korrektur die wahren Gefrierpunkte berechnet. (Biochem. Ztschr. 73. 313—25. 4/4. 1916. [9/12. 1915.] Utrecht. Lab. der Stadt für Nahrungsmittelkontrolle.) SPIEGEL.

Einwirkung des Gebrauchs von Alkohol auf die Tagesleistung von Arbeitern. Bei Minenarbeitern stieg die Arbeitsleistung infolge Alkoholverbotes in nicht zu langer Zeit auf 130% der früheren Leistung. (Boll. Chim. Farm. 54. 451. 15/8. 1915.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arminius Ban, *Einige Bemerkungen über die Hefencarboxylase mit besonderer Berücksichtigung ihrer Haltbarkeit in Trockenhefen im Vergleiche zu anderen Hefenzymen.* Aus der lebenden Hefezelle diffundiert Carboxylase weder in destilliertes W., noch in Chlf.-W., noch in gärendes Bier; sie findet sich auch nicht in konsumreifem Bier (vgl. Seite 430, ferner BEIJERINCK und VAN HEST, Seite 765). — Zur Prüfung des Verhaltens von Carboxylase in Trockenhefen wurden einige Brauereihefen vom Frobergtypus verwendet, die unter möglichster Erhaltung ihres Enzymvorrates, aber ohne Anwendung besonderer Methoden, getrocknet waren. Je eine obergärige und untergärige waren März 1896 an der Luft getrocknet worden; eine untergärige wurde in dünn ausgebreiteter Schicht Juni 1903 bei 25° möglichst entwässert, ein Teil davon Oktober 1908 allmählich auf 105° erwärmt. Sie werden im folgenden als O 1896, U 1896, U 1903 und U 1908 bezeichnet. Auf freie Brenztraubensäure wirkten sie sämtlich nicht, während frisch abgepreßte Ober- und Unterhefe bei gleicher Behandlung CO₂ erzeugten, diese Wrkg. aber schon nach 14tägigem Lagern bei —1° verloren hatten; vielleicht enthalten die frischen Hefen Stoffe, die ähnlich den „Puffern“ SÖRENSENS wirken. Das Na-Salz wurde durch die drei Unterhefen nahezu vollständig zerlegt, durch die Oberhefe nur zu 88%; die ersteren erzeugten auch kleine Mengen freier CO₂. Mit gepufferter Brenztraubensäure lieferte die Oberhefe auch keine freie CO₂, die Unterhefen verschiedene Mengen, am meisten U 1903, am wenigsten die daraus durch Erwärmen

auf 105° erhaltene U 1908. Es ergibt sich auch aus diesen Verss. die große Haltbarkeit der Carboxylase.

Es wurde nun in den gleichen Trockenhefen, zugleich auch in dem untergärigen, hellen Bier, auf die übrigen in frischen Hefen enthaltenen Enzyme geprüft. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Art der Enzyme	Frische Hefen		Getrocknete Hefen				Bier
	Oberhefe	Unterhefe	O 1896	U 1896	U 1903	U 1908	
			O	U	U	U	
Zymase	+	+	0	0	0	0	0
Invertase							
Reagens: Rohrzucker	+	+	+	+	+	+	+
" Raffinose	+	+	+	+	+	+	+
Carboxylase							
Reagens: freie Brenztraubensäure . .	+	+	0	0	0	0	—
" Brenztraubensaures Na	+	+	+	+	+	+	0
" gepufferte Brenztraubensäure	+	+	0	+	+	+	0
Maltase	+	+	+	+	+	+	0
Melibiase	+	+	0	+	+	+	+
Trehalase	+	+	0	0	0	0	0
Emulsin	+	+	+	+	+	+	0
Amygdalase	+	+	+	+	+	+	+
Lipase	+	+	+	+	+	+	0
Endotryptase	+	+	+	+	+	+	0
Katalase	+	+	0	0	0	0	0
Oxydase	+	+	0	0	0	0	0
Reduktase							
Reagens: Freier S	+	+	0	0	0	0	0
" Na ₂ Se ₂ O ₃	+	+	0	0	0	0	0
Hefenlab	+	+	0	0	0	0	0

Bezüglich der Mengen kann man mit einiger Sicherheit sagen, daß in frischen Hefen *Zymase*, *Invertase*, *Carboxylase*, *Maltase*, *Melibiase* (nur bei Unterhefen) und *Katalase* reichlich vorhanden sind. *Endotryptase*, *Oxydase* und *Reduktase* sind vielleicht an die zweite Stelle zu setzen, während *Trehalase*, *Emulsin*, *Amygdalase*, *Lipase* u. *Hefenlab* in deutschen Betriebshefen nur in geringer Menge vorkommen. (Biochem. Ztschr. 73. 340—69. 4/4. 1916. [15/12. 1915.] Bremen.) SPIEGEL.

S. Condelli, *Über organische Antiseptica, welche durch Mikroorganismen angegriffen werden*. I. Mitteilung. Vf. führt auf Grund eigener Verss. und reichhaltiger Literaturangaben den Nachweis, daß verschiedene Mikroorganismen (z. B. *Penicillium glaucum*, *Bacillus cholerae gallinorum*, *Aspergillus niger*) organische Antiseptica, wie Milchsäure, Weinsäure, Mandelsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Phenylglykokoll und Amygdalin als Nährstoff verwerten und so deren antiseptische Kraft ausschalten können. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Boll. Chim. Farm. 54. 353—59. 30/6. 1915. [Dezember 1913.] Livorno.) GRIMME.

Odo Bujwid, *Differenzierung von Bakterienkulturen mit H₂O₂*. Je nach der Stärke, mit der H₂O₂ gespalten wird (vgl. D. und M. RYWOSCH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 44. 295), lassen sich die Bakterien in vier Gruppen teilen, die umfassen: 1. Gruppe, sehr rasch spaltend, Sarcinen, Staphylokokken,

B. diphtheriae, B. pestis und verschiedene als zufällige Beimengung aus Luft auf den Platten wachsende Arten; 2. Gruppe, schwächer wirksam, B. anthracis, B. subtilis, Paratyphus B und B. coli; 3. Gruppe, noch schwächer, Bakterien, wie Paratyphus A, B. typhi und einige Wasserbakterien; 4. Gruppe, nur sehr wenig Katalase bildend, alle Vibrionen, Streptokokken und Diplococcus lactis acid. — Zur Prüfung darf nur sehr wenig der Kulturmasse mittels frisch ausgeglühten und in sterilem W. abgekühlten Pt-Drahts rasch in einem Tröpfchen von 1% ig. H₂O₂-Lsg. auf dem Objektträger verrührt werden. Bei der ersten Gruppe entstehen dann momentan mehrere große Schaumbläschen, bei der zweiten weniger, bei der dritten nur spärlich kleinere Bläschen; bei der vierten kommt fast kein Bläschen vor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 440—41. 22/3. Krakau. Hygien. Inst. d. JAGIELLONischen Univ.) SPIEGEL.

Wl. N. Markoff, *Putride, durch einen bisher unbekanntem Anaerobier, Bacillus anaerobius haemolysans, verursachte Mundinfektion.* Der dem Rauschbrandbacillus, auch in oberflächlichen Agarkolonien, auffallend ähnelnde Erreger zeichnet sich durch große Pathogenität für alle Versuchstiere aus, bei denen er Emphysem unter der Bauchdecke, teilweise auch Nekrose an der Impfstelle, hervorrief. Er ist streng anaerob, bildet Gas (in Bouillon anscheinend H₂ und H₂S), in älteren Gelatine- und Agarkulturen auch Sporen, im Tierkörper keine Ketten. In Gehirnbrei entsteht keine Schwarzfärbung. Milch wird in 24 Stdn. bei 37,5° zu starker Gerinnung gebracht. Alle Zuckerarten werden stark vergoren, Mannit verhältnismäßig schwächer. PETRUSCHKYS Lackmusmolke wird völlig entfärbt, Indol nicht gebildet. Bei aerober Züchtung in Traubenzuckeragar mit defibrinierten Hammelblutkörpern nach 48 Stdn. starke Hämolyse. Es scheinen in Bouillonkulturen Toxine gebildet zu werden, die aber nur in großen Mengen u. bei intraperitonealer Anwendung wirken. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 421—24. 22/3. Sofia. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

A. J. Gemach, *Die Behandlung der Otitis media tuberculosa mit Tuberkulomucin.* Das von WELEMINSKY hergestellte Tuberkulomucin hat sich in zahlreichen Fällen von Ohrtuberkulose gut bewährt. Das Präparat ist ein eiweiß- und namentlich mucinhaltiges Stoffwechselprodukt der Bakterien, das durch jahrelange Züchtung und systematische Auslese der Kulturen gewonnen wurde. Sein Immunisierungsvermögen wird von WELEMINSKY auf den Mucingehalt zurückgeführt. (Wien. klin. Wochschr. 29. 320—23. 16/3. 357—61. 23/3. Wien. Ohrenabt. der allgem. Poliklinik und dem K. u. K. Reservespital am Hofferplatz.) BORINSKI.

Nottebaum, *Die Verwendung tierischer und pflanzlicher Fette und Öle in der Krankenbehandlung.* Die tierischen und pflanzlichen Fette und Öle sind in der Arzneibehandlung der Krankheiten so gut wie ganz entbehrlich. In einem Merkblatt werden Mittel und Wege zur Ersparung derselben angegeben. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 356—58. 23/3. Remelach.) BORINSKI.

J. Morgenroth, *Zur Dosierung des Optochins bei der Pneumoniebehandlung.* FEILCHENFELD (vgl. S. 770) hat schwere Sehstörungen in einem Fall von Optochinbehandlung beobachtet. Vf. führt dieselben auf eine unzulässige Dosierung zurück. Während nach der allgemeinen Ansicht die Tagesdosis bei Optochin basic. 1,5 g, bei Optochin hydrochlor. 1,2 g nicht überschreiten soll, sind in dem angeführten

XX. 1. 67

Fall innerhalb 24 Stdn. 4 g gegeben worden. Weitere Ausführungen beschäftigen sich mit dem von ZWEIG (vgl. S. 898) mitgeteilten Fall einer durch Optochin hervorgerufenen Sehstörung. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 388—89. 30/3.) BORINSKI.

Otto v. Herff, *Salicylzuckerverband*. (Vgl. FACKENHEIM, Münch. med. Wechschr. 62. 1001; C. 1915. II. 487.) Bei der Behandlung von Wunden mit Zucker treten gelegentlich während der heißen Jahreszeit mit unangenehmen Gerüchen verbundene Gärungen auf. Um diesem Übelstande abzuhelfen, genügt eine Beimengung von 3—5% Salicylsäure zu dem Zuckerpulver. Eine gleichmäßige Mischung erhält man, indem man die Salicylsäure in A. löst, mit dieser Lsg. den Zucker, am besten Grieszucker, durchmischt und den A. verdunsten läßt. An Stelle des Zuckers können auch andere Desinfektionsmittel, z. B. Providoform, verwandt werden. (Münch. med. Wechschr. 63. 515—16. 4/4.) BORINSKI.

A. Blaschko, *Ein Ersatz der Kondomfingerlinge*. Unter dem Namen *Sterilin* gelangt eine nach den Angaben von COLMAN hergestellte Fl. in den Handel (Hersteller: O. SKALLER, Berlin), welche im wesentlichen eine Lsg. von Acetylcellulose in Aceton darstellt, und die, auf die Hand gegossen, in kurzer Zeit einen feinen, undurchdringlichen, nicht klebrigen und widerstandsfähigen Überzug bildet. Die Fl., der auch die verschiedensten Antiseptica zugesetzt werden können, dient als Schutz für die Hand bei Operationen. Aus dem Sterilin sind auch Kondomfingerlinge hergestellt worden, die sich gut bewähren. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 390. 30/1. Berlin.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

W. Marzahn, *Über die Geschmacksgrenze für die Beimischung von Salzen zu Trinkwasser*. (Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 77—78. — C. 1915. II. 489.)

BORINSKI.

Fr. Fichter, *Hydrolyse der Alkalisalze und Reaktionen auf Lackmus*. (Vgl. S. 526.) Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß bei den Alkalisalzen mäßig starker SS. die alkal. Rk. ihrer sehr wenig hydrolysierten Lsgg. nur bei genügend hoher Konzentration nachweisbar ist. Als Reagens diente Lackmuspapier. (Verhandl. d. Naturforschenden Gesellsch. zu Basel 26. 172—75. Sept. 1915. Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt. Basel.)

BYK.

I. Ossipow, *Über die volumetrische Bestimmung von Aluminium*. (Mitbearbeitet von T. Kowscharowa.) Die gewichtsanalytische Methode von STOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 548; C. 1900. I. 690) wurde zu einer *jodometrischen Bestimmungsmethode von Al* ausgearbeitet. Die Methode von STOCK beruht auf der Reaktion: $Al_2(SO_4)_3 + 6KJ + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 6J$. Im Gegensatz zu MOODY (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 423; C. 1905. II. 1051) und IWANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 426; C. 1914. II. 1409) verwendet KOWSCHAROWA Lsgg. von derselben Konzentration wie STOCK. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 613—15. 20/5. 1915.)

SCHÖNFELD.

T. Kowscharowa, *Versuche zur Anwendung der Stock'schen Reaktion zur volumetrischen Bestimmung von Aluminium*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der volumetrischen Best. von Al empfiehlt sich folgendes: 1. Anwendung eines kleinen Überschusses von $Na_2S_2O_3$; 2. die Lsg. soll möglichst neutral reagieren; 3. Erhitzen der Lösung nach Zugabe von Reagenzien während 20—30 Minuten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 616—24. 20/5. 1915. Charkow. Höhere Frauenkurse.)

SCHÖNFELD.

Grignard und A. Abelmann, *Neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in den Organomercuriverbindungen*. Die Verbrennung erfolgt in der offenen Röhre *A* (Fig. 14), welche bei *e*, unmittelbar

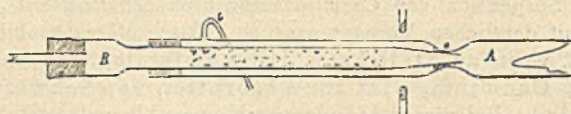


Fig. 14.

vor ihrem Austritt aus dem Ofen, verengert ist und sich über diesen Punkt hinaus noch etwa 20 cm weit fortsetzt. Die etwa 25 cm lange, an ihrem hinteren Ende mit der Wasserabsorptionsröhre in Verbindung stehende Röhre *B* ist zur Absorption des Hg mit Golddrahtspiralen (4 g Draht von 0,2 mm Stärke genügen) beschickt und bei *a* durch einen aus Asbestpapierstreifen gebildeten Wulst luftdicht mit der Röhre *A* verkittet. Da sich fast stets geringe Mengen von Hg und W. zwischen den beiden Röhren *A* und *B* kondensieren, so ist es notwendig, durch die kleine seitliche Röhre *t* trockenen O mit geringem Überdruck in die Röhre *A* einzuleiten, um die gesamten Hg- und Wasserdämpfe in die Röhre *B* zu leiten. Damit sich in dieser kein W. kondensiert, umwickelt man an dieser Stelle *A* mit einem Drahtnetz und erhitzt dieses in geeigneter Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 25—27. Januar. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Alfred Kirpal und Theodor Bühn, *Methoxybestimmung schwefelhaltiger Verbindungen*. Die experimentelle Durchführung des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1084; C. 1914. I. 1851) angegebenen Verf. wird in einigen Punkten vereinfacht und verbessert. Eines Wasserstoffstromes bedarf es nicht; die Absorption von Halogenalkyl durch Pyridin erfolgt auch im Kohlensäurestrom vollkommen, und der beim Eindampfen der Lsg. erhaltene Rückstand besteht ausschließlich aus Pyridinjodmethylat. Als Vorlage zur Aufnahme des Pyridins werden nicht mehr zwei Reagensgläser mit Korkverschluß, sondern zwei mit je 3—4 ccm Pyridin beschickte und dann mit Hilfe eines Korkes an den Methoxybestimmungsapp. angeschlossene, aneinander geschmolzene Gefäße benutzt. Vom Zeitpunkt der ersten Gelbfärbung angefangen, wird für gewöhnlich eine Stunde erhitzt und dann im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Der Inhalt der Vorlagen wird nach sorgfältigem Nachspülen der Gefäße mit W. auf dem Wasserbad völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand strahlenförmig, bei schwefelhaltigen Substanzen pflegt der Eindampfrückstand der Pyridinlsg. nicht zu erstarren. Der Rückstand wird in W. gel. u. unter Zusatz von Natriumchromat mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. bis zur bleibenden Färbung titriert oder übertitriert und mit $\frac{1}{10}$ -n. Kochsalzlsg. und $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. zurücktitriert. — Bei diesem Verf. bedarf es einer eigens bereiteten Jodwasserstoffsäure nicht, es kann auch eine mittels Schwefelwasserstoff bereitete S. verwendet werden; Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Mercaptane werden von Pyridin nicht absorbiert.

Die Vff. empfehlen die Anwendung des Pyridinverf. bei der *Methylimidbest.* Für Äthoxybest. ist es nicht anwendbar, weil Jodäthyl von Pyridin weder bei Zimmertemp., noch bei höherer Temp. vollständig absorbiert wird (Maximum ungefähr 88% des absorbierten Halogenalkyls bei etwa 75°). Bei bestimmter Verdünnung der Jodäthylämpfe scheint die Absorption durch Pyridin völlig aufzuhören. Die Ggw. von Schwefel stört die Methoxybest. nicht, gleichviel in welcher Bindung sich der Schwefel befindet, und auch die Menge des durch Reduktion

entstehenden Schwefelwasserstoffs ist auf das Resultat der Analyse ohne Einfluß. Die Ursache der störenden Mercaptanbildung bei den Analysen schwefelhaltiger Verbb. beruht auf der Wrkg. von Halogenalkyl auf Schwefelcadmium. Während Schwefelwasserstoffwasser auch bei tagelangem Stehen mit Jodmethyl nicht reagiert, gibt eine wss. Suspension von *Cadmiumsulfid* beim Schütteln mit Jodmethyl schon nach kurzer Zeit deutlichen Mercaptangeruch. Diese Mercaptanbildung kann vermieden werden, wenn an Stelle von Jodcadmiumlsg. bei sonst gleicher Versuchsanordnung Cadmiumsulfat zur Absorption von Schwefelwasserstoff verwendet wird. Bei dieser Abänderung können Alkoxybestzt. schwefelhaltiger Verbb. nach ZEISEL auch ohne Hilfe von Pyridin durchgeführt werden (dies gilt besonders für *Äthoxyverbb.*). Eine schwach angesäuerte Cadmiumsulfatlsg. hält schon in niedriger Schicht Schwefelwasserstoff fast völlig zurück und ermöglicht so die B. eines reinweißen Silberniederschlags. Das Verf. wurde erprobt an Oxy-naphthoesäuremethylester, Hemipinsäure, Phenolphthaleindimethyläther, Nitro-eugenol, Cinchomeronsäure- ψ -methylester, Apophyllensäure, Diphenylthioharnstoff, Dimethylsulfat, methylschwefelsaurem Kalium, 2-nitroanisol-4-sulfosaurem Natrium, Dimethoxy-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6, Dimethoxy-1,3-di-(acetylmercaptol)-4,6-benzol, Dimethoxy-1,3-di-(pikrylmercaptol)-4,6-benzol u. Hemipinsäure- α -äthylester. (Monatshefte f. Chemie 36. 853—64. 16/12. [8/7.] 1915. Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)

BLOCH.

H. Thierfelder und Otto Schulze, *Ein neues Verfahren zur Abtrennung von Äthanolamin (Colamin) aus Phosphatidhydrolysaten*. G. TRIER (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 496; C. 1912. I. 1540) hat das Äthanolamin in Form seines Goldsalzes aus dem Hydrolysat von Phosphatiden isoliert. Für die *Best. von Colamin* eignet sich folgendes Verf., das die Vf. speziell zur Trennung des Colamins von Cholin ausarbeiteten: Die wss. Lsg. von Cholin und Colamin wird mit CaO verrieben und das Gemisch in die Hülse eines Soxhletapp. gebracht, in dessen Kolben zuerst äth. Pikrolonsäurelsg. zur Entfernung des Colamins sich befindet. Das durch mindestens 27 Stdn. lange Extrahieren mit Ä. im Kolben aufgefangene Colamin wird durch die Pikrolonsäure gebunden u. als Colaminpikrolonat, $C_{12}H_{15}N_5O_6$, bestimmt. Das Cholin, das in Ä. unl. ist, wird durch darauffolgende Extraktion mit A. erhalten und seine Menge entweder durch N-Best. nach KJELDAHL oder durch Fällen mit Sublimat aus der alkoh. Lsg. und Wägung als Chlorid bestimmt. Bei der Anwendung dieser Methode auf die Phosphatidunters. von Lecithinum purissimum ex ovo (MERCK) zeigte sich, daß dieses Phosphatid außer Cholin und Colamin noch einen anderen Atomkomplex besitzt, welcher N enthält, und zwar diesen N zum Teil als Aminostickstoff. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 296—308. 15/1. 1916. [2/12. 1915.] Physiolog.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) PFLÜCKE.

L. H. Cooledge, *Die Agglutinierprobe, ein Mittel, die Gegenwart von Bacterium abortus in Milch zu erkennen*. Der Nachweis von Bacterium abortus in Milch ist sehr langwierig. Um eine große Zahl von Proben daraufhin untersuchen zu können, hat Vf. von der Agglutinations- und der Komplementbindungsprobe Gebrauch gemacht, von der Überlegung ausgehend, daß das V. von B. abortus eine Eutererkrankung anzeige und deshalb Antikörper vorhanden sein müßten; als Antigen diene B. abortus. Da die Ergebnisse beider Proben einander durchaus entsprachen, werden nur die der Agglutinationsprobe angegeben. Das Antigen wurde dargestellt, indem man eine Kultur von 48 Stdn. des B. abortus auf gewöhnlichem Agar in einer Lsg. von 0,9% NaCl u. 0,5% Phenol aufschwemmte, durch ein gewöhnliches Filter filtrierte u. mittels des Nephelometers von MC FARLAND auf gleichbleibende Trübung (entsprechend Tubus 1,5) einstellte. Je 4 ccm dieser Bakterienaufschwemmung wurden mit 0,1, 0,05, 0,025, 0,01 und 0,005 ccm der zu prüfenden

Milch versetzt, entsprechend Verdünnungen von annähernd 1:50 bis 1:1000. Bei geringeren Verdünnungen wurde mittels Lab gewonnenes Milchserum verwendet, da sonst infolge der durch den Zusatz von Milch erfolgten Trübung die Erkennung des Eintretens der Rk. gestört werden würde. Zur Gewinnung der Versuchsmilch wurden je 35 ccm einer 48%ig. Fleischbrühekultur von *B. abortus* in die einzelnen Viertel des Euters einer Kuh nach dem Ausmelken eingeführt. Es zeigte sich, daß dadurch Agglutinine in der Milch erzeugt wurden. In jedem Falle, in denen in Milch durch Verimpfung auf Meerschweinchen *B. abortus* nachgewiesen werden konnten, wurden auch die entsprechenden Agglutinine gefunden, aber es konnte nicht in jedem Falle, in dem Agglutinine erkannt worden waren, *B. abortus* nachgewiesen werden. Die Agglutiniertestprobe ist wertvoll für die Unters. einer großen Zahl von Milchproben auf Ggw. von *B. abortus*. (Journ. of Agric. Res. 5. 871—75. 7/2. Michigan. Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

O. Allemann, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse*. Zusammenfassende kritische Besprechung der zurzeit im Gebrauche befindlichen Verf.; Bericht auf dem VI. Internat. Kongreß f. Milchwirtschaft in Bern, 8.—10/6. 1914. Es wird empfohlen, vorläufig noch von der Festsetzung eines einheitlichen, bindenden Verf. für die Best. des Fettes im Käse abzusehen, bis eine weitere Klärung der experimentellen Grundlagen erfolgt ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 45. 86—89. 15/3. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriolog. Anst.) RÜHLE.

M. S. Salamon, *Das Probenehmen und die Untersuchung von Bienenwachs*. Es werden die Anforderungen, die an eine zuverlässige Probenahme gestellt werden müssen, besprochen und weiterhin die Untersuchungsergebnisse einer größeren Anzahl verschiedener Bienenwachsproben des Handels (vgl. die Tabelle) gegeben. Betreffs des „Trübungspunktes“ vgl. SALAMON und SEABER (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 461; C. 1915. II. 205). Die Probe nach WEINWURM (l. c.) ist nur im Gesamtbilde der Analyse von Nutzen. Neben der Best. der SZ. und der EZ. sollten, wenn nicht ganz schwere Verfälschungen vorliegen, stets auch qualitative Proben, insbesondere auf den Nachweis von Paraffin gerichtete und, wenn nötig, eine Best. der KW-stoffe ausgeführt werden.

		Zahl der Proben	SZ.	EZ.	F.	Trübungspunkt
Abessinien	Mittel *)	42	19,8	74,5	63,5	60
Benguella	„	29	19	73	63	60
Chile	„	11	18,5	72,3	64,5	60
Cuba	„	1	18	75	63,7	60
Ostafrika	„	57	18,5	75	63	60
Ägypten	„	8	19,3	72—76	63—64	59,5—61
Madagaskar	„	40	18,5	75	64	60,5
Marokko	„	185	19	76	63,5	60
Mozambique	„	35	18,5	75	63,5	60
Portugiesisch	„	15	18,4	72	64	60
San Domingo	„	9	18,5	72	63,5	60
Sierra Leone	„	29	19	74	64	60,5
Spanisch	„	2	18—18,5	74,5—75,5	64	60
Smyrna	„	2	19	74	64,5	60

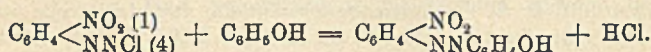
*) Im Original sind auch kleinste und höchste Werte angegeben.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 8—10. 15/1. 1916. [6/12.* 1915.])

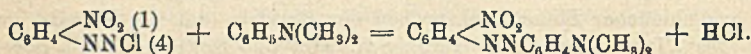
RÜHLE.

L. Golodetz, *Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Wachsen*. Die Substanz, etwa 0,2 g, wird in ein vorher tariertes, an einer Seite zugeschmolzenes Röhrchen eingewogen, in das der untere, das Hg fassende Teil des Thermometers gerade hineinpaßt, so daß das Röhrchen ohne weiteres daran haften bleibt u. zum Schmelzen gebracht. Dann schiebt man das, wenn nötig, vorgewärmte Thermometer bis auf den Boden des Röhrchens und gibt das Ganze zum Schutze gegen Luftzug schnell in ein etwa 2 cm weites Glas. Es wird nun diejenige Temp. beobachtet, bei der die klare, durchsichtige Substanz plötzlich trübe wird. Dieser Punkt ist der F. der Substanz; er ist nicht identisch mit dem E., sondern liegt stets etwas höher. Der App. ist von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 40. 223. 11/3. Hamburg.) RÜHLE.

S. Camilla, *Diazonitroreaktion mit p-Diazonitrobenzolchlorid*. Zum Nachweis von verschiedenen Gewürzen (*Zimt, Nelken, Piment, Muskatnuß, Macis, Ingwer, Paradieskörner*) basiert Vf. auf ihren Gehalt an phenol- oder aminhaltigem äther. Öl, welches er mit p-Diazonitrobenzol kuppelt und auf Grund der entstehenden Farbstoffe identifiziert. Zur Herst. des p-Diazonitrobenzols werden folgende Lsgg. vorrätig gehalten: eine 0,1%ig. KNO₃-Lsg. und eine 0,125%ig. p-Nitroanilinslg., welche in 100 ccm 15 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl enthält. Die Lsgg. halten sich unbeschränkt und werden zum Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt. Das p-Diazonitrobenzol reagiert mit Phenolen wie folgt:



Auf Zusatz von etwas Lauge tritt intensive Färbung ein. Die Reaktion mit Aminen verläuft wie folgt:



Im letzteren Falle wird am besten in etwas starker saurer Lsg. (HCl oder Essigsäure) gearbeitet. Beide Rkk. sind so scharf, daß sie nicht nur zum qualitativen Nachweis, sondern durch colorimetrischen Vergleich mit Testlsgg. zur quantitativen Best. benutzt werden können. (Giorn. Farm. Chim. 64. 241—46. Juni 1915. Turin. Chem. Lab. d. Zollverwaltung.) GRIMME.

Francesco Lenci, *Über eine neue, genaue und schnelle Methode zur Bestimmung der Alkaloide der Chinarinde*. Vf. arbeitet wie folgt: Der nach der offiziellen Vorschrift hergestellte schwefelsaure Auszug wird auf 100 ccm aufgefüllt, 25 ccm mit kalt gesättigter Pikrinsäurelsg. ausgefällt, deren Titer gewichtsanalytisch mittels Nitron festgestellt war. $\frac{1}{2}$ Stde. stehen lassen, filtrieren und in 25 ccm Filtrat abermals den Gehalt an Pikrinsäure bestimmen. Zur Berechnung des Alkaloidgehaltes aus der verbrauchten Pikrinsäure dient bei Chinin u. Chinidin der Faktor 0,7075, bei Cinchonin und Cinchonidin der Faktor 0,6419. (Boll. Chim. Farm. 54. 417—22. 30/7. 1915. Pisa. Chem.-pharm. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Prévost Hubbard und F. P. Pritchard, *Einwirkung von kontrollierbaren Variablen auf die Durchdringungsprobe für Asphalte und Asphaltzemente*. Die Probe besteht darin, daß gemessen wird, wie weit eine Nadel bei bestimmter Belastung und Temp. während einer gewissen Zeit in das Untersuchungsmaterial eindringt. Der bekannteste hierzu verwendete App. ist derjenige von Dow. Da wiederholt mit demselben Material an verschiedenen Untersuchungsstellen verschiedene Ergebnisse erzielt worden sind, haben Vf. die Ausführung der Probe

genau durchgearbeitet und die Einw. von Zeit, Temp. und Belastung auf die Ergebnisse untersucht. Abgesehen von den vermeidbaren Störungen, die durch Auftreten von Reibung im App. bedingt werden, werden solche Einw. in erster Linie durch Abweichungen bei der Vorbereitung der Materialien zur Prüfung und durch ungenaue Kontrolle der Temp. verursacht. (Journ. of Agric. Research 5. 805—18. 24/1.) RÜHLE.

Klaus von Allwörden, *Die Eigenschaften der Schafwolle und eine neue Untersuchungsmethode zum Nachweis geschädigter Wolle auf chemischem Wege*. Zwischen den Schuppenzellen und den Faserzellen des Wollhaares befindet sich ein Körper, den Vf. *Elasticum* nennt, der für das Wesen der Wolle von grundlegender Bedeutung, aber bisher übersehen worden ist. Der Körper ist unl. in Alkalien; wird er der Wolle völlig entzogen, so ist diese weder walk- noch appreturfähig, also verdorben. Das *Elasticum* ist ein Kohlenhydrat, das der Wolle (500 g) durch 24-stünd. Behandeln bei gewöhnlicher Temp. mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (8 l) entzogen wird. Von mittel. Eiweißstoffen wird es durch Dialyse gegen destilliertes W. getrennt. Diese Lsg. des *Elasticums* in destilliertem W. wird dann mit Essigsäure angesäuert, eingedampft (200 ccm) u. der Körper als Osazon gefällt. Es scheint *Galaktosazon* vorzuliegen. Der Gehalt der Faser an *Elasticum* ist ausschlaggebend für die Güte der Wolle u. es ist wesentlich für die Herst. guter Wolle, den Verlust an *Elasticum* möglichst herabzudrücken. Mikrochemisch ist das *Elasticum* durch Behandeln der Faser mit verd. Chlorwasser nachzuweisen; einige Abbildungen sind zur Erläuterung beigegeben. Die bisherigen Untersuchungsverf. der Schafwolle, chemischer oder physikalischer Art, sind unbrauchbar, da sie die chemische Art der Wolle nicht genügend berücksichtigen. Gefahren drohen der Wolle während der Zubereitung bei der Wäsche und bei der Ausfärbung. Erstere geschieht meist zu heiß und es bringen schon Bruchteile von $\frac{1}{10}$ -freien Alkalis, die in der Seife enthalten sind, das *Elasticum* leicht in Lsg. Beim Ausfärben tritt Verlust an *Elasticum* ein, wenn die Küpe zu heiß und zu alkalisch geführt wird. Vf. bespricht diese Verhältnisse näher. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 77—78. 29/2. [3/1.]) RÜHLE.

Technische Chemie.

H. Precht, *Berechnung der Salzlösungen, die von der fabrikatorischen Verarbeitung des Carnallits und Hartsalzes im Elb- und Weserstromgebiet zum Abfluß gelangen*. Ausführliche Berechnung des Gehalts solcher Lsgg. und ihres wirtschaftlichen Wertes. (Chem. Ind. 39. 41—48. Februar.) JUNG.

A. Gröger, *Die Rübenzuckerindustrie in Österreich-Ungarn und in Deutschland*. Zusammenfassende Besprechung einschlägiger Fragen über Zuckerausbeute aus der Rübe und die Zuckergewinnung bezogen auf die Flächeneinheit, über die Samenzucht und verschiedene Kulturmaßnahmen, wie Einw. des Zeitpunktes der Ernte, der Art der Düngung u. a. (Österr. Chem.-Ztg. 19. 37—41. 1/3. [5/2.*] Brünn.) RÜHLE.

S. A. Shorter und S. Ellingworth, *Über die emulgierende Wirkung der Seife*. — *Ein Beitrag zur Theorie der Reinigungswirkung*. Die Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials führt zu dem Resultat, daß Verseifung bei der Emulgierung durch Alkali keine Rolle spielt, u. daß das Alkali zu einer Oberflächenrk. mit der freien S. in einem Öl befähigt ist. Fraglich ist zunächst, ob auch Alkali, das nicht frei, sondern nur durch Hydrolyse entstanden ist, zu einer derartigen Oberflächenrk. fähig ist. Ausgegangen wird dabei davon, daß der Zusatz von Alkali

zu W. keinen merklichen Einfluß auf die Oberflächenspannung gegenüber einem öligen KW-stoff hat, aber einen sehr großen, sobald das Öl etwas freie Fettsäure enthält. Vff. bestimmen sonach, wie sich die Oberflächenspannung einer Seifenlsg. gegen ein Mineralöl durch Zusatz von Fettsäure zu dem letzteren ändert. Die Oberflächenspannungen wurden mit dem Stalagmometer bestimmt. Die Oberflächenwrkkg. von Seife, bezw. Alkali definieren Vff. folgendermaßen: Es seien N u. N_a die Tropfenzahlen einer Seifenlsg. gegenüber reinem u. angesäuertem Bzl.; n u. n_a seien die entsprechenden Zahlen gegenüber reinem W. Infolge der Wrkg. des Alkalis in der Lsg. auf die Fett(Öl)-säure im Bzl. hat man $N_a > N$. Aber auch anderenfalls wäre nicht $N_a = N$, da ja $n_a > n$. Man kann nun annehmen, daß, in Falle das Alkali keine Wrkg. ausüben würde, man als Tropfenzahl gegen das angesäuerte Bzl. $N \frac{n_a}{n}$ haben würde. Als Effekt des Alkalis kann man daher die Änderung von $N \frac{n_a}{n}$ auf N_a ansehen. $N_a n / N n_a$ wird als „Oberflächenwirksamkeit“ des Alkalis bezeichnet. Die Oberflächenspannungsmessungen ergeben, daß das hydrolytische Alkali in der Seifenlösung zur Ausbildung der spezifischen Oberflächenschicht der Seifenlösung beiträgt, indem es mit der freien Fettsäure im Mineralöl reagiert. Die Oberflächenwirksamkeit des durch Hydrolyse gebildeten Alkalis ist im Falle von Ölen, die geringe Mengen Fettsäuren enthalten, viel kleiner als diejenige von unzers. Seife. Die Oberflächenwirksamkeit von freiem Alkali in einer Seifenlsg. ist geringer als die von reinem Alkali in W. Der Zusatz von Alkali zu einer Seifenlsg. vergrößert die Oberflächenwirksamkeit der Seife. Dieser Effekt ist viel zu groß, als daß er durch Rückdrängung der Hydrolyse erklärt werden könnte. Vff. meinen, daß er sich wenigstens zum Teil durch eine Verstärkung der halbkolloidalen Natur der Seifenlsg. erklärt. Unter einer halbkolloidalen Lsg. verstehen sie eine solche, in der Teilchen jeder Größe von molekularen an bis zu Partikeln, die das TYNDALLSche Phänomen geben, vorkommen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 231—47. 1/2. 1916. [13/10. 1915.] BYK.

I. Ostromysslenski, *Neue Methode zur Vulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von Halogenverbindungen und über den Mechanismus der Kautschukvulkanisation.* (Vgl. S. 911.) Durch Br oder Jod wird Kautschuk zu einem ebonitartigen Körper vulkanisiert. Die erste Vulkanisationsphase, die chemische Rk., beruht hier sicherlich auf der B. des entsprechenden Kautschukhalogenids; der unveränderte Kautschuk adsorbiert dann das Halogenid und liefert den ebonitartigen Körper. Durch Behandeln von freiem Kautschuk mit Kautschukhalogeniden wird ersterer vulkanisiert; in diesem Falle verläuft also die Vulkanisation in Abwesenheit einer chemischen Rk. Als vulkanisierende Substanzen kann man nicht nur Kautschukjodide und -bromide, sondern auch Chloride des synthetischen und natürlichen Kautschuks verwenden, so z. B. die Bromide und Chloride des Parakautschuks, des anorm. Dimethylethyrenkautschuks, Erythrenkautschukbromid usw. — Auch Kauprenchlorid und Kauprenbromid liefert mit Kautschuk ebonitartige Körper; ähnlich wirkt Kautschukhydrochlorid. Vulkanisationsverss. mit $AlCl_3$ führten dagegen nicht zum Ziele. — Experimentelles. Das angewandte Gemisch wurde auf kalten Walzen hergestellt. Der Kautschuk wurde zu einem dünnen Blatte ausgezogen und auf den Walzen mit der vulkanisierenden Substanz bearbeitet. Das erhaltene homogene Gemisch wurde in Eisenformen ohne Luftzutritt erhitzt. Bei der Vulkanisation von Kautschuk mit dessen Halogeniden bildet sich kein Weichgummi, sondern ein ziemlich festes Prod. Bei Verwendung der Hydrochloride erhält man dagegen ein Prod., welches bei ca. 150° sämtliche Eigenschaften von Weichgummi besitzt (auf 100 Tle. Kautschuk wurden 1650 Tle. Hydrochlorid verwendet). Bessere Resultate

wurden bei Anwendung von Kauprenchlorid und -bromid erzielt. Weniger befriedigend waren die mit Dimethylethrenkautschukbromid erhaltenen Resultate. Das beste *Ebonit* erhielt Vf. bei Anwendung von n. Erythrenkautschuk und Kauprenchlorid. — Die erhaltenen ebonitartigen Körper sind gleichmäßig schwarz gefärbt; sie sind Nichtleiter und zeigen die Beständigkeit und die physikalischen Eigenschaften des gewöhnlichen Ebonits. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1898—1904. 17/12. 1915. Moskau.)
SCHÖNFELD.

I. Ostromyslenski, *Neue Methode zur Vulkanisation von Kautschuk mit molekularem Sauerstoff, Ozon, oder mit Ozoniden organischer Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es gelang dem Vf., *Kautschuk* mit Hilfe von Ozon oder von *Kautschukozoniden* zu vulkanisieren. Man erhält bei dieser Methode sowohl Weich-, wie Hartgummi; der Prozeß ist in erster Linie von der Konz. der vulkanisierenden Substanz abhängig. Ozon wurde mit Hilfe der ultravioletten Strahlen einer Quarz-Hg-Lampe hergestellt; die Vulkanisation wurde an der Luft durchgeführt. Ein Gemisch von S und Kautschuk wird nach BERNSTEIN (vgl. „Kunststoffe“, 1913, S. 375) unter der Einw. ultravioletter Strahlen langsam vulkanisiert. Die Vulkanisationswirkung ist nicht nur dem S, sondern auch dem Ozon zuzuschreiben. — Bei längerer Einw. der ultravioletten Strahlen auf reinen Kautschuk in einer trockenen Luftatm. wird der Kautschuk allmählich vulkanisiert und nimmt an Gewicht zu (auf Kosten des O). Schneller verläuft der Prozeß bei 40—80°; aber schon bei 120° findet keine Vulkanisation statt; der Kautschuk wird oxydiert und verwandelt sich in eine klebrige, zähfl. M. Vf. erhielt bei dieser Vulkanisationsmethode Prodd., welche qualitativ und quantitativ alle elastischen Eigenschaften des natürlichen vulkanisierten Kautschuks besaßen. — Ebenso erfolgreich kann man Kautschuk mit *Luft-O* vulkanisieren. Feuchter, chemisch reiner Kautschuk aktiviert molekularen O. Läßt man feuchten n. Isopren- oder Erythrenkautschuk an der Luft liegen, so bedeckt er sich mit einer Schicht einer weniger elastischen Substanz. Wird ein solcher Kautschuk auf kalten Walzen bearbeitet und dann ohne Luftzutritt erhitzt, so findet Vulkanisation des unveränderten Kautschuks statt. Entfernt man diese Schicht, so kann man den Kautschuk unter denselben Bedingungen nicht mehr vulkanisieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1904 bis 1909. 17/12. 1915. Moskau.)
SCHÖNFELD.

Josef Jettmar, *Anteil der Chemie an der Entwicklung der Lederfabrikation.* Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse. (Österr. Chem.-Ztg. 19. 46—48. 15/3. [19/2.*])
RÜHLE.

Patente.

Kl. 121. Nr. 291603 vom 7/8. 1913. [25/4. 1916].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Stickstoff, bzw. Gemischen beider Gase aus Wasserdampf und Luft und Eisen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle oder Metalloxyde oder Mischungen von Metallen und Oxyden enthaltende Kontaktmasse bei Rotglut stufenweise erst durch Dampf und dann durch Luft oxydiert wird. Das bei der Dampfxydation entstehende Oxydationsprod. gibt mit dem Luftsauerstoff die höheren Oxydationsstufen, z. B. Fe_2O_4 und Mn_2O_3 , und zwar unter Temperaturerhöhung. Um lokale Überhitzung zu vermeiden, kann man an Stelle von Luft ein Gemisch von Luft und Dampf anwenden. Zur Herstellung von Gemischen von *Wasserstoff* und

Stickstoff arbeitet man zweckmäßig so, daß man den aus dem mit Luft oxydierten Schacht entweichenden Stickstoff unter Dampfzusatz durch den reduzierten Schacht hindurchschickt, aus welchem nunmehr das fertige Stickstoff-Wasserstoffgemisch entweicht. Man kann auch so verfahren, daß man ein Luft-Dampfgemisch in den zweiten Schacht schickt; in diesem wird der Luftsauerstoff absorbiert, während ein hochüberhitztes, im wesentlichen aus Stickstoff und Dampf bestehendes Gemisch abgeht, welches durch den frisch reduzierten ersten Schacht geleitet wird, aus welchem dann ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff abgeht.

Kl. 12o. Nr. 291614 vom 22/2. 1914. [27/4. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257641; früh. Zus.-Patt.: 268829, 271158, 271159 und 273219; C. 1914. I. 1792.)

Felix Heinemann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung arsenhaltiger Säuren und ihrer Salze*. Während nach dem Hauptpat. und den früheren Zus.-Patt. amorphe Prodd. gewonnen werden, gelangt man zu schön krystallisierten Körpern, wenn man die *Phenylpropionsäure* mit Trihalogenderivaten des Arsens oder mit solche liefernden, bzw. wie solche reagierenden Gemischen behandelt. Der so erhaltene arsenhaltige Abkömmling der Phenylpropionsäure ist außer durch seine krystallinische Beschaffenheit durch die leichte Abspaltbarkeit des Halogens bei der Behandlung mit schwachen Alkalien charakterisiert, wobei krystallinische Salze erhalten werden. Die S. aus Phenylpropionsäure und *Arsentrichlorid* bildet blättrige Krystalle mit einem Gehalt von 14,5% Chlor und 16% Arsen. Die S. aus *Arsentribromid* bildet gelblichbraune Krystalle, F. 255—258°. — Die Prodd. sollen in der Therapie verwendet werden.

Kl. 21b. Nr. 291521 vom 4/3. 1915. [20/4. 1916].

Edmund Altenkirch, Fredersdorf b. Berlin, und Georg Gehlhoff, Berlin-Friedenau, *Thermosäule*. Als positives Material wird die *Antimon-Tellur-Legierung* von der ungefähren Zus. Sb_2Te_3 verwandt.

Kl. 21g. Nr. 291625 vom 14/1. 1914. [29/4. 1916.]

(Die Priorität der schwed. Anmn. vom 10/2. und 11/4. 1913 ist beansprucht.)

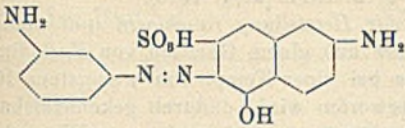
John Landin, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Präparaten, die zum Radioaktivieren von Flüssigkeiten und Gasen durch Zuführung radioaktiver Emanation dienen*. Die emanationserzeugenden radioaktiven Stoffe werden mit Paraffin, Paraffinöl, Wachs oder anderen nicht porösen festen oder fl., gegen die Fl. oder das Gas schützenden Stoffen umgeben, welche die Eigenschaft haben, in ihrer Masse die vom radioaktiven Stoff erzeugte Emanation zu binden, um sie später an die zu radioaktivierenden Fl. oder Gase, in die sie gebracht werden, wieder abzugeben.

Kl. 22a. Nr. 291499 vom 19/12. 1914. [19/4. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonozofurbstoffen*. Durch Kupplung von 4-Acidylamino-1-oxybenzolen und deren Substitutionsprodd. mit diazotierter Pikraminsäure entstehen wertvolle Beizenfarbstoffe, deren Färbungen sich durch ihre Wasch-, Walk-, Potting- und Lichtechtheit auszeichnen. Die Farbtöne der Chromlacke sind in der Regel olive, in einzelnen Fällen braun. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von 4-Acetylamino-1-oxybenzol. — 4-Acetylamino-2,5-dimethyl-1-oxybenzol (erhalten aus der entsprechenden Aminoverb. durch Acetylieren), farblose Krystalle, F. 177—179°. — 4-Acetylamino-3,5-dimethyl-1-oxybenzol, aus der entsprechenden Aminoverb., Nadeln, F. 178—180°.

Kl. 22a. Nr. 291607 vom 30/12. 1913. [25/4. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle in bordeauxroten Nuancen färbenden Trisazofarbstoffes*, darin bestehend, daß man die durch Teträzotierung des Diaminoazofarbstoffes m Aminophenylazo-2,5,7-aminonaphthol-sulfosäure (s. nebenst. Formel) erhaltene Tetrazoverb. in sodaalkal. Lsg. mit 2 Mol. Resorcin kuppelt. Der Farbstoff läßt sich auf der Faser mit Formaldehyd ohne starke Nuancenveränderung fixieren. Die nachbehandelten Färbungen besitzen hervorragende Wasch- und Säureechtheit und sind gut ätzbar; auch eignet sich der Farbstoff zum Färben von Halbwohle.



Kl. 22g. Nr. 291461 vom 10/1. 1915. [18/4. 1916].

Oskar Heublein, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Imprägnieren von Kraftübertragungsmitteln, wie Leder- oder Textiltreibriemen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die üblichen Adhäsionsstoffe, wie Wollfett, Pech, in Form einer bei gewöhnlicher Temp. nicht erstarrenden Lsg. in geeigneten flüchtigen Lösungsmitteln, wie gechlorten KW-stoffen der Fettreihe, oder Petroleum, Bzn., Ketonen, den KW-stoffen der Benzolreihe, Terpentinöl, Chlorhydrinen oder in Gemischen solcher Lösungsmittel anwendet.

Kl. 30h. Nr. 291565 vom 23/10. 1914. [22/4. 1916].

(Die Priorität der österr. Anm. vom 27/10. 1913 ist beansprucht.)

Fritz Wischo, Graz, Steiermark, *Verfahren zur Herstellung zahnsteinlösender Mittel*, insbesondere in Pulver- oder Pastenform, dadurch gekennzeichnet, daß man als zahnsteinlösende Substanzen die neutralen Alkali- oder Ammoniumsalze solcher Säuren, deren Calciumsalze in W. lösl. sind, verwendet und mit solchen Scheuermitteln kombiniert, welche keine in den obengenannten Salzlsgg. l. Calciumverb. enthalten, während als eventuelle Bindemittel nur geeignete neutrale oder vorher entsprechend neutralisierte Ingredienzien in Anwendung kommen.

Kl. 40a. Nr. 291426 vom 17/12. 1914. [18/4. 1916].

Paul Lehmann, Königsberg i. Pr., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von schwefliger Säure durch gemeinsame Abröstung von Schwefelerzen und elementarem Schwefel*. Das Verf. besteht darin, daß der Schwefel in Vorrichtungen, die an den bestehenden Öfen, z. B. an einer Türöffnung, angebracht sind, verbrannt wird, wobei die Gase sich mit den Röstgasen des Pyrits mischen und in der bisherigen Weise verarbeitet werden.

Kl. 40a. Nr. 291505 vom 26/11. 1913. [19/4. 1916].

Louis Joseph Ghislain de Burlet, Hoboken, Belg., *Verfahren zur Gewinnung von Kobalt oder Nickel in metallischer Form aus ihren Silicaten*. Durch Zusammenschmelzen der Silicate mit einem Flußmittel wird die Hauptmenge des vorhandenen Kupfers ausgeschieden; dann erfolgt das Zerkleinern der beim Schmelzen entstehenden Schlacken und Lösen der zerkleinerten M. in Schwefelsäure, das Ausschleiden der in der gallertartigen M. vorhandenen Eisenverb. durch Oxydation mittels erhitzter Luft, das Filtrieren der gallertartigen M., Neutralisieren des Filtrats und Ausschleiden des noch vorhandenen Kupfergehaltes mittels Calciumcarbonats, welches auch durch Bariumcarbonat oder Magnesiumcarbonat ersetzt werden kann. Aus Ammoniak u. dem von Kupfer u. Eisen befreiten Filtrat der Silicatlg. wird

ein elektrolytisches Bad hergestellt und daraus Kobalt- und Nickelmetall durch Elektrolyse ausgeschieden.

Kl. 78c. Nr. 291578 vom 2/12. 1914. [22/4. 1916].

Giovanni Spica, Venedig, *Verfahren zur Herstellung rauchlosen und stabilen Pulvers mit niedriger Verbrennungstemperatur* aus einem Gemisch von Kollodiumwolle, Nitroglycerin und Phenanthren, das bei einer Temp. von wenigstens 100° einer Bearbeitung in einem Walzwerk unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgewalzte Prod. in ein mit Nitroglycerin gesättigtes warmes Wasserbad gebracht und hierauf noch einmal unter den gleichen Bedingungen gewalzt wird.

Kl. 85a. Nr. 291347 vom 15/6. 1913. [19/4. 1916].

Halvor Breda Akt.-Ges., Charlottenburg, *Verfahren zur Austreibung von freier Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aus Brunnenwasser durch wiederholte Behandlung mit Luft und Zerstäubung durch Aufprall*. Das in einer Abteilung von Gas befreite W. fließt durch einen Wasserverschluß in die nächste Abteilung, wo es aufs neue mit Luft behandelt wird.

Bibliographie.

- Chemische Technologie** in Einzeldarstellungen, herausgegeben von **F. Fischer**. Spezielle chemische Technologie. Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens, von **W. Mathesius**. Leipzig 1916. gr. 8. XVI u. 439 SS. mit 1 Tafel u. 145 Figuren. Mark 26.
- Dieselbe. Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung u. Verarbeitung, von **W. Michaels** und **C. Przibylle**. Leipzig 1916. gr. 8. VIII u. 339 SS. mit 1 Karte und 149 Figuren. Mark 23.
- Dieselbe. Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen, von **F. Rose**; die Eisencyanfarben, von **P. Woringer**. Leipzig 1916. gr. 8. VII u. 395 SS. Mark 20.
- Dieselbe. Die neueren synthetischen Verf. der Fettindustrie, von **J. Klimont**. Leipzig 1916. gr. 8. VII u. 112 SS. mit 19 Figuren. Mark 6.
- Hausbrand, E.**, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate mit Hilfe einfacher mathematischer Betrachtungen. 3., neubearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1916. gr. 8. VII und 202 SS. mit 16 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Herz, W.**, Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtungslinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie. Stuttgart 1916. 8. VII u. 142 SS. Mark 4.
- Herzfeld, J.**, Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen usw. 2., neubearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil III: Praxis der Färberei. Berlin 1915. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 10: SS. I—XI und 465—506. Jede Lieferung Mark 1.
- Das jetzt vollständige Werk, 3 Teile, 1904—1916. 235, 404 u. 517 SS. mit zahlreichen Figuren. Mark 26, in Leinenband Mark 30.
- Hinrichsen, F. W.**, und **Taczak, S.**, Die Chemie der Kohle. 3. Auflage von: **Muck**, Die Chemie der Steinkohle. Leipzig 1916. gr. 8. X u. 523 SS. mit 11 Figuren. Mark 15.