

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

H. Brunswig, Wilhelm Will. Nachruf mit besonderer Hervorhebung der Verdienste WILLS für die Sprengstoffindustrie. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 15. 61—63. 1/3.) ZAHN.

G. Filandean, Eugène Collin. Nachruf. (Ann. des Falsifications 12. 328—29. Nov.-Dez. 1919.) MANZ.

Humboldt, Liebig und Dumas. Zum 150jährigen Gedenken Alex. v. Humboldts. Gelegentlich der 150. Wiederkehr des Geburtstags ALEX. v. HUMBOLTS wird an Hand der HOFMANNschen Rede zur Enthüllung des Liebigdenkmals an den fördernden Einfluß erinnert, den HUMBOLDT auf LIEBIGS Entw. gehabt hat. (Pharm. Monatsh. 1. 2—7. 1/1.) BACHSTEZ.

Humboldt, Liebig und Dumas. Zum 150jährigen Gedenken Alex. v. Humboldts. An Hand eines Auszugs aus dem HOFMANNschen Nachruf auf DUMAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. Ref. 629) wird an die Förderung erinnert, die DUMAS durch HUMBOLDT erfahren hat. (Pharm. Monatsh. 1. 17—24. 1/2.) BACHSTEZ.

Karl Dieterich †, Nachruf. (Pharm. Zentralhalle 61. 175—76. 25/3.) MANZ.

R. Lorenz und W. Eitel, Zur Ableitung der Smoluchowskischen Formel der örtlichen Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. An Stelle der mathematisch nicht ganz einwandfreien Ableitung der SMOLUCHOWSKischen Verteilungsgleichung in einer früheren Abhandlung (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 293; C. 1914. I. 2082) wird auf Anregung von R. VON MISES eine andere Ableitung gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 254—55. 27/2. 1920. [2/8. 1919.] Inst. f. Physik. Chemie u. mineral. petrograph. Inst. d. Univ. Frankfurt a. M.) J. MEYER.

F. Hocheder, Über die Natur der chemischen Bindung, ein Versuch, die Begriffe Nebenvalenz und Molekülverbindung auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen. Vf. nimmt an, daß der chemischen Bindung reale Existenz zukommt, daß also der übliche Valenzstrich das Bild eines wirklich vorhandenen Kraftfeldes ist. Ebenso wie sich zwei stromdurchflossene Drähte anziehen und parallel aneinander zu lagern suchen, sollen sich auch die Bindungen zweier chemischer Moleküle einander anziehen und parallel aneinander lagern. Das Wesen der Molekülverbindung besteht also darin, daß zwei ursprünglich ganz selbständige Gebilde oder gesättigte Teilmoleküle infolge der gegenseitigen Aneinanderlagerung von zwei in ihnen vorkommenden Bindungen zu einem neuen System zusammentreten, das durch die Parallellagerung und Anziehung der Bindungen in sich festen Halt besitzt. Diese „Parallelassoziation“ wird auch auf kompliziertere Verbb. ausgedehnt. Zu den bisherigen stereochemischen Theorien tritt damit noch eine neue räumliche Vorstellung, welche sich mit der gegenseitigen Orientierung zweier chemischer Bindungen und damit auch mit der gegenseitigen Lage der vier, die Endpunkte derselben darstellenden Atome befaßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 129—48. 27/2. 1920. [13/9. 1919.] Halle a. S.) J. MEYER.

Ernst Cohen, C. W. G. Hetterschij und A. L. Th. Moesveld, Piezochemische Studien XVI. Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege. (XV.¹⁾ vgl. COHEN und MOESVELD, Ztschr. f. physik. Ch. 93. 385; C. 1919 III. 297.) Bei der Best. von Q in der BRAUNschen Formel stößt man auf Schwierigkeiten, wenn die Gleichung auf Elektrolyte angewendet wird. Diese Schwierig-

¹⁾ Die im früheren Referat angegebene Zahl VII. ist falsch.

keiten lassen sich durch Anwendung geeigneter elektrischer Methoden beheben. Als Versuchssubstanz diente *Cadmiumjodid*, dessen Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei 30,00° zu $\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_\pi = +0,1003 \pm 0,001 \frac{\text{g pro } 100 \text{ g Lsg.}}{\text{Grad}}$ gefunden wurde,

während sich der Druckkoeffizient der Löslichkeit bei 30,00° zu $\left(\frac{\delta x}{\delta \pi}\right)_T = -0,00390 \pm 0,0002 \text{ Proz./Atm.}$, die fiktive Volumänderung beim Lösen des Stoffes in einer gesättigten Lsg. zu $\Delta V = +0,0191 \pm 0,0003 \text{ cm}^3/\text{g}$ u. die fiktive Lösungswärme zu $Q = -3,71 \pm 0,07 \text{ Gammcalorien}$ ergab. Eine Prüfung der BRAUNSCHEIN'Schen Gleichung mit diesen Werten zeigte, daß diese Formel die Tatsachen innerhalb der Versuchsfehler genau wiedergibt. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 210–32. 27/2. 1920. [1/8. 1619.] Utrecht, VAN'T HOFF'Sches Lab.) J. MEYER.

W. P. Jorissen, *Die molekulare Assoziation der Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, abgeleitet aus dem Siedepunkte und aus dem spezifischen Gewichte bei dieser Temperatur.* Um zu entscheiden, ob eine Fl. aus Molekülen derselben Größe wie im gasförmigen Zustande besteht, kann man sich zweier empirischer Formeln von GROSHANS (Ann. der Physik [4] 61. 142; C. 98. 322) bedienen,

die zu der Gleichung $n = \frac{193 M^2}{T \cdot d}$ führen. Hier bedeutet M das Molekelgewicht

einer Verbindung von n Atomen C , H u. O im gasförmigen Zustande, T den Kp. und d die D. bei dieser Temp. Bei assoziierten Stoffen wird n zu klein gefunden. Die Prüfung an 36 organischen Stoffen bestätigte diese Gleichung. (Journ. de Chim. physique 18. 25–27. 28/2. 1920. [28/10. 1919.] Lab. f. anorg. Chemie an d. Univ. Leyden.) J. MEYER.

H. Stocker, *Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässerigen Salzlösungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 149–80. 27/2. 1920. [15/9. 1919.]. — C. 1916. I. 729.) J. MEYER.

N. Bach, *Ausflockende Kräfte einiger Elektrolyte. (Trübungszahl.)* Die ausflockende Wrkg. von Elektrolyten läßt sich auf Grund der Trübung, die in einer kolloidalen Lsg. hervorgerufen wird, genau messen. Die Anzahl von ccm der Normallsg. des Elektrolyten, die zur Erreichung einer bestimmten Trübung notwendig ist, wird als *Trübungszahl* (nombre d'opacité) bezeichnet. Das Verhältnis der Trübungszahlen zweier Elektrolyten hängt nur von der Natur der kolloidalen Lsg. ab. Vielleicht ist es vom Kolloid unabhängig. Das Verhältnis der Koagulationskräfte ist umgekehrt dem Verhältnis der Trübungszahlen. Die gemessenen Koagulationskräfte verschiedener Salze haben die Reihenfolge $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ und $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Bei den Halogenionen sind die Unterschiede ihrer Entladungspotentiale proportional den Unterschieden ihrer ausflockenden Kräfte. Es wurden dann die ausflockenden Wrkgg. der Gemische von KCl mit einigen gleichionigen Salzen bestimmt. Es zeigte sich, daß die koagulierende Kraft dieser Gemische additiv ist. Gegen Spuren von polyvalenten Verunreinigungen sind die kolloidalen Lsgg. außerordentlich empfindlich. (Journ. de Chim. physique 18. 46–64. 28/2. [10/1.] Lausanne.) J. MEYER.

W. Grenville Horsch, *Potentiale der Zink- und Cadmiumelektroden.* Zunächst versuchte Vf., das Elektrodenpotential von Zn, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, aus Messungen an Zellen mit Sulfatlsgg. zu erhalten. Aber weder mit Hg_2SO_4 , noch mit PbSO_4 ergaben sich befriedigende Resultate. Günstiger stellten sich in dieser Beziehung die Chloride. Es wurden dabei Zellen des Typus gemessen: $\text{M} : \text{MCl}_2 : \text{AgCl} : \text{Ag}$ und $\text{H}_2 : \text{HCl}(0,01\text{-n.}) : \text{AgCl} : \text{Ag}$, wo M entweder Zn oder Cd ist. Hierbei war Konstanz und Reduzierbarkeit gut. Die zweite Zelle gestattet, die EK. zu berechnen, die der freien Energie der B. von AgCl in n. H- und Cl-Lsg. entsprechen würde. Weiter führt sie dann zusammen mit der ersten

Zelle auf das gesuchte Normalpotential. Die Apparatur bestand aus einem Potentiometer und einem Ölbad. Die Zellen werden im einzelnen beschrieben. Die Metall-elektroden bestanden aus Material, das durch rasche Elektrolyse der Chloride niedergeschlagen war. Die fl. Amalgame enthielten 3,6% Zn, bezw. 4,6% Cd. Die Dissoziation der Lsgg. wurde in der Weise behandelt, daß die aus der Leitfähigkeit sich ergebende als richtig angenommen wurde. Der Konz.-Bereich der Zn-Lsgg. erstreckte sich von 0,0003-n. bis zu 0,01-n., der der Cd-Lsgg. von 0,0001-n. bis zu 6,61-n. (Sättigung). Die Temp. betrug 25°. Das Normalpotential von Zn ergab sich zu $0,758 \pm 0,002$ Volt und das von Cd zu $0,3992 \pm 0,0010$ Volt. Die freie Verdünnungsenergie von Cd- u. Zn-Chloridlsgg. wird aus den EK. der verschiedenen konz. Lsgg. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1787—1800. November. [20/8.] 1919. Univ. von Californien, BERKELEY. Chem. Lab.) BYK.

Arthur W. Thomas und Mabel E. Baldwin, *Entgegengesetzte Wirkungen der Chloride und Sulfate auf die Wasserstoffionenkonzentration von Säurelösungen.* Zur Best. der Wasserstoffionenkonzentration ist eine WOLFFSche 15000 Ohm-Brücke mit einem Galvanometer zur Best. des Nullpunktes verwendet. Als H_2 -Elektrode ist eine BROWN-SHARPEscher Platindraht (Nr. 16), eingeschmolzen in ein Glasrohr, in die Clarkzelle (vgl. CLARK, Journ. Biol. Chem. 23. 475; C. 1915. II. 1205) eingesetzt. Das Kalomelement besteht aus einer 3,5 molaren KCl-Lsg., die mit Kalomel gesättigt ist. (Vgl. FALEB, VOSBURGH, Journ. Chem. Soc. London 40. 129; C. 1919. I. 897.) Die EK. ist mittels einer Westonzelle bestimmt. Der H_2 wird durch gesättigte $HgCl_2$ -Lsg., $KMnO_4$, alkal. Pyrogallolsg. und Baumwolle filtriert. Die Salzbrücke zwischen dem H_2 und dem Kalomelement besteht aus einer gesättigten KCl-Lsg. Die untersuchten Chloride ergeben in bezug auf ihre Fähigkeit, die Wasserstoffionenkonzentration zu erhöhen folgende Reihe $MgCl > BaCl_2 > LiCl > NaCl > NH_4Cl = KCl$. Aus den zahlreichen, dem Original beigegeführten Tabellen und Kurven ist die entgegengesetzte Wrkg. der *Chloride und Sulfate* auf die Wasserstoffionenkonzentration ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1981 bis 1990. Dez. [23/9.] 1919. New York, Columbia-Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Emile Blanc, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten einiger anorganischer Säuren.* Es wurden die verschiedenen Dissoziationskonstanten mehrbasischer anorganischer Säuren durch Leitfähigkeitsmessungen, durch Bestimmen der Neutralisationskurven nach der Leitfähigkeits- und nach der Potentialdifferenzenmethode, und durch Best. des Hydrolysegrades einiger Salze gemessen. Bestimmt wurde bei 25° der Hydrolysegrad der Salze Na_2HPO_3 , NaH_2AsO_2 , Na_2HASO_3 , Na_3AsO_4 , Na_2SeO_3 , $NaHTeO_3$, Na_2TeO_3 , $NaHTeO_4$, Na_2TeO_4 , K_2MoO_4 und K_2WO_4 . Die gemessenen Dissoziationskonstanten bei 25° sind folgende:

H_3PO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-5}$	H_2TeO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-5}$
H_3AsO_4	$K_2 = 4 \cdot 10^{-5}$	H_2TeO_3	$K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$
H_3AsO_4	$K_3 = 6 \cdot 10^{-10}$	H_6TeO_3	$K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$
H_2SeO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$	H_6TeO_3	$K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$
H_2SeO_3	$K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$		

(Journ. de Chim. physique 18. 28—45. 28/2. 1920. [24/12. 1919.] Lausanne.) J. MEYER.

Leonard B. Loeb, *Über die Natur des gewöhnlichen Gasions.* Vf. erörtert alle bisher aufgestellten Theorien über die Natur des Gasions und kommt zu dem Schluß, daß unter Berücksichtigung der neuesten experimentellen Ergebnisse die von SUTHERLAND vorgeschlagene vor allen anderen den Vorzug verdient. (Journ. Franklin Inst. 184. 775—804. Dez. 1917. Washington, D. C. U. S. Bureau of Standards.)

BUGE.

P. Lenard, mit Beiträgen von W. Weick und Hans Ferd. Mayer, *Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger.* III. Wanderungsgeschwindigkeit

keit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien. (Vgl. Ann. der Physik [4] 40. 393; C. 1913. II. 211.) Vf. geben die Faktoren an, welche je nach der M. des wandernden Partikels zur einfachen Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit treten, um die Molekularbewegung des Mediums und des Partikels, einschließlich der Ungleichheiten der Geschwindigkeiten und der Weglängen erschöpfend zu berücksichtigen. Es werden weiter die verschiedenen Möglichkeiten des Verhaltens der Mediummoleküle an der Oberfläche des wandernden Partikels in ihrem Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit untersucht, so daß außer dem gewöhnlich angenommenen Falle elastischer Reflexion an glatter Kugelfläche und andere, hiervon extrem verschiedene Grenzfälle berücksichtigt sind. Dann wird von dem dem Vorstellungskreis der kinetischen Gastheorie entnommenen Resultaten zum STOKES-KIRCHHOFFSchen Widerstandsgesetz also zur Hydrodynamik übergegangen. Die Lücke zwischen beiden Vorstellungsweisen, die bei Partikeln von mittlerer Größe zu existieren scheint, wird überbrückt. Es werden einige Anwendungen auf elektrolytische Ionen gegeben. (Ann. der Physik [4] 60. 329—80. 13/11. [6/8.] 1919. Heidelberg, Radiologisches Inst. der Univ.) BYX.

Karl Prziham, Einpolige elektrische Figuren und Elektronenaffinität. Eine photographische Platte wird mit der Schicht noch oben auf eine Metallplatte gelegt, auf die Schicht eine drahtförmige Elektrode aufgesetzt und zwischen Elektrode und Metallscheibe plötzlich eine hohe elektrische Spannung angelegt. Je höher die letztere ist, desto verzweigter werden die Büschelfäden beim Entwickeln der Platte. Bei Verss. in verschiedenen Gasatmosphären ergeben sich Unterschiede in der Reihe N, H, O, Cl, welche mit der Elektronenaffinität dieser Gase in Beziehung stehen. (Photogr. Korr. 57. 64—66. Februar. Wien.) LIESEGANG.

K. Fajans, Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Den bei Verbrennung des gasförmigen Propans mit Sauerstoffgas zu CO_2 u. H_2O auftretenden Wärmeeffekt kann man sich nach J. THOMSEN (Thermochemische Unterss. IV [1886]) zerlegt denken in den Energieverbrauch, der nötig ist, um die acht Bindungen C-C zu lösen, und in den Energiegewinn, der bei der Verbrennung von acht freien H-Atomen und drei freien C-Atomen erzielt wird. Man gelangt so zu einer Gleichung mit vier Unbekannten: x = Bildungswärme einer C-H-Bindung, y = Bildungswärme einer einfachen C-C-Bindung in Verb., z = Bildungswärme gasförmiger CO_2 aus 1 g-Atom atomarem C und molekularem O, v = Bildungswärme des fl. W. aus 1 g-Atom H und molekularem O. Es war bisher auch mit Hilfe weiterer Gleichungen, die sich aus der Anwendung der THOMSENSchen Betrachtung auf Homologe des Propans ergaben, nicht möglich, die einzelnen Unbekannten zu ermitteln. Vf. zeigt, daß dies Problem für gesättigte KW-stoffe lösbar wird, wenn man die Unters. auf den Diamanten ausdehnt, dessen Struktur seit kurzem bekannt ist. Die Verbrennungswärme des Diamanten (9,44 k-cal./1 g-Atom) kann als algebraische Summe zweier Energiegrößen betrachtet werden: des Wärmeverbrauchs bei Überführung des Diamanten in den Zustand des einatomigen C-Dampfes (Sublimationswärme des Diamanten) und der Verbrennungswärme (z) des Dampfes zu CO_2 . Im Diamanten ist jedes C-Atom mit vier anderen in gleicher Weise verbunden. Bezeichnet man den Energieverbrauch beim Lösen einer solchen Bindung mit y' , so wird die Sublimationswärme des Diamanten durch $2y'$ ausgedrückt, und es ist $z - 2y' = 94,4$ k-cal. Andererseits läßt sich ableiten, daß $z - 2y = 98 \pm 8$ k-cal. ist. Durch Subtraktion ergibt sich $y' - y = 2 \pm 4$ k-cal., d. h. die Bildungswärmen einer Bindung C-C in gesättigten KW-stoffen einerseits und im Diamanten andererseits sind nahezu gleich. Von dem eingangs erwähnten vier Unbekannten kann v aus der annähernd bekannten Dissoziationswärme des molekularen H-Gases ermittelt werden: man findet $v = 74,4 \pm 2,8$ k-cal., so daß nunmehr das Problem der Zer-

legung der Verbrennungswärmen der KW-stoffe auf die Best. der Sublimationswärme $2y'$ des Diamanten zurückgeführt wird. Unter Zugrundelegung des Wertes $2y' = 287$ k-cal. erhält man dann: $z = 381$ k-cal., $y = 137,5$ k cal., $x = 117$ k-cal. Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich u. a. das Problem der Bildungswärmen der organischen Verb. befriedigender behandeln als bisher, was durch Berechnung dieser Größen für *Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen, Acetylen u. Allylen* gezeigt wird. Vf. geht sodann noch auf die Bildungswärme des *Kohlenoxyds* und *Kohlendioxyds* ein und schließt mit Bemerkungen zu der Arbeit von v. WEINBERG über das *Benzolproblem* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1501; C. 1919. III. 990) und einer Abhandlung von PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. II. 327; C. 1919. III. 303). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 643—65. 17/4. [10/1.] München. Chem. Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss. Phys.-chem. Abt.) BÜGGE.

B. Anorganische Chemie.

Frank Douglas Miles und Joseph Fenton, *Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure*. Die Vf. haben die Löslichkeit von SO_2 in 50—100%ig. H_2SO_4 bei 20° bestimmt. H_2SO_4 von 86,0% zeigt das geringste Lösungsvermögen. Von hier aus steigt die Löslichkeitskurve sowohl für Zunahme als auch für Abnahme der H_2SO_4 -Konzentration scharf aufwärts. 84,5%ig. Säure hat die Zus. des Hydrats $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In der Nähe dieses Punktes gehen F. und andere physikalische Eigenschaften durch kritische Werte. Folgende Tabelle gibt die von 100 g der betreffenden Säure gelöste Grammange SO_2 :

% H_2SO_4	g SO_2	% H_2SO_4	g SO_2	% H_2SO_4	g SO_2
55,1	5,13	84,2	2,33	94,0	3,31
61,6	4,82	85,8	2,80	95,5	3,69
74,1	3,63	88,1	2,9	96,5	3,33
80,2	3,12	92,8	3,21	98,5	4,03

(Journ. Chem. Soc. London 117. 59—61. Januar 1920. [18/12. 1919.]) POSNER.

A. W. Browne, M. E. Holmes und J. S. King, *Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate in flüssigem Ammoniak*. VI. *Elektrolytische Nitridierung verschiedener Anoden in einer Lösung von Ammoniumtrinitrid*. (Vgl. BROWNE u. HOLMES, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 672; C. 1913. II. 747.) Die Elektrolyse wurde in einer H-förmigen Zelle vorgenommen, die zwei Elektrodenröhren trug, um die während der Elektrolyse gebildeten Gase entweichen zu lassen. Bei Beginn eines jeden Vers. wurden die aus verschiedenen Metallen bestehenden Anoden nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung in der Anodenröhre aufgehängt, während in die Zelle 1 g Ammoniumtrinitrid eingebracht wurde. Die Luft wurde durch reines NH_3 -Gas verdrängt, das durch feste CO_2 u. A. kondensiert wurde u. dann das Ammoniumtrinitrid löste. Es wurde bei -67° elektrolysiert, die entbundenen Gase zur Analyse aufgesammelt, und die gereinigte und getrocknete Anode zurückgewogen. Nach dem Auftauen der Zelle wurde der Rückstand der Lsg. in fl. NH_3 untersucht. Es wurden Anoden aus Cu, Ag, Cd, Al, Pb, Sb, Fe u. Ni verwandt. Die Cu-Anoden erleiden eine elektrolytische Korrosion bis zu einem Betrage, der die B. einer Verb. CuN_3 als Hauptprod. und von CuN_2 als Nebenprod. andeutet. Bei Ag, Cd, Pb u. Sb wurden die n. Trinitride AgN_3 , CdN_3 , PbN_3 und SbN_3 ohne Gasentw. erhalten. Al-, Fe- u. Ni-Anoden erfuhren eine Korrosion unter gleichzeitiger Entbindung von N_2 . Tiefrotes FeN_3 entstand bei Verwendung von Fe-Elektroden, wurde aber ammonolytisch unter B. eines ammonobasischen Eisennitrids. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1769—76. Nov. [11/5.] 1919. Chemisches Lab. der CORNELL-Univ., Ithaca, N. Y.) BYK.

E. R. Weaver, *Bibliographie des Heliumschiffstums*. Schiffstumszusammenstellung, berücksichtigend Entdeckung und Identifizierung, V., B., Gewinnung und

Reinigung, Eigenschaften des Heliumgases, seine Verflüssigung und Anwendungszwecke. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 682–88. 1/7. 1919. Washington, D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

E. Briner, A. Tykociner und B. Alfimoff, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloride*. Im Anschluß an die früheren Unterss. (Journ. de Chim. physique 7. 129; C. 1909. I. 1742) wird hier das Verhalten des in *W. gel. Lithiumchlorids* bei der Elektrolyse untersucht. Außerdem werden die früheren Angaben über die Elektrolyse des Kaliumchlorids vervollständigt. Die elektrolytischen Ausbeuten vermindern sich in der Reihenfolge KCl, NaCl, LiCl. Die für die Elektrolyse des NaCl früher abgeleiteten Formeln lassen sich auch auf KCl anwenden, u. auf LiCl, solange seine Konz. nicht 5 Grammoleküle pro Liter übersteigt. Für die wss. Lsgg. des LiCl und LiOH werden außerdem die DD., inneren Reibungen, Brechungsindices, elektrischen Leitfähigkeiten u. Überführungszahlen gemessen. (Journ. de Chim. physique 18. 3–24. 23/2. 1920. [10.9. 1919.] Lab. f. techn. u. theoret. Chem. an der Univ. Genf.) J. MEYER.

Alan W. C. Menzies, *Die Dampfdrucke von Quecksilber im Bereiche von 120 bis 250°*. Infolge der in der Literatur vorhandenen Unstimmigkeiten über die Dampfdrucke von Hg hat Vf. Neubestst. mit einem Verf. vorgenommen, das auf der Benutzung von zwei McLEODSchen Manometern beruht. Die Dampfdrucke lassen dieselben innerhalb des studierten Temperaturbereiches durch die Formel darstellen $\log p = 9,9073436 - 3276,63S/\vartheta - 0,6519904 \log \vartheta$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1783–87. Nov. [20/5.] 1919. Princeton, N. Y.) BYK.

Theodore W. Richards und Farrington Daniels, *Konzentrierte Thalliumamalgame: Ihr elektrochemisches und thermochemisches Verhalten, Dichtigkeiten und Schmelzpunkte*. Das benutzte Tl stammte teils aus reinem Tl des Handels, teils von älteren reinen Amalgamen, teils aus gereinigten Rückständen. Das für den Vers. selbst benutzte reine Tl wurde durch Elektrolyse von Thalliumsulfat in Ammoniumoxalat mit Pt Elektroden dargestellt. Nachher wurde das Metall im H₂-Strom geschmolzen. Das Hg wurde nach längerer Berührung mit H₂SO₄ durch Mercuronitrat und verd. HNO₃ hindurchgegossen und im Luftstrom unter vermindertem Druck dest. Eine zweite Dest. wurde im H₂-Strom zur Entfernung des O₂ vorgenommen. Auch Herkunft und Darst. der übrigen Reagenzien wird eingehend beschrieben. Zur Darst. der Amalgame wurde Tl elektrolytisch in reinem Hg niedergeschlagen. Verd. Amalgame entstehen auf diese Art in einer dem FARADAYSchen Gesetz entsprechenden Konz. Konz. Amalgame enthalten weniger Fl., als berechnet, was wahrscheinlich von einer Diffusion von gel. O₂ oder Thalliumsulfat von der Anode zur Kathode herrührt. Infolgedessen wurden die konz. Amalgame später einfach durch Mischung der beiden Komponenten dargestellt, wobei etwas verd. Säure zur Entfernung von Oberflächenschichten von Thalliumoxyd zugesetzt wurde, und H₂ durchperlte. Die Säure war titriert und wurde unmittelbar im Anschluß an ihre Benutzung zumeist titriert, um festzustellen, wieviel Tl sich in der Säure gel. hatte und infolgedessen vom Tl Gehalt des Amalgams abging. Das fertige Amalgam wurde unter Schutz durch H₂ gegen Luft in die elektrolytische Zelle übergeführt. Das fertige Amalgam wurde in folgender Weise auf seinen Tl-Gehalt direkt titriert. Es wird in einem Erlenmeyer mit Hilfe von durchperlender Luft oxydiert und löst sich in der über der Amalgamschicht stehenden titrierten H₂SO₄ auf, die kein Hg löst, solange noch Tl zugegen ist. Ist der Tl-Gehalt erschöpft, so hören die Luftblasen auf, sich zu vereinigen, was wahrscheinlich durch eine unwägbar dünne Schicht von Mercurosulfat bedingt ist. Die Säure wird mit Alkali, mit Methylorange oder Methylrot als Indicator, zurücktitriert. Die Amalgame befanden sich während der elektrischen Messungen in einer viergeteilten Glaszelle. In einer Zelle, in der verd. und konz. Amalgam gegen-

einander geschaltet sind, verlieren beide Tl durch Oxydation; aber das verd. erleidet eine stärkere Oxydation. Dadurch steigt die EK. der Zelle während der Messungen. Man muß einmal die Luft nach Möglichkeit ausschließen und andererseits so rasch wie möglich arbeiten. Die Vorsichtsmaßregeln hierbei werden in einzelnen beschrieben. Die Spannungen wurden mit einem Potentiometer gemessen. Der Thermostat gab mehrfach zu vagabundierenden Strömen Anlaß und wurde deshalb sorgfältig geerdet, eine Vorsichtsmaßregel, die Vf. für alle elektrisch geheizten Thermostaten dringend empfohlen. Die so getroffene Anordnung gestattete Ableesungen auf $\frac{1}{1000000}$ Volt. Sonstige Störungen konnten trotz sorgfältiger Nachforschung nicht gefunden werden. Es wurde nur bei trockenem Wetter in einem trockenen Raum gearbeitet. Die EK. von Amalgamen zwischen 0,33 und 40% (Sättigung) gelangten bei 20, 30 u. 40° zur Messung. Sie sind weit größer, als man nach dem Gesetz der Konzentrationsketten erwarten sollte. Die Temperaturkoeffizienten dieser EK. sind kleiner, als die Theorie fordert, und ändern sich mit wachsender Konz. Die DD. der fl. Amalgame und das Lösungsvolumen von Tl in Hg wurde bis zur Sättigung hierauf bestimmt. Dabei ist das Volumen, mit dem Tl in die Lsg. eingeht, nahezu konstant, aber nicht unerheblich höher, als das des reinen Tl. Die Ausdehnungskoeffizienten der Amalgame nehmen mit wachsender Konz. ab. Die spezifischen Wärmen der Amalgame sind deutlich größer, als diejenige der Summe der Komponenten. Dies zeigt sich in verd. Lsgg. noch mehr als in konz. Die Lösungswärmen von Tl in Hg und die Verdünnungswärmen von Tl-Amalgamen wurden bestimmt. Die Wärmetönungen der Konzentrationszellen lassen sich auf drei verschiedene Arten in Übereinstimmung mit dem Vers. berechnen. Aus den FF. der Amalgame ist auf die Existenz eines Individuums Tl_2Hg_5 zu schließen. Das Potential des reinen Tl ist etwa 2,5 Volt negativer, als dasjenige von gesättigtem Tl-Amalgam bei Zimmertemp. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1732—68. Nov. [1.8.] 1919. Cambridge Mass.)

BYK.

H. W. Foote, Gleichgewicht in dem System $Na_2SO_4-CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$. Die Verss. wurden angestellt bei 12 u. 25°. Es ergab sich, daß im System $Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ das Gleichgewicht im Salz $Na_2H(SO_4)_2$ erreicht wird, daß im System $CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$ kein saures Salz möglich ist, sondern daß die H_2SO_4 nur entwässernd wirkt. Das System $Na_2SO_4-CuSO_4-H_2O$ liefert bei 16,7° ein beständiges Doppelsalz $Na_2SO_4-CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Im System $Na_2SO_4-CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$ finden sich je nach der Temp. verschiedene Mengen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ und $Na_2SO_4-CuSO_4 \cdot 2H_2O$. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 629 bis 631. 1/7. 1919. [2S/10. 1918.] New Haven, Connecticut. Chem. SHEFFIELD-Lab. der YALE-Univ)

GRIMME.

Richard Robert Le Geyt Worsley und Philip Wilfred Robertson, Die Peroxyde des Wismuts. Die Vf. haben versucht, aus dem Prodd. der Oxydation von Wismuthydroxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd die Peroxyde von den niedrigeren Oxyden durch Verreiben mit verd. HNO_3 oder mit Eg. zu trennen. Bei der Einw. von Cl auf in sd. Alkali suspendiertes Wismuttrioxyd: In verd. Lauge (5—10%) entsteht Bi_2O_4 (braun) oder $Bi_2O_4 \cdot H_2O$ (braun), das durch Verreiben mit Eg. von Trioxyd und Alkali befreit wird. Die genauen Bedingungen für die B. der wasserfreien oder der Hydratform konnten nicht bestimmt werden. In konz. Lauge (35—40%) entsteht ein Gemisch von $Bi_2O_5 \cdot H_2O$ (rot) und $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ (gelb), von denen das niedrigere Oxyd durch Einw. von h. HNO_3 (D. 1,4) abgetrennt werden konnte. Bei der Einw. von Ammoniumpersulfat oder Ferricyankalium auf in verd. sd. Alkali suspendiertes Wismuttrioxyd entsteht entweder Bi_2O_4 (braun oder purpurschwarz) oder $Bi_2O_4 \cdot H_2O$ (braun oder purpurschwarz). Die genauen Bedingungen für die B. dieser beiden Varietäten konnten nicht festgestellt werden. In konz. Alkali entsteht außerdem noch eine geringe Menge von

Bi_2O_3 (gelb), das von dem niedrigeren Oxyd durch h. HNO_3 (D. 1,2) abgeschieden werden konnte.

Wismuttetraoxyd, $\text{Bi}_2\text{O}_4(\text{BiO}_3)$. Darst. s. oben. Das braune und das purpurschwarze, wasserfreie Tetraoxyd scheinen physikalische Isomeren zu sein und sind beide bei 100° beständig. Die Hydratformen, $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, verlieren im Vakuum über P_2O_5 das gesamte W., bei 100° die Hälfte. Alle Varietäten zers. sich bei 160° unter Entw. von O_2 , l. in HNO_3 (D. 1,2) bei $70-90^\circ$ unter Entw. von O_2 u. etwas Ozon. Eine andere Varietät, $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gelb), entsteht neben $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei der Einw. von Chlor auf das Trioxyd in konz. Alkali. Es kann durch sd. HNO_3 (D. 1,4), in der es wl. ist, gereinigt werden. Zers. sich bei 100° unter Dunkelfärbung und Verlust von O_2 u. H_2O . — *Wismutpentoxyd*, $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Einw. von Ammoniumsulfat auf das Trioxyd in verd. Alkali bei $40-60^\circ$ (6 Stunden). Wird durch Extraktion mit h. HNO_3 (D. 1,2) von Tetraoxyd befreit. Rot oder braun. Eine andere Varietät, $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (braun), die ll. in h. HNO_3 (D. 1,2) ist, entsteht aus Natriumbismutat beim Verreiben mit Eg. Wasserfreies Pentoxyd scheint nicht zu existieren. Das Hydrat verliert im Vakuum über $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. O_2 . Bei 100° schnellere Zers. unter B. von Tetraoxyd und Trioxyd. — *Wismuthexoxyd*, $\text{Bi}_2\text{O}_6(\text{BiO}_3)$. B. s. oben. Hellbraun, wasserfrei. Verliert bei gewöhnlicher Temp. langsam O_2 unter Dunkelfärbung. (Journ. Chem. Soc. London 117. 63-67. Jan. 1920. [6/11. 1919.] South Kensington, Imp. College of Science and Technology.) POSNER.

D. Organische Chemie.

Heinrich Goldschmidt, *Über Esterbildung in absolutem Äthylalkohol. Nach Versuchen von J. Andersen, M. Feigl, C. Görbitz, J. Schjerve, L. Svendsen, A. Thuesen, O. Udby und P. Wraa.* Es werden die Ergebnisse der Unterss. über die Geschwindigkeit der Esterbildung von Essig-, Propion-, *n*-Butter-, Isobutter-, Isovalerian-, *n*-Valerian-, Trimethyllessig-, Heptyl-, Phenyllessig-, Phenylpropion- und Glykolsäure in Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff, Pikrinsäure, Trichlorbuttersäure und Trichloressigsäure als Katalysator wiedergegeben. Im Anschluß an eine Veröffentlichung von BJERRUM (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 321; C. 1919. I. 130) erinnert Vf. daran, daß er bei der Esterbildung die B. eines Komplexes Katalysatorsäure-Alkohol annimmt, der teilweise elektrolytisch dissoziiert ist. Sowohl das Komplexion wie auch der nicht dissoziierte Komplex reagieren mit den zu veresternden Säuren, das erstere mit einer Geschwindigkeitskonstante K_B , letzterer mit einer Geschwindigkeitskonstante K_A . Die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung k setzt sich dann folgendermaßen zusammen: $k = c[K_A \gamma + K_B(1 - \gamma)]$, wo c die Konz. der Katalysatorsäure, γ den zugehörigen Dissoziationsgrad in Alkohol bedeutet. Die oben erwähnten Verss. lassen sich durch diese Formel gut wiedergeben. Die Annahme, daß nicht nur das H-Ion des Katalysators, sondern auch der nichtdissoziierte Anteil desselben katalysierend wirkt, wird dadurch gestützt. K_B ist im allgemeinen um so größer, je größer die Affinitätskonstante des Katalysators ist. Das Verhältnis von K_A zu K_B ist im allgemeinen für die verschiedenen Säuren bei Anwendung eines u. desselben Katalysators nicht konstant. Das Verhältnis K_A/K_B ist bei Anwendung von HCl als Katalysator nicht gleich 1, sondern bei allen untersuchten Säuren erheblich größer. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 233-53. 27/2. 1920. [30/7. 1919]. Chem. Lab. d. Univ. Kristiania.) J. MEYER.

Joseph M. Braham, *Einige physikalische Eigenschaften von Mannit und seinen wässrigen Lösungen.* Das Material wurde viermal umkristallisiert. Der F. war dann $166,05^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = -0,244^\circ \pm 0,002$. Das Schmelzpunktsdiagramm wurde bis zu 103° aufgenommen. Von andern physikalischen Eigenschaften, D., spezifische Wärme, Verbrennungswärme, Verdünnungswärme werden die verlässlichsten Werte

aus der Literatur zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1707—18. Nov. [21/6.] 1919; Univ. of Illinois.)

BYK.

William D. Harkins und D. T. Ewing, *Die Wirkungen von Säuren und Basen auf die Beziehungen der Oberflächenenergie des β,β -Dichloräthylsulfids (Senföl)*. Die erhaltenen Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich:

Oberflächentension zwischen β,β -Dichloräthylsulfid und verschiedenen wss. Lsgg. in Dynen per ccm.

Substanz	Vol. eines Tropfens in ccm	D.	r/a	Oberflächentension
Dampf	0,035 55	—	1,01	42,82
H ₂ O	0,1062	0,9982	0,595	28,36
0,1-n. HCl	0,1090	1,00011	0,5385	28,90
0,1-n. NaOH	0,046 12	1,0032	0,8066	12,78
0,1-n. Na ₂ CO ₃	0,0695	1,0025	0,6635	18,82
1 ^o / _{ig.} Türkischrotöllsg.	0,0567	1,0000	0,607	14,47
1 ^o / _{ig.} " in 0,1-n. Na ₂ CO ₃	0,029 77	1,0035	1,—	8,35
1 ^o / _{ig.} TWITCHELLSche Lsg.	0,043 84	0,99924	0,7088 r/v^3	12,32
1 ^o / _{ig.} " in 0,1-n. Na ₂ CO ₃	0,046 63	1,00311	0,6944 "	12,89
1 ^o / _{ig.} Cornoißlsg.	0,457 77	0,9984	0,698 "	12,94
1 ^o / _{ig.} " in 0,1-n. Na ₂ CO ₃	0,039 36	1,0036	0,735 "	10,91

(Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1977—80. Dez. [20/9.] 1919. Kent, Chem. Lab. of the Univ. of Chicago [Illinois].)

STEINHORST.

A. Mailhe und F. de Godon, *Darstellung aliphatischer Säuren durch katalytische Oxydation primärer Alkohole*. Durch katalytische Oxydation primärer Alkohole bei 260—270° in Ggw. von fein verteiltem Cu werden beträchtliche Mengen der entsprechenden Säuren erhalten. Die gleichzeitig entstehenden Aldehyde verdanken ihren Ursprung zum Teil einer gemäßigten Oxydation des Alkohols. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit der Zeit zugunsten einer Aldehydbildung ab und kann durch oberflächliche Oxydation wieder gesteigert werden. Auf diesem Wege wurden erhalten: aus A. Essigsäure (bis zu 60% des angewandten A.), aus 100 ccm Propylalkohol 8 g Propionsäure, aus 95 ccm Isobutylalkohol 9,2 g Isobuttersäure, aus Butylalkohol Buttersäure, aus 100 ccm Isoamylalkohol 8,5 g Isovaleriansäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 517—19. 1/3. [23/2.*])

RICHTER.

H. Wuyts und R. Bailleux, *Über die Darstellung von Estern durch Destillation des Gemisches einer organischen Säure mit einem Alkohol*. Vf. untersuchten die Esterbildung durch direkte Dest. von A. und organ. Säure, wobei sie 2 Fälle unterscheiden: 1. Der Ester siedet niedriger als die Komponenten, oder 2. er siedet niedriger als die Säure, aber höher als der Alkohol. Es wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt, die eine in Abwesenheit von Katalysatoren, die andere in Ggw. von p-Toluolsulfosäure. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt. Die (eingeklammerten) Zahlen bedeuten die Ausbeuten an Ester in Ggw. u. in Abwesenheit des Katalysators. Methylformiat, Kp. 32,5° (94,7 u. 90%). — Äthylformiat, Kp. 54,1° (96,8 u. 90,1%). — Isobutylformiat, Kp. 98,3° (87,2 u. 85,1%). — Methylacetat, Kp. 57,0° (79,5 u. 61%). — Äthylacetat, Kp. 77,05° (76,7 u. 64,2%). — Für den Fall 2 wird folgendes Versuchsmaterial dargebracht: Milchsäureäthylester, Kp. 155°, Kp.₂₃ 67° (81,9%). — Propylester, Kp. 171,7°, Kp.₁₈ 71° (82,4 u. 36,6%). — Isobutylester, Kp. 182° (71,6 u. 16,2%). — Isoamylester, Kp. 202°, Kp.₂₅ 98° (77,7 u. 22,6%). — Methylester, Kp. 144,8° (75,6%). — Weinsäure: Äthylester, Kp.₂₅ 171—172° (69,9 u. 21,8%). — Isobutylester, Kp.₂₅ 199° (71,6%). — Isoamylester, Kp.₁₇ 205—208° (69,6%). — Methylester, Kp.₂₅ 164° (58,4%). (Bull. Acad.

roy. Belgique, Classe des sciences 29. 55—67. Februar. Chemisches Lab. Univ. Brüssel.)

SCHÖNFELD.

L. Crismer und J. Timmermans, *Essigsäure und Essigsäureanhydrid*. Es wurde versucht, mittels der kritischen Lösungstemp. die Best. von *Essigsäure* in Ggw. von *Essigsäureanhydrid* durchzuführen. Im Original sind die kritischen Lösungstemp. der beiden Verb. im Gemisch mit russischem Petroleum angegeben. Für analytische Zwecke waren die Ergebnisse nicht brauchbar. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 29. 46—52. Febr. [16/1.]

SCHÖNFELD.

H. J. Backer und J. V. Dubsy, *Die Herstellung von α -Sulfopropionsäure*. Es gelingt, *Sulfopropionsäure* herzustellen durch Behandeln von Propionsäure, bezw. Propionsäureanhydrid mit SO_2 unter Kühlung. Titrimetrisch wurde nachgewiesen, daß bei diesem Umsatz intermediär *Propionylschwefelsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, entsteht. Ähnlich verläuft die Rk. bei Essigsäure. Die besten Resultate erzielt man, wenn man das Reaktionsprod. aus Propionsäureanhydrid u. H_2SO_4 , das 1 Mol. freie Propionsäure enthält (vgl. FRANCHIMONT, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 16. 373), mit der äquimolekularen Menge SO_2 behandelt. Noch einfacher ist es, Propionsäureanhydrid direkt mit Pyroschwefelsäure umzusetzen: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 274—75. 18/12. [8,9.] 1919. Org.-chem. Lab. d. Univ. Groningen.)

SCHÖNFELD.

F. H. Mac Dougall, *Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten des Verteilungsverhältnisses*. (Vgl. FORBES u. COOLIDGE, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 150; C. 1919. III. 702.) Vf. gibt einige mathematische Erläuterungen zu den Rechnungen der genannten Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1718—21. Nov. [10/7.] 1919. Minneapolis Minnesota.)

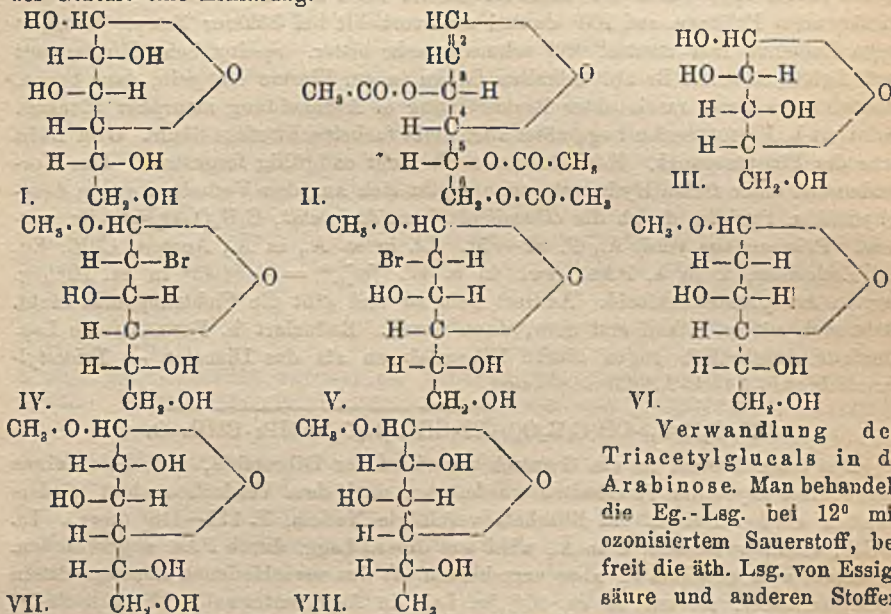
BYK.

G. S. Forbes und A. S. Coolidge, *Beziehungen zwischen Verteilungsverhältnis Temperatur und Konzentration im System: Wasser, Äther, Bernsteinsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 150; C. 1919. III. 702.) Gegenüber MAC DOUGALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1718; vorst. Ref.) klären Vf. die in Frage kommenden angeblichen Unklarheiten auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1721. Nov. [23/7.] 1919. Cambridge, Mass.)

BUGGE.

Emil Fischer †, Max Bergmann und Herbert Schotte, *Über das Glucal und seine Umwandlung in neue Stoffe aus der Gruppe des Traubenzuckers*. (Vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 196; C. 1914. I. 758; E. FISCHER und CURME jr., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2047; C. 1914. II. 822; E. FISCHER und v. FODOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2057; C. 1914. II. 823.) Das durch Addition von Br an Glucaltriacetat entstehende Dibromidgemisch läßt sich durch eine Folge von mild verlaufenden Rkk. in das Monobromhydrin einer Hexose überführen, das mit Phenylhydrazin d-Glucosephenylosazon liefert, wodurch bewiesen ist, daß Glucal noch die n. C-Kette des Traubenzuckers enthält u. kein O-freies, gesättigtes C-Atom aufweist. Aus dem Verhalten des Glucaltriacetats gegen Ozon, dessen Einw. die B. von Acetaten der Fünfkohlenstoffreihe zur Folge hat, aus denen d-Arabinose in reichlicher Menge gewonnen wurde, ergibt sich die in Formel II. ange deutete Lage der Doppelbindung. Ein Vergleich mit den Formeln der d-Glucose (I.) u. d-Arabinose (III.) zeigt, daß nach der neuen Glucalformel der Verlauf der Ozonisierung u. der Übergang in Phenylglucosazon struktur- u. raumchemisch durchsichtige Vorgänge sind. Die in II. angenommene Lage der Sauerstoffbrücke erweist sich als berechtigt, da sie das Glucal als Furanderivat erscheinen läßt, die Sonderstellung einer Acetylgruppe im Triacetylglucal erklärt und den Eigenschaften des Hydroglucals gerecht wird. Für *Hydroglucal* muß die Struktur eines Hydrofurans als wahrscheinlichste gelten, da es aus Glucal unter milden Bedingungen entstanden ist, nur 3 Hydroxyle enthält und gegen HCl beständig ist.

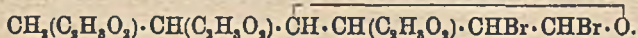
Unter Berücksichtigung des glatten Überganges des Glucaltriacetats in ein Glucosederivat und der Tatsache, daß bei der B. des Glucals das C-Atom 6 nicht beteiligt ist (s. u.: Diacetylglucal-6-bromhydrin), kann die Lage der Sauerstoffbrücke zwischen den C-Atomen 1 u. 4 nicht zweifelhaft erscheinen. Nimmt man an, daß die sich einseitig auf ein ungesättigtes C-Atom stützende Oxydbrücke leicht geöffnet wird, so bietet Formel II. auch für das aldehydartige Verhalten des Glucals eine Erklärung.



Verwandlung des Triacetylglucals in *d*-Arabinose. Man behandelt die Eg.-Lsg. bei 12° mit ozonisiertem Sauerstoff, befreit die äth. Lsg. von Essigsäure und anderen Stoffen saurer Natur, darunter einer

acetylierten Pentonsäure (s. u.), durch KHCO_3 und verseift die rohe Triacetyl-*d*-arabinose, am besten mit 0,05-n. HCl . *d*-Arabinose-*p*-bromphenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Krystalle aus 50%ig. A. Löslichkeit und F. ganz ähnlich der l-Verb. — Benzylphenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2$. Farblose Blätter aus 75%ig. CH_3OH . F. 177–178° (korr.); $[\alpha]_D^{16} = +14,4^\circ$ in 0,4–0,5%ig. Lsg. in absol. CH_3OH . — Triacetylpentonsäure[arabonsäure?], $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Nadeln oder Prismen aus Bzl. Sintert bei 120°, völlig geschmolzen bei 127°. Ll. in A., Aceton, Essigester, CHCl_3 , zll. in W., wl. in Bzl. und Ä., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{17} = +27,23^\circ$ in ca. 10%ig. alkoh. Lsg. — Verwandlung des Triacetylglucals in *d*-Glucosephenylosazon. Die CHCl_3 -Lsg. des Triacetylglucaldibromids liefert beim Schütteln mit Ag-Acetat bei Zimmertemp. Tetraacetylglucose 2-bromhydrin, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O}$, als Stereoisomerengemisch, das beim Kochen mit 0,05-n. HCl zu einem Gemisch der stereoisomeren Glucose-2-bromhydrine verseift wird. Der stark bitter schmeckende Sirup verliert sein Brom erst bei längerem Kochen mit HNO_3 und AgNO_3 , färbt sich mit Alkali in der Kälte gelb, in der Wärme braun, reduziert FEHLINGSche Lsg., gibt mit fuchsinschwefliger Säure Rotfärbung und wird durch Behandlung mit Phenylhydrazin in üblicher Weise in Phenylglucosazon übergeführt, wodurch zugleich der Beweis für die Stellung des Br in den vorhergehenden Verbb. erbracht ist. Der Übergang vom Triacetylglucal zum Glucosazon in einer Ausbeute von 60% wird offenbar dadurch ermöglicht, daß die verschiedenen Stereoisomeren aus dem Triacetylglucaldibromid alle in das gleiche Glucosazon übergehen können.

Glucalhydrobromiddiacetat, $C_{10}H_{18}O_5Br$. Aus Triacetylglucal u. Eg.-HBr bei 0°. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 99–100°. L. in 12 Tln. h. W. Zeigt Mutarotation; in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid war $[\alpha]_D^{17}$ nach 8 Min. = +46,9°, Endwert nach 15 Stdn. +39,0°; in 10%ig. Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{16}$ nach 10 Min. = +43,58°, Endwert nach 30 Stdn. +43,74°; in 10%ig. absol.-alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{17}$ nach 3 Min. = +39,9°, Endwert nach 90 Stdn. +34,1°. Auf Zusatz von etwas Pyridin zu der alkoh. Lsg. wurde der Endwert bereits nach 3 Stdn. erreicht. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 100° dunkel und verkohlt bei höherer Temp. Reagiert gegen Lackmus fast neutral und schmeckt sehr bitter. Spaltet beim Kochen mit verd. $AgNO_3$ langsam Br ab. Alkalien färben in der Wärme erst gelb, dann braun. Mineralsäuren zers. rasch unter Braunfärbung u. Abscheidung amorpher Flocken. Reduziert h. FEHLINGSche Lsg., rötet aber nicht fuchsinschweflige Säure. Gibt nicht mehr die Fichtenspanrk. Konstitution noch nicht endgültig festgestellt. Das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Acetanhydrid u. Pyridin, durch die *Glucalhydrobromidtriacetat*, $C_6H_8O_4(C_2H_5O)_3Br$, entsteht. Prismen aus verd. A., F. 82–85°. Ll. in w. A., in Ä., Aceton, Chlf., Eg. und Essigester, l. in h. PAe., swl. in h. W. $[\alpha]_D^{19}$ = +54,43° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Addiert kein Br und gibt die Fichtenspanrk. nicht. Färbt sich mit w. Alkali erst gelb, dann braun. Reduziert h. FEHLINGSche Lsg. Weniger empfindlich gegen starke Mineralsäuren als das Diacetat. — *Triacetylglucaldibromid (Aceto-1,2-dibromglucose)*,



Das ölige Bromid ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eines gelegentlich krystallisiert erhalten wurde, aber nach dem Verderben nicht wieder erhalten werden konnte. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 117–118° (korr.). Ll. in Bzl., Chlf., w. Aceton, l. in Ä., wird aus diesen Lsgg. durch PAe. abgeschieden. Präparate vom gleichen F., aber verschiedenen oft aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, zeigten in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid wechselndes Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{21}$ = +17,42°, aus Aceton-PAe. umkrystallisiert, $[\alpha]_D^{18}$ = +8,45°, nochmals aus Bzl.-PAe. umkrystallisiert, $[\alpha]_D^{14}$ = +7,27°. Sehr zersetzlich. — *Triacetylglucaldichlorid*, $C_6H_8O_4(C_2H_5O)_3Cl_2$. Aus Triacetylglucal und einem geringen Überschuß Cl in CCl_4 unterhalb 0°. Warzenförmig verwachsene Nadeln aus Ä. Anscheinend Stereoisomerenmisch. F. 92–94°. Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., w. Ä., w. A., wl. in PAe., swl. in h. W. Die Lsg. in Aceton oder A. gibt beim Erwärmen mit $AgNO_3$ -Lsg. rasch $AgCl$. Reduziert w. FEHLINGSche Lsg. stark. Die Drehung stieg beim Umkrystallisieren; der höchste beobachtete Wert war $[\alpha]_D^{15}$ = +199,7° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Das Dichlorid liefert beim Erwärmen mit Eg. und Ag-Acetat auf 100° *Tetraacetylglucose-2-chlorhydrin*, $C_6H_7O_5(C_2H_5O)_3Cl$. Monoklin-sphenoidische Krystalle aus CH_3OH (Steinmetz), F. 110–111°. Schmeckt bitter. Reduziert w. FEHLINGSche Lsg. Ll. in Bzl., Aceton, Essigester u. CCl_4 , wird aus diesen Lsgg. durch PAe. wieder abgeschieden; in Ä., CH_3OH und A. in der Kälte mäßig, in der Wärme leichter l. Swl. in h. W. $[\alpha]_D^{19}$ = +51,1° in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. — Bei der Behandlung des Triacetylglucaldibromids mit trockenem CH_3OH in Ggw. von Ag_2CO_3 entstehen durch Austausch des einen Broms gegen Methoxyl zwei stereoisomere, einstweilen als I. u. II. unterschiedene *Triacetylmethylglucosid-2-bromhydrine*, $C_{11}H_{20}O_8Br$. I. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle aus Aceton, F. 139° (korr.). Ll. in Chlf. und w. A., l. in k. A., wl. in h. W., swl. in k. Ä. und PAe. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. Lösung in Acetylentetrachlorid = +50,2°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. II. Monoklin-sphenoidische Prismen aus Aceton und PAe. F. 115–116°. Schmeckt bitter. Ll. in CH_3OH , A. u. Aceton, wl. in PAe. $[\alpha]_D^{18}$

= $-92,0^{\circ}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach vorheriger Behandlung mit alkoh. KOH. — Beide Acetate werden durch methylalkoh. NH_3 zu den freien Glucosiden (IV. u. V.) verseift. — *Methylglucosid-2-bromhydrin* I., $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Br}$. Krystalle aus h. Essigester, F. $181-182^{\circ}$ (korr.) unter geringer Zers. Ll. in W. u. w. A., zwl. in k. A., swl. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. $[\alpha]_D^{14}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = $+0,59^{\circ}$ bzw. $0,87^{\circ}$. Reagiert auf Lackmus fast neutral. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Spaltet sein Brom beim Kochen mit Silbernitrat oder -acetat nicht ab, Alkali wirkt rasch bromentziehend. Wird von konz. HCl bei 100° kaum angegriffen. — *Methylglucosid-2-bromhydrin* II. Krystalle aus Essigester. Schm. bei ziemlich raschem Erhitzen unter Gasentw. u. schwacher Bräunung bei $182-183^{\circ}$ (korr.). Schmeckt schwach bitter. Ll. in W., l. in ca. 10 Tln. A., swl. in Aceton, Chlf., Bzl., CCl_4 , PAe. $[\alpha]_D^{10}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = $-63,8^{\circ}$. Wird durch n. HCl bei 100° ziemlich rasch gespalten. FEHLINGSche Lsg. wird nach kurzem Kochen stark reduziert. Wird von starkem NH_3 nicht angegriffen. Beide Glucoside werden von den gewöhnlichen glucosidspaltenden Fermenten nicht angegriffen u. liefern bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach alkal. Lsg. *2-Desoxymethylglucosid* (VI.). Krystalle aus Aceton, F. $122-123^{\circ}$ (korr.). Sil. in W. u. A., wl. in Essigester, swl. in Chlf. und PAe. $[\alpha]_D^{17}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = $-48,22^{\circ}$. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird aber durch kurzes Erwärmen mit 0,1 n. HCl gespalten; die hierbei wahrscheinlich entstehende *2-Desoxyglucose* reduziert FEHLINGSche Lsg. kräftig. Da das Glucosid von Hefenextrakt und von Emulsin nicht angegriffen wird, während α - u. β -Methylglucosid (VII.) und β -Methyl-d-isorhamnosid (VIII.) durch Emulsin spaltbar sind, spielt offenbar das Hydroxyl am C-Atom 2 bei der enzymatischen Spaltung des entsprechenden Methylglucosids eine wesentliche Rolle, falls das *2-Desoxymethylglucosid* nicht etwa eine andere Struktur, ähnlich wie γ -Methylglucosid, besitzen sollte. Denn nach neueren Verss. ist mit der B. von leicht spaltbaren Glucosiden nach Art des γ -Methylglucosids viel häufiger zu rechnen, als man bisher annahm. — *Triacetyl-2-desoxymethylglucosid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle. Erweicht bei 91° , schm. bei $96-97^{\circ}$. Ll. in Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., w. CH_3OH und w. A., zll. in k. CH_3OH , A. und w. PAe. $[\alpha]_D^{10}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylen-tetrachlorid = $-30,31^{\circ}$. — *Triacetylmethylglucosid-2-chlorhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2)\text{Cl}$. Durch Kochen von rohem Triacetylglucaldichlorid mit CH_3OH und Ag_2CO_3 . Prismen aus Aceton + PAe., F. $150-151^{\circ}$ (korr.). Ll. in Chlf. u. w. Bzl., l. in w. A., wl. in W. u. Ä., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid = $+40,0^{\circ}$. Reagiert auf Lackmus neutral. Liefert mit methylalkoh. NH_3 *Methylglucosid-2-chlorhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{O}\cdot\text{CH}_2)\text{Cl}$. Nadeln aus h. Essigester. Erweicht gegen 150° , schm. bei 164° . Ll. in W. und wasserhaltigem Aceton, zwl. in k. A. und in Aceton, l. in 15 Tln. h. Essigester, swl. in Ä., Chlf., Bzl. u. CCl_4 . Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach vorherigem Kochen mit konz. HCl. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = $-12,05^{\circ}$. — Beim Erhitzen von Methylglucosid-2-chlorhydrin oder -bromhydrin I. mit konz. wss. NH_3 auf 100° entstehen die Salze des *Methyl-epi-glucosamins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{O}\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{NH}_2$, die von den entsprechenden Abkömmlingen des Glucosamins aus Chitin ganz verschieden sind. Sie liefern mit Ag_2CO_3 die freie Base als Sirup. Ll. in W. und A., wl. in Essigester, swl. in Chlf., Bzl. und PAe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung. Färbt sich mit 33%ig. KOH erst bei längerem Kochen gelb. FEHLINGSche Lösung wird nach dem Abrauchen mit konz. HCl schwach reduziert. Gibt mit Eg. eine in W. und A. l. krystallinische Verbindung. Hydrobromid. Nadeln aus A. Schm. bei raschem Erhitzen gegen 215° unter Zers. Sil. in W., zwl. in CH_3OH und A., swl. in den übrigen organ. Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{23}$ in ca. 10%ig. wss. Lsg. = $-123,8^{\circ}$. Hydrochlorid. Krystalle aus A. Zers.

sich bei 210—211°. Noch schwerer l. als das Hydrobromid. $[\alpha]_D^{21}$ in ca. 10%/ig. wss. Lsg. = $-146,5^\circ$. Wird durch Emulsin und Hefenauszug auch beim Optimum der H-Ionenkonz. nicht gespalten. — *Tetraacetylverb.*, $C_8H_7O_4(C_2H_5O)_2(NH \cdot CO \cdot CH_2)O \cdot CH_3$. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle aus Aceton oder Chlf. F. 188°. Dest. unzers. Zu 8% l. in k. W. L. in CH_3OH , A., Essigester, Isoamylacetat, Aceton und Chlf., l. in Bzl., wl. in A. und PAo. $[\alpha]_D^{18}$ in ca. 10%/ig. Lsg. in Chlf. = $-119,2^\circ$. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Gibt mit wss. $AgNO_3$ keinen Ndd. und mit HCl in Bzl. nur eine schwache Trübung. Anscheinend verschieden von dem Tetraacetylmethylglucosamin von HAMLIN (Amer. Chem. Journ. 33. 766; C. 1911. II. 443). Durch den Namen Methylepiglucosamin soll nicht für eine Epimerie im Sinne von VOTOČEK entschieden sein. Die erste Wrkg. des NH_3 auf das Methylglucosid-2-bromhydrin könnte in einer Abspaltung von HBr unter B. einer Äthylenoxydrücke bestehen. Bei der nachfolgenden Öffnung des Ringes kann dann die Aminogruppe auch in 3-Stellung eintreten. — *Diacetylglucal-6-bromhydrin*, $Br \cdot CH_2 \cdot$

$CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot O(?)$. Aus Acetodibromglucose (E. FISCHER und ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 833; C. 1902. I. 758) durch Zn-Staub u. Eg. Nadeln aus A. F. 44—45°. Sll. in Ä., l. in ca. 150 Tln. h. W. $[\alpha]_D^{16}$ in ca. 10%/ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid = $-43,03^\circ$. Addiert in Chlf. Brom. Reduziert nach alkal. Verseifung FEHLINGSche Lsg. stark und gibt mit einem Fichtenspan Grünfärbung. Mit fuchsinschwefliger Säure tritt auch nach längerer Zeit keine Färbung ein. Zers. sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Essigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 509—47. 17/4. 1920. [3/11. 1919.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

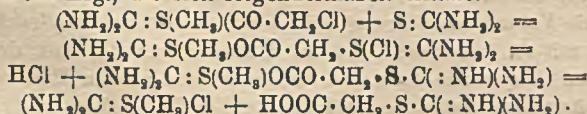
Emile Bourquelot, *Biochemische Synthese der Disaccharide: Glucobiosen, Galaktobiosen*. Die Arbeit ist im wesentlichen eine Zusammenstellung von Unters., über die schon früher referiert worden ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 732. 163. 60. 164. 443. 521. 165. 728. 168. 253. 1016; Journ. Pharm. et Chim. [7] 19. 329. 21. 129; C. 1913. II. 2034. 1916. II. 561. 1917. II. 154. 1918. I. 831. 1919. I. 923. III. 427. 601. 1920. I. 497). Die Analogien zwischen Glucose u. Galaktose, die bisher für das Verhalten gegen Emulsin in wss. und alkoh. Lsg. und gegen wss. Unterhefenextrakt in alkoh. Lsg. nachgewiesen worden waren, erstrecken sich auch auf das Verhalten gegen Unterhefenextrakt in konz. wss. Lsg. Bei 9 monatigem Stehen einer Lsg. von 400 g Galaktose in 1000 ccm W. mit Hefenextrakt trat eine Steigerung der Rechtsdrehung ein. Die entstandenen Prodd. konnten nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden. Die B. eines in der Wärme l. Phenylsazons und die erhebliche Steigerung des Reduktionsvermögens durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 lassen auf das Vorliegen von Galaktobiosen schließen. (Ann. de Chimie [9] 13. 5—44. Jan.-Febr.) RICHTER.

Lilanandra Gupta, *Die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Metallsalze*. Vf. hat eine konz. Lsg. von Quecksilbercyanid zu einer überschüssigen Lsg. des betreffenden anderen Salzes gebracht, auf dem Wasserbad (bei dem Al-Salz im Vakuum) langsam verdunstet u. die entstehenden Ndd. untersucht. Es entstanden die folgenden Salze: *Verbindung* $CuCN, 2 Hg(CN)_2, 4 H_2O$. Aus $CuCl_2$; hellvioletter, sandiger Ndd., der aus mkr. Würfeln besteht, unl. in W. Unter Zers. l. in verd. H_2SO_4 . — *Verb.* $Co(CN)_2, Hg(CN)_2, 5 H_2O$. Aus $CoCl_2$, wl. in W. Unter Zers. l. in verd. H_2SO_4 . — *Nickelcyanid*, $Ni(CN)_2, 3 H_2O$. Aus $NiCl_2$. Feinkörniger Ndd., unl. in W. u. verd. Säuren. Wird von konz. H_2SO_4 zers. — *Verb.* $AgCN, Hg(CN)_2, 4 H_2O$. Aus $AgNO_3$. Milchweiße Nadeln. Zers. sich mit W. langsam, l. in verd. H_2SO_4 . — Mit Chromtrichlorid u. Vanadiumtrichlorid wurden nur die betreffenden Oxyde erhalten. — *Verb.* $MnCl_2, Hg(CN)_2, 2 H_2O$. Rötlichweiße Schuppen, wl. in W. Mkr., prismatische Krystalle. Zerfällt nach der Leitfähigkeitsbest. und nach

dem kryoskopischen Verhalten in wss. Lsg. in Mn^{++} , Cl' u. $Hg(CN)_2$. — Verbindung $4AlCl_3, HgCl_2, 28H_2O$. Krystalle. Die wss. Lsg. reagiert sauer. Aus dem kryoskopischen Verhalten läßt sich das Mol.-Gew. nicht bestimmen. (Journ. Chem. Soc. London 117. 67—73. Jan. 1920. [6/6. 1919.] Calcutta, College of Science.) POSNER.

Otto Hänel, *Über die Stärke der bei höherem Druck hergestellten wässerigen Kohlensäure*. Die bisherigen Angaben über Konz. der unter höherem Druck gesättigten CO_2 -Lsgg. und deren elektrolytische Leitfähigkeit, wonach diese die Eigenschaften nur sehr schwacher Säuren haben und erheblich weniger dissoziiert sind als Essigsäure, stehen im Widerspruch zu ihrer Fähigkeit, Metalle unter H-Entw. aufzulösen und die ihnen von verschiedenen Forschern zugeschriebenen zersetzenden Wrkgg. auf Feldspäte und Gesteine auszuüben. Vf. hat daher diese Angaben nachgeprüft und gefunden: 1. daß der Sättigungskoeffizient langsamer zunimmt, als der Druck (vgl. WROBLEWSKI, Ann. de Chimie 18. 200), daß also das HENRYsche Gesetz für W. und CO_2 keine Gültigkeit hat. 2. Daß die Kohlensäure eine um mehr als 1000 mal größere Dissoziationskonstante besitzt, als man bisher annahm, da nur 0,56% der CO_2 -Menge in einer 0,038%ig. CO_2 -Lsg. als hydratisierte Kohlensäure vorliegt, die übrigen 99,44% als freies Anhydrid gel. sind (vgl. THIEL u. STROHECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 945; C. 1914. I. 1642). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 25—32. Jan. [26/7. 1919.] Berlin-Lichterfelde.) BISTER.

John Taylor, *Die Chloracetate der S-Alkylthiocarbamide*. Die vorliegende Unters. der Chloracetate von S-Alkylthioharnstoffen bestätigt die früher (Journ. Chem. Soc. London 111. 650; C. 1918. I. 616) ausgesprochene Ansicht, daß derartige Salze keine Ammonium-, sondern Sulfoniumsalze sind. Wäre das Methylchloracetat ein Ammoniumsalz, so müßte es nach den Erfahrungen über das Verb. halogensubstituierter Alkyl- und Arylthioharnstoffe eine ringförmige Verb. mit stark ionisiertem Cl bilden, was nicht der Fall ist. Außerdem liefert das Thiocarbamidmethylchloracetat dasselbe Pikrat, das auch aus dem Methylnitrat entsteht. Das Methylchloracetat hat also die Formel $(NH_2)_2C : S(CH_3)(COCH_2Cl)$. Daß das Cl des Chloracetatrestes bei günstiger Gelegenheit mit Schwefel reagiert, zeigt die B. von *Isouthiohydantoin säure* beim Erhitzen von Thiocarbamidmethylchloracetat mit Thiocarbamid in alkoh. Lsg., die sich folgendermaßen erklärt:



Wenn Thiocarbamidbenzylchloracetat mit Thiocarbamid vereinigt wird, findet die letzte Spaltung nicht statt, und man erhält den Benzyl- ψ -thioharnstoffester der *Isouthiohydantoin säure*. Thiocarbamid und Chloressigsäuremethylester vereinigen sich auch bei langem Stehen in Acetonlsg. Das Additionsprod. ist isomer mit und verschieden von dem vorher erwähnten Methylchloracetat, das aus dem Methylnitrat oder Benzylchlorid des Thioharnstoffs mit chloressigsaurem Natrium in wss. Lsg. entsteht. Seinem Verhalten nach ist das Additionsprod. vermutlich das *Hydrochlorid des Isouthiohydantoin säuremethylesters*, $(NH_2)_2C : S(Cl)(CH_2 \cdot CO_2CH_3)$. Äthylchloracetat reagiert ähnlich. Die Di- und Trichloracetate der S-Alkylthiocarbamide ähneln im allgemeinen den Monochloracetaten, reagieren aber nicht mit Thiocarbamid.

Experimentelles. *Thiocarbamidmethylmonochloracetat*, $C_4H_9O_2N_2ClS$. Aus Thiocarbamidmethylnitrat und chloressigsaurem Na in konz. wss. Lsg. Prismen aus A. Zers. sich gegen 157° . Die wss. Lsg. ist neutral und liefert dasselbe Pikrat wie die anderen Salze des S-Methylthiocarbamids. — *Thiocarbamidbenzylmonochloracetat*, $C_9H_{11}O_2N_2ClS$. Aus Thiocarbamidbenzylchlorid und Natriummonochloracetat in konz. wss. Lsg. Zers. sich bei 157° , ll. in W. und A., wl. in Natriummonochlor-

acetatlg. Thiocarbamidmethylmonochloracetat liefert mit Thiocarbamid in h. A. *Isothiohydantoin*säure, Thiocarbamidbenzylmonochloracetat liefert in gleicher Weise den *Benzyl-ψ-thioharnstoff* der *Isothiohydantoin*säure, $C_{11}H_{16}O_2N_4S_2$. Zers. sich bei 190°. Gibt die Rkk. auf ψ -Thioharnstoff und Thiolessigsäure. — *Hydrochlorid des Isothiohydantoin*säuremethylesters, $C_6H_9O_2N_3ClS$. Aus Thiocarbamid und Monochloressigsäuremethylester bei zweitägigem Stehen in Acetonlg. Farblose Krystalle. Zers. sich bei 200°, ll. in W., die Lsg. reagiert stark sauer. Das Pikrat zers. sich bei 175°. Liefert mit sd. A. das Hydrochlorid der *Isothiohydantoin*säure, mit weniger als 1 Äqu. NaOH in wss. Lsg. *Isothiohydantoin*. — *Hydrochlorid des Isothiohydantoin*säureäthylesters, $C_8H_{11}O_2N_3ClS$, entsteht analog mit Monochloressigsäureäthylester. Sechsseitige Pyramiden, l. in W.; reagiert sauer. F. 107°. Zers. sich gegen 120°. — *Thiocarbamidmethyl*dichloracetat, $C_4H_8O_2N_2Cl_2S$. Aus Thiocarbamidmethylnitrat und Natriumdichloracetat in konz. wss. Lsg. Weiße Krystalle aus A. Zers. sich bei 165°. — *Thiocarbamidmethyl*trichloracetat, $C_4H_8O_2N_2Cl_3S$. Analog mit Natriumtrichloracetat. Blättchen. Zers. sich bei 187°. — *Thiocarbamidbenzyl*dichloracetat, $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl_2S$. Entsteht analog. Zers. sich bei 153°. — *Thiocarbamidbenzyl*trichloracetat, $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl_3S$. Analog dargestellt. Blättchen. Zers. sich bei 150°. Entsteht auch aus *Benzyl-ψ-thioharnstoff* und Trichloressigsäure beim Erhitzen. (Journ. Chem. Soc. London 117. 4—11. Jan. 1920. [1/12. 1919.] Cork. Univ. College.)

POSNER.

Irene D. Götz, *Über die beim Verdünnen konzentrierter Lösungen, bezw. beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumänderungen*. Da das Volumen einer Fl. von ihrem Binnendrucke abhängt, so wird versucht, die beim Mischen von Fl. eintretenden Volumänderungen auf die Änderung der Binnendrucke zurückzuführen. Dazu wurde die *Wärmeausdehnung des Äthylenchlorids* und des *Benzols* bestimmt und gefunden, daß sie zwischen 0 und 40° dieselbe wie die des Äthyläthers unter einem äußeren Drucke von 420, bezw. 350 Atm. ist. Die Wärmeausdehnungen der Gemische von Ä.-Äthylenchlorid und Ä.-Benzol sind dieselben wie diejenigen von Ä. unter bestimmten äußeren Drucken. Diese Drücke waren beim Äthylenchlorid bis zu 49,875 Gewichts-% Äthylenchlorid, beim Bzl. bis zu 100% Bzl. der Konz. dieser Stoffe proportional. Mit Anwendung des TAMMANNschen Gesetzes der konz. Lsgg. wurde die Volumverminderung beim Verdünnen einer Äthylenchloridreicheren Äthylätherlg. mit Ä. berechnet und in Übereinstimmung mit den gefundenen Werten erhalten. Es wurde dann die Volumänderung beim Mischen von Ä. mit Bzl. unter der Annahme berechnet, daß die beiden Fl. sich nur durch ihre Binnendrucke voneinander und von ihren Mischungen unterscheiden, während die Volumänderung nur vom Gesamtdruck abhängig ist, dem eine Fl. ausgesetzt ist, wobei der Gesamtdruck sich aus äußerem und Binnendruck zusammensetzt. Die berechneten Werte stimmten mit den gefundenen meistens überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 181—209. 27/2. 1920. [18/11. 1918.] Physiolog. Inst. d. Univ. Budapest.) J. MEYER.

T. W. Richards, Emmett K. Carver und Walter C. Schumb, *Die Wirkung von Druck, gelöster Luft und Wasser auf den Schmelzpunkt von Benzol*. Benzol unter Atmosphärendruck mit Luft gesättigt, schmilzt 0,003° unter dem wahren F. Derart gesättigtes Bzl. ändert durch Druckwrkgg. den Gefrierpunkt nur wenig. Übersättigung scheint keinen bemerkbaren Einfluß auszuüben. Druck in Abwesenheit von gelöster Luft ändert den Gefrierpunkt um 0,029° pro Atmosphäre. Sättigung mit W. erniedrigt den Gefrierpunkt um 0,095°. Der wahre Gefrierpunkt des mit Luft gesättigten Bzl. liegt wahrscheinlich bei 5,493°, und der wahre F. bei 5,496°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2019—28. Dez. [16/10.] 1919. Cambridge [Mass.] HARVARD Univ. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.)

STEINERST.

Herbert Swann, *Eine neue Modifikation des 3,4-Dinitrodimethylanilins*. Bei der Nitrierung von m-Nitrodimethylanilin mit HNO_3 (D. 1,2) entsteht neben der

3,6-Dinitroverb. (F. 112°) *3,4-Dinitrodimethylanilin* vom F. 176°. Wenn man jedoch *m*-Nitrodimethylanilin in H_2SO_4 von bestimmter Stärke mit der berechneten Menge HNO_3 nitriert, entsteht neben der 3,6-Dinitroverb. eine neue (β -)Modifikation des 3,4-Dinitrodimethylanilins vom F. 154°. Dieselbe kann auf verschiedene Weise in die altbekannte (α -)Modifikation überführt werden, während die umgekehrte Umwandlung bisher nicht gelungen ist. Bei weiterer Nitrierung liefert die β -Modifikation hauptsächlich dasselbe *2,4,5-Trinitrodimethylanilin*, das auch unter gleichen Bedingungen aus der 2,5- und aus der α -3,4-Dinitroverb. entsteht. Bei Einw. von stärkerer HNO_3 auf die drei Dinitroverb. findet neben der Nitrierung Oxydation statt, u. es entsteht Trinitromonomethylanilin. In ähnlicher Weise kann man durch Nitrierung von Dimethylanilin 2,4-Dinitromonomethylanilin erhalten.

Experimentelles. *m*-Nitrodimethylanilin. Aus Dimethylanilin (250 ccm) in H_2SO_4 (475 ccm) in Kältemischung durch allmählichen Zusatz eines gekühlten Gemisches von 100 ccm HNO_3 (D. 1,5) und 475 ccm H_2SO_4 bei 0–4°. Durch Verdünnen mit ca. 20 l W. wird *p*-Nitrodimethylanilin ausgefällt, und das Filtrat mit Soda neutralisiert. Krystalle aus A., F. 66°. — β -3,4-Dinitrodimethylanilin, $C_6H_3O_4N_2$. Aus 50 g *m*-Nitrodimethylanilin in 500 ccm 60%ig. H_2SO_4 u. 50 ccm 30%ig. HNO_3 bei 20°. Durch Zusatz von 250 ccm W. wird dann die 3,4-Dinitroverb. abgetrennt, während das Filtrat die 2,5-Dinitroverb. enthält. Orangefarbige Krystalle aus A. oder Bzl., F. 154°. Geht durch Lösen in 6 Tln. H_2SO_4 und allmähliches Verd. mit k. W. über in α -3,4-Dinitrodimethylanilin. Entsteht auch aus *m*-Nitrodimethylanilin mit 10 Tln. 20%ig. HNO_3 . Krystalle aus Aceton, F. 176°. — *2,4,5-Trinitromonomethylanilin*, $C_7H_5O_6N_3$. Aus 20 g 2,5- (oder 3,4-)Dinitrodimethylanilin in 80 ccm HNO_3 (D. 1,40) durch Erwärmen auf 30° und schnelle Zugabe von 40 ccm HNO_3 (D. 1,50). Wenn sich nitrose Gase entwickeln, wird schnell gekühlt u. nach Beendigung der Oxydation auf Eis gegossen. Der Nd. wird zur Zerstörung von Nitramin einige Stdn. mit W. erhitzt. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 199°. Liefert bei weiterer Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,50) 2,4,5,6-Tetranitrophenylmethylnitramin und mit sd. methylalkoh. KOH 4,6-Dinitromethyl-*m*-anisidin. (Journ. Chem. Soc. London 117. 1–4. Jan. 1920. [22/10. 1919.] Manchester, College of Technology.) POSNER.

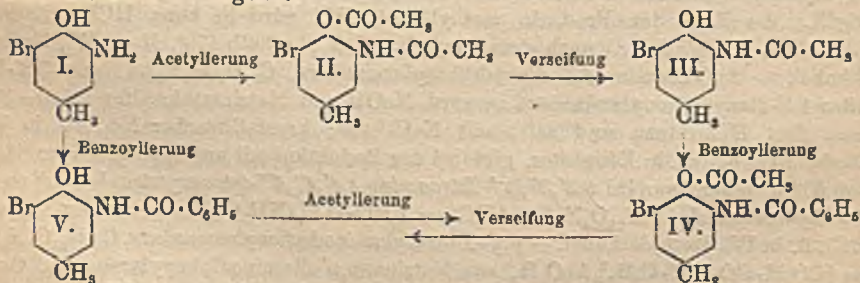
Robert George Faragher, *Substituierte Phenylarsinsäuren und ihre Reduktionsprodukte und die Bestimmung des Arsens in solchen Verbindungen*. *p,p'*-Dioxydiphenylarsinsäure, $C_{12}H_{11}O_4As = (HO \cdot C_6H_4)_2AsO_2H$ (BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2371; C. 1908. II. 782), aus *p,p'*-Diaminodiphenylarsinsäure in verd. H_2SO_4 und $NaNO_3$ und Erhitzen des Prod. nach Zusatz von Eg., Tafeln aus 50%ig. Eg., F. 259° (korr.) unter Zers., wl. in Aceton, Chlf., ll. in A., gibt beim Nitrieren in H_2SO_4 mit HNO_3 bei –5 bis –3° *3,3'*-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure, $C_{12}H_9O_6N_2As = [HO \cdot C_6H_3(NO_2)]_2AsO_2H$, Prismen aus 50%ig. Eg., F. 230° (korr.) unter Zers., fast unl. in sd. W., zll. in Eg. — *3,3'*-Diamino-4,4'-dioxydiphenylarsenochlorididihydrochlorid, $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl_2As \cdot 2HCl = [HO \cdot C_6H_3(NH_2Cl)]_2AsCl$, aus *3,3'*-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure in verd. NaOH und Natriumthiosulfat bei 60° in Ggw. von $MgCl_2$; die Lsg. des Prod. in methylalkoh. HCl wird in konz. HCl gegossen; Blättchen, F. 215° (korr.) nach dem Dunkelwerden oberhalb 170°, ll. in W., Methylalkohol. — *3,3'*-Diamino-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure, $C_{12}H_{11}O_4N_2As$, aus *3,3'*-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure in verd. NaOH und Natriumthiosulfat bei 0–30°; man fügt HCl hinzu und salzt mit NaCl aus; krystallinischer Nd., zll. in W., Methylalkohol, wl. in Essigester, gibt bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei 60° u. einer Spur HJ *3,3',3'',3'''-Tetraamino-4,4',4'',4'''-tetraoxytetraphenyldiarsintetrahydrochlorid*, $C_8H_2O_4N_4As_2 \cdot 4HCl = \{[HO \cdot C_6H_3(NH_2Cl)]As\}_2$, weißer Nd. aus HCl, ll. in W., Methylalkohol. — *p,p'*-Dioxyalaminodiphenylarsinsäure, $C_{16}H_{13}O_6N_2As = [CO_2H \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4]_2AsO_2H$, aus Natrium-*p,p'*-diaminodiphenylarsinat u. Oxalsäure bei 140–160°, Nadeln mit 4 H_2O aus 50%ig. Eg., wl. in sd. W., A., unl. in

Bzl., Ä., Essigester, l. in Eg.; gibt beim Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 u. darauf folgendem Hydrolysieren *3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylarsinsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4\text{As} = [\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{AsO}_3\text{H}$, gelbes Krystallpulver, swl. in W. und den gewöhnlichen organischen Fll., die beim Erwärmen mit wss. KOH *3,3'-Dinitro-4,4'-dioxydiphenylarsinsäure* liefert.

6-Oxalylamino-m-tolylarsinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NAs}$, aus Natrium-6-amino-m-tolylarsinat und Oxalsäure bei $140-160^\circ$, Prismen aus 50% ig. Eg., wl. in k. A., Essigester, l. in h. W.; gibt beim Nitrieren mit HNO_3 und H_2SO_4 unterhalb 15° und Kochen der Lsg. mit W. *5-Nitro-6-amino-m-tolylarsinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, gelbe, wasserfreie Nadeln aus W., die sich in orange Nadeln mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ umwandeln; gibt beim Erhitzen mit 40% ig. wss. KOH *5-Nitro-6-oxy-m-tolylarsinsäure*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ (BENDA, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3445; C. 1912. I. 223), gelbe Nadeln aus W. oder Prismen aus 50% ig. Eg., explodiert bei 310° ; *Acetylderivat*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NAs}$, mittels Acetanhydrid und Pyridin dargestellt, farblose Warzen aus W., zll. in A., wl. in Essigester. — *4,4'-Dioxy-5,5'-diamino-3,3'-dimethylarsenobenzoldihydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{HCl} = [\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{NH}_2\text{Cl})\text{As}]_2$, aus *5-Nitro-6-oxy-m-tolylarsinsäure* u. Natriumthiosulfat, gelbliches Krystallpulver, ll. in W., Methylalkohol, wl. in A., unl. in Ä. — *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure*, aus *3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure* in n. NaOH und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei -2 bis 25° . — *1,2-Dihydrobenzoxazolone-4-ursinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NAs}$ (nebenst. Formel), aus *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* in 5% ig. NaOH und COCl_2 in Toluol, farblose Nadeln aus W., zers. sich oberhalb 250° , wl. in W., gibt bei der Reduktion in NaOH mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 60° in Ggw. von MgCl_2 *1,2,1',2'-Tetrahydro-4-arsenobenzodioxazolone*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{As}_2$, gelber, körniger Nd., unl. in W., organischen Fll., Na_2CO_3 , ll. in wss. NaOH .

Zur Best. des Arsens in substituierten Phenylarsinsäuren (LEHMANN, Apoth.-Ztg. 27. 545; C. 1912. II. 750) mischt man 0,2 g Substanz in einem 250 ccm-Gefäß mit 1 g KMnO_4 , gibt 5 ccm 50% ig. H_2SO_4 und weiter 10 ccm konz. H_2SO_4 , nach einiger Zeit 10 ccm W. hinzu, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt etwas überschüssiges H_2O , und 30 ccm W. zu, kocht wieder 10 Min., tropft verd. KMnO_4 bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu, entfärbt mit Oxalsäure, kühlt ab, gibt 2,5 g KJ hinzu u. titriert nach 1 Stde. mit Thiosulfat. (Journ. Chem. Soc. London 115. 982–92. Sept. [26/6.] 1919. London E. C 1, WELLCOME Chem. Research Labb.) FRANZ.

L. Chas. Raiford, *Molekulare Umlagerungen bei der Acylierung gewisser Aminophenole*. Ausgehend vom *2-Amino-4-methyl-6-bromphenol* (I.) resultiert durch Acetylierung das Diacetylprodukt (II.), aus welchem durch Verseifung das Monoacetylderivat (III.) gebildet wird, welches beim Benzoylieren das Produkt (IV.) ergibt, infolge eingetretener Umlagerung. Durch Verseifung resultiert die Verb. (V.), identisch mit der durch direkte Benzoylierung aus (I.) erhaltenen Verb. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



2-Amino-4-methyl-6-bromphenol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{ONBr} = \text{I}$. B. durch Reduktion der Nitro-

verb. nach RAIFORD (Amer. Chem. Journ. 46. 419; C. 1912. I. 230). Aus dem Hydrochlorid mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ erhalten. Aus A. F. 92–93°. — *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenylacetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NBr}$ = II. Durch Acetylieren erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Ausfällen einer gesättigten Chlf.-Lsg. bei Siedetemp. mit Lg. (Kp. 80–90°). Farblose Krystalle vom F. 169°. — *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ = III. 2,86 g der Diacetylverb. werden mit 1 g NaOH in 75 ccm W. kalt hydrolysiert. Aus W. farblose Nadeln vom F. 129°. — *2-Benzoylamino-4-methyl-6-bromphenylacetat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$ = IV. B. durch Benzoylieren der Na-Verb. Aus A. kurze Prismen, F. 172°. — Durch Hydrolyse mit kalter, ca. 1%,ig. NaOH resultiert *2-Benzoylamino-4-methyl-6-bromphenol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}$ = V. Aus 70%,ig. A. rehfarbene Nadeln vom F. 185°. — *2-Acetylamino-4,6-dibromphenylacetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_2$ = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\text{Br}_2$. B. durch Acetylieren des Dibromaminophenols. Aus Chlf. farblose Nadeln vom F. 199°; l. in A., Chlf. und Bzl. — *2-Acetylamino-4,6-dibromphenol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2$ = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\text{Br}_2$. Durch Hydrolyse der Diacetylverb. mit sehr verd. NaOH. Aus 75%,ig. A. Nadeln, F. 174–175° (unter Zers.). In Alkalien l. HOLZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 36. 69) gibt den F. zu 186° an. — *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenylacetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr}_2$. B. durch Benzoylieren der vorst. Verb. Aus A. kurze, seidige Nadeln, die in sternartigen Gebilden angeordnet sind vom F. 195–196°. Swl. in Lg. und Ä., l. in Chlf. und A. — Bei der Hydrolyse resultiert: *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NBr}_2$. Aus A. Nadeln vom F. 198°. — *2-Benzoylamino-phenylacetat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. B. durch Benzoylieren von 2-Acetylamino-phenol. Aus A., Bzl. oder Lg. rötliche Nadeln, F. 135° (langsam erhitzt) oder 138° (schnell erhitzt). Unl. in W. Mit NaOH tritt Hydrolyse zu 2-Benzoyl-o-aminophenol vom F. 167° ein. Identisch mit der von RANSOM (Amer. Chem. Journ. 23. 17; C. 1900. I. 414) beschriebenen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2068–80. Dez. [19/9.] 1919. Iowa City, The State Univ. of Iowa.) STEINH.

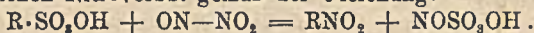
Basik Lal Datta und Haraparbuty Kumar Mitter, Über Halogenisierung. Teil XIX. *Über den Ersatz der Sulfosäuregruppe durch Chlor und die Herstellung organischer Chlorderivate.* (Teil XVIII, vgl. DATTA u. CHATTERJEE, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 292; C. 1919. III. 518.) Leitet man Cl in eine wss. Lsg. einer Sulfosäure, so wird die Sulfosäuregruppe unter B. des entsprechenden Chlorids abgespalten. *Tetrachlorketodihydrobenzol* (I. oder II.). Man leitet in die verd. wss. Lsg. der Sulfosäure, erhalten aus Anisol, und konz. H_2SO_4 , Cl bis kein Öl mehr gebildet wird. Aus Eg. gefärbte prismatische Nadeln vom F. 122°. Leitet man sehr lange Chlor ein, so wird nebenbei noch *Tetrachlorchinon* gebildet. — Aus *Phenolsulfosäure* entstehen mit Cl die gleichen Prodd., Tetrachlorchinon bildet in diesem Falle das Hauptprod. Wahrscheinlich wird bei der Rk. die Sulfosäure zunächst unter B. von Phenol hydrolysiert, es wird dann Trichlorphenol u. daraus die beiden Tetrachlorderivate gebildet. — *2,4,6-Trichlorphenol* resultiert aus Phenolsulfosäure, sowie aus Phenol. Aus Eg. weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 67–68°. Die Monosulfosäure ergibt die besten Ausbeuten, die Trisulfosäure die niedrigsten. — *5-Chlor-o-kresol*. Weiße Krystalle vom F. 47°. — *2,6-Dichlor-*

I. $\text{CCl}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CCl} \\ \text{CH} : \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ II. $\text{CCl} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CCl} \\ \text{CH} : \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ III. $\text{CH}_3\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{CCl}_2 - \text{CO} \\ \text{CCl} - \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CCl}_2$
m-Kresol. Weiße Krystalle aus Eg. F. 45°. — *2,3,6* (oder *3,5,6*)-*Trichlor-p-Kresol*, $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{Cl}_3$. B. aus p-Kresol-3-sulfosäure. Aus Eg., F. 85–86°. — *3,5-Dichlor-p-kresol*, weiße Krystalle vom F. 39° (aus h. A.). Aus p-Kresol-3,5 disulfosäure. — *2,5,6-Trichlorthymol*. Aus h. A. hellbraune Krystalle, F. 61°. — *Trichlorcarvacrol*. Aus Carvacrol-5-sulfosäure. — *Pentachlororcinol* (*3,5-Diketomethylpentachlor-R-hexan*) (III.). B. aus der Orcinoldisulfosäure. Weiße Krystalle vom F. 120,5° (aus Eg.). — *4,6-Dichlor-o-nitrophenol*. Aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 122–123°. —

2,6-Dichlor-p-nitrophenol hellbraune Krystalle vom F. 125° (aus Eg.). — *4,6-Dichlor-o-nitranilin*. Braune Krystalle vom F. 100° aus h. verd. Eg. Ll. in Eg. — *2,6-Dichlor-p-nitranilin*. Aus Eg. gelbe Krystalle vom F. 189°. — *m-Nitranilinsulfosäure* ergibt beim Chlorieren eine schwarze, nach Chlorochinon riechende M., die nicht gereinigt werden konnte. — *3,5-Dichlorsalicylsäure*. Weiße Krystalle vom F. 215° (aus Eg.). — *2,4,6-Trichlor-m-oxybenzoesäure*, weiße Krystalle vom F. 104—105° (aus verd. Eg.) als Nebenprod. entsteht *Tetrachlorchinon*. — *3,5-Dichlor-p-oxybenzoesäure*. Aus Eg. F. 255—256° (unter Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2028—38. Dez. [14/4.] 1919. Calcutta, Univ. College.)

STEINHORST.

Rasik Lal Datta und Phuldeo Sahaya Varma, *Der Ersatz der Sulfosäuregruppen durch Nitrogruppen mittels nitroser Gase*. Durch Einw. nitroser Gase auf Sulfosäuren entstehen Nitroverb. gemäß der Gleichung:



o-Kresol-3-sulfosäure und *o-Kresol-4-sulfosäure* ergaben *3,4-Dinitro-o-kresol* vom F. 89,5° (aus absol. A.). — *3,5-Dinitro-o-kresol* resultiert aus *o-Kresol-3,5-disulfosäure* aus A., F. 85°. Die wss. Lsg. der Sulfosäure, durch W.-Dampfdest. von freiem Kresol befreit, wird mit nitrosen Gasen gesättigt und bis zur B. von Krystallen auf dem W.-Bade eingeengt. — *2,4,6-Trinitro-m-kresol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_3OH$. B. aus *m-Kresol-6-sulfosäure* und *m-Kresol-2,6-disulfosäure*. Aus A. F. 109—110°. Ausbeute 50%. — *3,5-Dinitro-p-kresol*. B. aus *p-Kresol-3-sulfosäure*. F. 84° (aus absol. A.). Leitet man die nitrosen Gase sehr lange ein, so wird viel Oxalsäure gebildet. — *3,5-Dinitro-1,2,4-xylenol* resultiert in nahezu quantitativer Ausbeute aus *1,2,4-Xylenolsulfosäure*. Aus A. leuchtend gelbe Krystalle vom F. 125—126°. — *5-Nitro-1,3,4-xylenol*. B. aus *1,3,4-Xylenolsulfosäure*. Aus A. schöne Krystalle vom F. 72°. — *2-Nitro-1,4,5-xylenol*. B. aus *1,4,5-Xylenolsulfosäure*. Aus Bzl. hellgelbe Krystalle vom F. 116—117°. — *6-Nitrothymol*. B. aus *Thymolsulfosäure*. Aus A. F. 130°. Als Nebenprod. entsteht Oxalsäure. — *2,4,6-Trinitroresorcin*. B. aus *Resorcindisulfosäure*. Aus A. kleine, gelbe Krystalle vom F. 175—176°. — *2,4-Dinitrophenol*. B. aus *Anisolsulfosäure* und *Phenetolsulfosäure*. Aus A. F. 115°. — *2,4,6-Trinitrophenol*. B. aus *o-* und *p-Nitrophenolsulfosäure*, sowie *o-* und *p-Oxybenzoesäuresulfosäure*. Aus A. F. 122°. — *2,4,6-Trinitroresorcin*. B. aus *m-Nitrophenolsulfosäure* und *m-Oxybenzoesäuresulfosäure*. Aus absol. A. F. 174 bis 175°. — *3,5-Dinitro-o-kresol*. B. aus *o-Kresotinsäuresulfosäure* (1:2:3). Aus A. F. 85—86°. — *2,4,6-Trinitro-m-kresol*. B. aus *m-Kresotinsäuresulfosäure* (1:3:4). Aus A. F. 109—110°. — *3,5-Dinitro-p-kresol*. Aus *p-Kresotinsäuresulfosäure* (1:4:3). Aus A. schöne gelbe Krystalle vom F. 84°. — *p-Nitrochlorbenzol*. B. aus *Chlorbenzolsulfosäure*. Aus A. F. 82—83°. — *p-Nitrobrombenzol*. Aus Eg. F. 116 bis 127°. — *p-Nitrojobenzol*. Aus Bzl. F. 170—171°. — *p-Nitrobenzylcyanid*. B. aus *Benzylcyanidsulfosäure*. Aus Eg. F. 83°. — β -*Nitroanthrachinon*. B. aus *Anthrachinonsulfosäure*. L. in Chlf. und Aceton F. 180°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2039—48. Dez. [5/9.] 1919. Calcutta, Univ. College.)

STEINHORST.

G. Chavanne und L.-J. Simon, *Darstellung einiger flüchtiger gesättigter, acyclischer oder cyclischer Kohlenwasserstoffe, die in Petroleumessenzen enthalten sind*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 2. 76—78. — C. 1919. III. 669.) GRIMME.

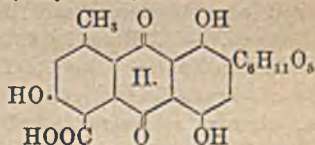
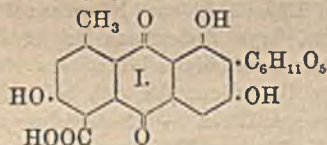
T. W. Richards und J. W. Shipley, *Über die Dielektrizitätskonstanten der typischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Cyclohexanon und Cyclohexanol*. Es wird ein abgeänderter NEBSTscher App. zur Best. der DE. beschrieben, dessen Einzelheiten aus der dem Original beigegebenen Zeichnung ersichtlich sind. Die prozentualen Fehler sind stark herabgemindert durch Verwendung großer, passend angeordneter Kondensströge. Die Ergebnisse der Messungen der DEE. sind folgende: Bzl. 2,286, Ä. 4,355, Toluol 2,335, *n*-Hexan 1,876, Heptan 1,973, *n*-Octan 1,962, *n*-Nonan 1,967, 4-Methyloctan 1,967, 2-Methyloctan 1,967, 2,6-Dimethylheptan

1,987, 2,4-Dimethylheptan 1,89, 2,5-Dimethylheptan 1,89, Decan 1,956, m-Xylol 2,377, Äthylbenzol 2,482, n-Propylbenzol 2,364, Isopropylbenzol 2,400, Mesitylen 2,356, tert. Butylbenzol 2,384, Cyclohexan 2,055, Cyclohexanon 18,2, Cyclohexanol 15,0 (25%). Die Werte für die aromatischen KW-stoffe liegen im Durchschnitt um 20%, höher als die der aliphatischen KW-stoffe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2002—12. Dez. [6/10.] 1919. Cambridge [Mass.] HARVARD UNIV. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.)

STEINHORST.

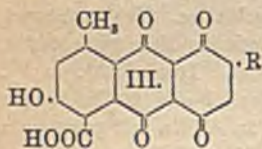
M. L. Crossley, *Einige Metallderivate der Oxyanthrachinone. Kupferalizarat*, $C_{14}H_6O_4Cu$. 6 g gepulvertes Alizarin, 4 g $CuCl_2$, 5 g wasserfreies Natriumacetat u. 100 ccm Nitrobenzol werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dunkelrote, in W. unl. M., aus Methylalkohol, swl. in h. W. Ll. in Methylalkohol und A. In Aceton mit dunkelroter, in Nitrobenzol mit dunkelbrauner Farbe l. In Anilin mit purpurner Färbung l. Unl. in Ä., Bzl., CS_2 , Chlf. u. PAe. Mit verd. Mineralsäuren tritt Zers. ein. — *Kadmializarat*, $C_{14}H_6O_4Cd$. Purpurbraune M., unl. in W., Ä. u. Bzl. Ll. in Methylalkohol, A. und Aceton mit weinroter Farbe. — *Nickelalizarat*, $C_{14}H_6O_4Ni$. Dunkelpurpurfarbenes, in W. unl. Prod. In h. A. und Methylalkohol mit dunkelroter Farbe ll. In Aceton mit brauner und in Anilin mit olivgrüner Farbe l. In h. Ä. u. Bzl. nur wl. — *Eisenalizarat*, $C_{14}H_6O_4Fe$. Aus Aceton dunkelrotes, in W. unl. Prod., l. in Methylalkohol, A. und Aceton mit purpurner Farbe, wl. in Ä. u. Bzl. — Die *Kobalt-* und *Chromsalze* des Alizarins, sowie die *Kupfer-* u. *Nickelsalze* des Anthrapurpurins und Flavopurpurin sind mit Ausnahme des Kobaltalizarats, $C_{14}H_{21}O_{12}Co$ normale Salze. Die Alizarinsalze, obgleich in W. wl., durchdringen ungebeizte Wollfäden und rufen die gleichen Färbungen hervor, wie Alizarin auf Wollfäden, die mit den entsprechenden Metallealzen gebeizt sind. Diese Farbstoffe scheinen in der Faser und nicht einfach auf der Faser zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2081—83. Dez. [25/9.] 1919. Bound Brook. [N. J.])

Otto Dimroth und **Hans Kämmerer**, *Über die Carminsäure*. Nach den früheren Arbeiten (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1611; C. 1909. I. 1877; LIEBIGS Ann. 399. 1; C. 1913. II. 1680) gehört die Carminsäure ebenso wie der Kermesfarbstoff (vgl. DIMROTH u. FICK, LIEBIGS Ann. 411. 315; C. 1916. II. 135) der Gruppe der Oxyanthrachinone an, und zwar würde die Carminsäure (I.) eine Kermessäure vorstellen, in welcher statt des Restes $COCH_3$ die Gruppe $C_6H_{11}O_5$ sitzt. Die Vf. zeigen nun, daß die Carminsäure tatsächlich das Verhalten eines Oxyanthrapurpurins aufweist. Wie das Purpurin durch Zinkstaub und Eisessig zu Chinizarin reduziert wird (vgl. auch das Verhalten der Kermessäure, a. a. O.), so erhält man aus der Carminsäure einen neuen Farbstoff, der sich von der Carminsäure nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Diese *Desoxycarminsäure* (II.) läßt sich zu einem *Dichinon* (III.) oxydieren, und aus dem Chinon



läßt sich mit der THIELESchen Methode — mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 — wieder Carminsäure erhalten (vgl. auch DIMROTH u. SCHULTZE, LIEBIGS Ann. 411. 345; C. 1916. II. 138). — Um ein ungefähres Bild von dem Bau der 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu bekommen, wurde festgestellt, wieviel acetylierbare Hydroxylgruppen sie enthält. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 ließ sich, wie schon vorher v. MILLER und RHODE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1759; C. 97. II. 498) gefunden haben, eine *Octaacetylverb.* erhalten. Durch ein gelinderes Verf. der Acetylierung konnten die Vf. eine *Hexaacetylverb.*

darstellen, die sich zu einem Dichinon oxydieren ließ, also die zwei in Chinizarinstellung befindlichen Hydroxylgruppen unversehrt enthielt. Da im Anthrachinonkern insgesamt 4 Hydroxylgruppen sitzen, muß die Seitenkette 4 acetylierbare Hydroxyle enthalten. Dieser Rest ($R = C_6H_{10}O_2$) steht der Zuckergruppe nicht zu fern; es ist allerdings die Carminsäure kein Glykosid; die Seitenkette sitzt mit C-Bindung am Anthrachinonkern fest. Sie verleiht der Carminsäure optische Aktivität; dagegen sind die *Kermessäure* und die *Laccainsäure* inaktiv.

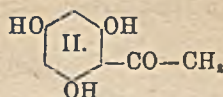
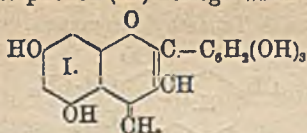


Versuche. *Desoxycarminsäure*. Durch Reduktion der Carminsäure mit Zinkstaub und Eg. und Rückoxydation der gebildeten Leukoverb. in alkal. Lsg. mit Luft. Über die Acetylverb. gereinigt. L. in A. und Pyridin, schwerer l. in W. und Eg., unl. in Bzl. und Essigäther. Charakteristisch ist die Farbe in Natronlauge und ihre Abhängigkeit von der Konzentration. Carminsäure aus Desoxycarminsäure: Man acetyliert die Hydroxylgruppen mit Ausnahme der α -ständigen (vgl. DIMROTH, FRIEDEMANN und KÄMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 481; nachf. Ref.), oxydiert mit Bleitetraacetat zum Dichinon, fügt konz. H_2SO_4 hinzu und verseift die Octaacetylcarmine. — *Octaacetylcarmine*, $C_{35}H_{34}O_{21}$. Mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. $[\alpha]_D^{18} = +80,55^\circ$ in Chlf. — *Hexaacetylcarmine*, $C_{34}H_{32}O_{19}$. Mit Essigsäureanhydrid ohne Katalysator. Aus A. + W. gelbrote, kugelige Krystallaggregate. L. in Eg., Essigester, Aceton und Chlf., unl. in W. und Lg. Sintert bei 170° unter Zers. zusammen. $[\alpha]_D^{15,645} = +51,6^\circ$ in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 471—80. 17/4. [4/2.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) SONN.

Otto Dimroth, Otto Friedemann und Hans Kämmerer, *Die Acetylierung des Oxyanthrachinons und über Anthradichinone*. In Anthrachinonderivaten werden allgemein die α -ständigen Hydroxylgruppen sehr viel träger acetyliert als die β -ständigen; es handelt sich um sehr bedeutende Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine bequeme Methode zur Darst. der β -acetylierten Oxyanthrachinone besteht darin, daß man auf ihre Lsg. in Pyridin die für die Anzahl der β -ständigen Hydroxylgruppen berechnete Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte einwirken läßt. — Für die Darst. des Chinizarinchinons fanden die Vff. in dem Bleitetraacetat ein sehr bequemes Oxydationsmittel. — Versuche. Acetylierung von 1- und 2-Oxyanthrachinon. — *2-Acetylporpurin*, $C_{16}H_{10}O_6$. Orangefarbene Krystalle aus Bzl. F. $172-173^\circ$. — *Acetylazarinbordeaux*. Zinnoberrote Nadeln, zuweilen auch hellrote Krystalle aus Xylol. F. $246-247^\circ$. — *2,7-Diacetyloxyanthrapurpurin*, $C_{18}H_{12}O_8$. Orangefarbene Nadeln aus Eg. F. $224-225^\circ$. Ll. in Essigester. — *Chinizarinchinon (1,4,9,10-Anthradichinon)*. Man oxydiert mit Bleisuperoxyd oder bequemer mit Bleitetraacetat. Läßt sich aus Nitrobenzol umkrystallisieren. — *3-Brom-1,4,9,10-anthradichinon*, krystallisiert aus Bzl. in strohgelben, flachen Nadeln. Das *2,3-Dibrom-1,4,9,10-anthradichinon* bildet, aus 60 Thn. Nitrobenzol krystallisiert, gelbgrüne, sechseckige Blättchen, die sich bei 300° rot färben, ohne zu schmelzen. Swl. in allen Lösungsmitteln. — *2-Acetylporpurinchinon*, $C_{16}H_8O_6$. Grünstichig strohgelbe, feine Nadeln aus Nitrobenzol. Schwerer l. in Eg. und A., swl. in A. und Lg. F. $167-168^\circ$. — *1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon*. Aus Purpurinchinon nach dem THIELESchen Verf. F. 205° . — *Dichinon aus Diacetyloxyanthrachinon*. Mit Bleitetraacetat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 481—87. 17/4. [4/2.] Würzburg, Chem. Inst. der Univ.) SONN.

Kiemad Behari Sen und Praphulla Chandra Ghosh, *Phloroacetophenon*. Die Vff. haben versucht, die Synthese des *Phloroacetophenons* auf dem üblichem Wege durch Erhitzen von Phloroglucin mit Eg. und $ZnCl_2$ auszuführen. Hierbei entsteht aber zunächst ein Prod. von doppeltem Mol.-Gew., ein Pyranderivat (I),

das NENCKIS Resacetein ähnelt und durch Kochen mit Natronlauge in 2 Mol. Phloroacetophenon (II.) zerlegt wird.

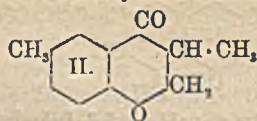
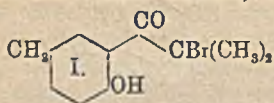


Experimentelles. 5,7-Dihydroxy-2-o,o,p-trihydroxyphenyl-4-methylen-1,4-benzopyran, $C_{16}H_{12}O_8$, H_2O (I.). Aus Phloroglucin beim Kochen mit der gleichen Menge Eg. und $1\frac{1}{2}$ Tln. $ZnCl_2$ (15 Min.). Gelbe Nadeln. Bei 290° noch nicht geschm., l. in A., l. in Kalilauge rosafarbig, mit Fluorescenz. — Acetylverb., $C_{18}H_{14}O_{11}$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. wenig Pyridin. Krystalle aus verd. Eg. F. 80° . Zers. sich gegen 90° . — Phloroacetophenon, $C_9H_8O_4$ (II.). Aus vorstehendem Pyran beim Kochen mit 10% ig. Natronlauge. Fast farblose Krystalle aus A. mit verd. Salzsäure. F. $284-285^\circ$. Hellgelb l. in KOH. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{14}O_3N_2$. Krystalle aus verd. A. F. $237-240^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 117. 61-63. Januar 1920. [31/7. 1919.] Bengal, India. Dacca and Presidency College.) POSNER.

Karl v. Auwers und Elisabeth Lämmerhirt, *Reduktion und Spaltung halogener Ketone durch tertiäre Basen*. α -Bromisobutyro-p-kresol (I.) wird durch sd. Dimethyl- oder Diäthylanilin in 3,6-Dimethylchromanon (II.) verwandelt, indem primär ein ungesättigtes Keton entsteht. α -Brom-n-butyro-p-kresol und α -Bromisovalero-p-kresol liefern bei gleicher Behandlung kein Chromanon oder Cumaranon, sondern werden glatt zu den bromfreien Stammkörpern reduziert. Überhaupt werden in α -Stellung chlorierte oder bromierte Ketone, die sich von Bzl. oder p-Kresol ableiten, durch Kochen mit Dialkylanilinen in der Regel zu den Stammketonen reduziert. Daß die Isobutyroderivate mehr oder weniger von dieser Regel abweichen, erklärt sich daraus, daß diese Verbb. mit besonderer Leichtigkeit Halogenwasserstoff in der Seitenkette abspalten. Auffälliger ist, daß Chloracetato-p-kresol nicht wie die Homologen reduziert, sondern in das zugehörige 4-Methylcumaranon neben etwas Aceto-p-kresol verwandelt wird. Vermutlich hängt diese Ausnahmestellung mit sterischen Verhältnissen zusammen. Für die Regel selbst fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Zur Trennung u. Identifizierung der Reaktionsprodd. wird folgendes bemerkt: Für den Nachweis kleiner Mengen eines Cumaranon neben monocyclischem Ketophenol oder umgekehrt wird in alkoh. Lsg. mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gekocht. Die Cumaranone werden dabei meist in die swl. Dinitroosazone von Diketonen übergeführt, während die Ketophenole zll. Nitrophenylhydrazone liefern. Ebenso kann man feststellen, ob in einem alkaliunl. Prod. ein Cumaranon oder ein Chromanon vorliegt, denn die Chromanone geben mit diesem Reagens nur ll. Monoderivate. Gemische von Ketophenolen u. Chromanonen werden zweckmäßig mit Semicarbazid behandelt, denn die Semicarbazone der Ketophenole sind ll. in verd., wss. Alkali, die Abkömmlinge der Chromanone sind dagegen alkaliunl., doch muß man das Semicarbazid tagelang bei mäßig erhöhter Temp. einwirken lassen. Die bei der Kondensation von Phenoläthern mit Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS entstehenden Gemische der Ketophenole u. ihrer Äther lassen sich nach der Methode von CLAISEN dadurch trennen, daß man die Phenole aus der Lsg. in PAe. mit wss., methylalkoh. Kalilauge auszieht.

Wie α -Bromisobutyro-p-kresol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2335; C. 1914. II. 986) werden auch die α -Chlorderivate des o-Propio-, o-Butyro- und o-Isovalero-p-kresols durch sd. Pyridin in p-Kresotinsäure übergeführt. Auch hydroxyfreie, halogenierte Ketone lassen sich in gleicher Weise spalten; so liefern α -Brom-n-butyro- und α -Bromisobutyrophenon beim Kochen mit Pyridin etwas Benzoesäure. Eine Verb. mit ungesättigter Seitenkette scheint bei dieser Rk. als Zwischenprod. nicht

zu entstehen, denn *Isobutenyl-p-kresylketon* ist gegen sd. Pyridin völlig beständig. Chinolin wirkt nicht wie Pyridin. So liefert α -Chlorisovalero-*p*-kresol beim Kochen mit Chinolin keine Kresotinsäure, wohl aber etwas Trimethylchromanon.



Versuche. *p*-Nitrophenylhydrazon des Aceto-*p*-kresols, $C_{15}H_{13}O_2N_2$. Orangefarbene Nadelchen aus Aceton + A. F. 245–246°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o*- α -Chlorpropio-*p*-kresol liefert mit sd. Diäthylanilin hauptsächlich *o*-Propio-*p*-kresol neben wenig 1,4-Dimethylcumaranon. — α -Chlor-*n*-butyro-*p*-kresol liefert mit sd. Diäthylanilin viel Butyro-*p*-kresol neben wenig 2,6-Dimethylchromanon. — *o*-Butyro-*p*-kresol, $C_{11}H_{11}O_2$, entsteht auch aus Buttersäure-*p*-kresolester mit $AlCl_3$. Prismen aus Methylalkohol. F. 33–34°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt blauviolette Färbung. — Na-Salz, wl. in Lauge. — Buttersäure-*p*-kresolester. Aus Buttersäure, *p*-Kresol und $POCl_3$. Dickes, farbloses Öl. Kp. 241–244°. — Semicarbazon des *o*-Butyro-*p*-kresols, $C_{13}H_{17}O_2N_2$. Nadeln. F. 188–189°, ll. in h. Eg. und A., swl. in Ä., Bzl. u. PAe. — *o*- α -Chlorisovalero-*p*-kresol liefert mit sd. Diäthylanilin oder Dimethylanilin nur *o*-Isovalero-*p*-kresol, $C_{13}H_{15}O_2$. Entsteht auch aus Isovalerychlorid und *p*-Kresolmethyläther mit $AlCl_3$. Öl. Kp.₃₁ 151°. D_{20}^{20} 1,024–1,028. $n_D^{20} = 1,5313–1,5320$. $E\Sigma$ für $\alpha = +1,17$, für $\gamma-\alpha = +105\%$. $FeCl_3$ färbt die wss., alkoh. Lsg. violett. — Semicarbazon, $C_{13}H_{15}O_2N_2$. Nadeln oder Prismen aus A. F. 200–202°, bei schnellem Erhitzen 203–204°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{15}H_{13}O_2N_2$. Sterne von orangefarbenen Nadeln aus A. F. 136–137°, wl. in Bzn. — α -Brom-*n*-butyrophenon, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus Bzl., α -Brom-*n*-butyrylbromid u. $AlCl_3$ in CS_2 . Farbloses, leicht fl. Öl. Kp.₁₄ 145 bis 147°. D_{20}^{20} 1,364. $n_D^{20} = 1,5622$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,63$, für $\gamma-\alpha = +40\%$. Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin Butyrophenon, das auch aus Butyrylchlorid und Bzl. mit $AlCl_3$ entsteht, Öl, Kp.₃₀ 122–127°, *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{17}O_2N_2$. Orangerote Nadeln aus A., F. 161,5–162,5°. — α -Bromisobutyrophenon, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus Bzl. α -Bromisobutyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 . Schwach gelb gefärbtes Öl. Kp.₁₇ 135–137°. D_{20}^{20} 1,355. $n_D^{20} = 1,5567$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,60$, für $\gamma-\alpha = +35\%$. Liefert beim Kochen mit Diäthylanilin anscheinend ein Gemisch von Isopropyl- und Isopropenylphenylketon. — *Symm. m*-Xylenolmethyläther liefert mit α -Bromisobutyrylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 als Hauptprod. 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon (F. 41–42°), das an anderer Stelle beschrieben soll, und daneben *o*-Isobutyryl-*symm. m*-xylenol, Prismen aus PAe. F. 93–94° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 428–43. 13/3. [28/1.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

J. G. F. Druce, Die Darstellung von organischen Stanno- und Stannichloriden. Teil II. Salze der aromatischen Amine. (Teil I: Chem. News 118. 1; C. 1919. III. 42.) (Zum Teil bereits nach Journ. Chem. Soc. London 113. 715; C. 1919. II. 826 mitgeteilt.) Anilinstannochloride, $C_6H_7N \cdot HSnCl_2 + H_2O$, gelbe Prismen aus einer Lsg. von 10 g C_6H_7N und 17,5 g $SnCl_2$ in 220 ccm verd. HCl, F. 105° (Zers.), ll. in h. W. unter Hydrolyse. — $C_6H_7N \cdot H_2SnCl_4$, aus 9,3 g C_6H_7N und 11,3 g $SnCl_4$ in 150 ccm verd. HCl, weiße Tafeln, F. 160°, zers. sich bei 219°. — Anilinstannichlorid (vgl. Chem. News 117. 346; C. 1919. III. 190). — *o*-Toluidinstannichlorid, $(C_7H_7N)_2 \cdot H_2SnCl_2 + 2H_2O$, aus 4,3 g C_7H_7N und 3,5 g $SnCl_4$ in 80 ccm verd. HCl, Krystalle, F. 92°. — *p*-Toluidinstannochlorid, $(C_7H_7N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, farblose Krystalle, F. 239°. — *p*-Toluidinstannichlorid, $(C_7H_7N)_2 \cdot H_2SnCl_6 + H_2O$, rötliche Prismen, F. 298° (Zers.), ll. in k. W. — Dimethylanilinstannochlorid, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, farbloses Krystallpulver, F. 87°, wird in k. W. bald hydro-

lysiert. — *Dimethylanilin*stannichlorid, $(C_6H_{11}N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, farblose Prismen, F. 116°, zers. sich bei etwa 124°, wird durch sd. W. hydrolysiert. — *Pyridinstanno*chlorid, $C_5H_5N \cdot SnCl_2 \cdot 3HCl$, weiße Krystalle, F. 115°. — *Pyridinstann*ichlorid, $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, farblose Oktaeder, F. 305°. — *Chinolinstanno*chlorid, $C_6H_7N \cdot HSnCl_5$, weiße Nadeln, F. 127°. — *Chinolinstann*ichlorid, $(C_6H_7N)_2 \cdot H_2SnCl_6$, weiße Krystalle, F. 259°. (Chem. News 118. 87—91. 21/2. 1919.) FRANZ.

Marston Taylor Bogert und **George Scatchard**, *Untersuchungen über Chinazoline*. Teil XXXIV. *Die Synthese einiger Nitro- und Aminobenzoylenharnstoffe, sowie verwandter Verbindungen*. (Teil XXXIII, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1606; C. 1916. II. 1189.) Im Anschluß an die vorübergehende Arbeit sind die Herst. sowie die Eigenschaften von *Benzoylenharnstoff* und der Derivate (6-Nitro-, 6,8-Dinitro-, 6,8-Diamino-, 3-Monomethyl- und 1,3-Dimethyl) untersucht. Bei der Methylierung sind von ABT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 143) abweichende Resultate erhalten. *Dichlor-* u. *Dimethoxychinazolin* sind in reinerer Form als bisher erhalten. *5-Nitroanthranilsäure* und das Acetylderivat sind eingehend untersucht und die bestehenden Widersprüche in der Literatur aufgeklärt. Die Struktur von *6-Nitrochinazolin* ist festgestellt. Die Verwendbarkeit einiger Chinazoline als Indicatoren ist geprüft.

Experimenteller Teil. *o-Uraminobenzoesäure* (*o-Ureidobenzoesäure*), $C_8H_5O_2N_2 = H_2NCONHC_6H_4COOH$. 27 g Anthranilsäure werden mit 20 ccm (ber. 16 ccm) konz. HCl versetzt, mit h. W. auf 1 l aufgefüllt, Lsg. unter Rühren mit 20 g (ber. 16 g) Kaliumisocyanat in 50 g W. versetzt u. am nächsten Tage filtriert. Aus Methylalkohol oder A. farblose Nadeln, Zers.-Punkt 171—172° (korr.) unter B. von Benzoylenharnstoff. Mit Alkalien und Säuren wird die gleiche Unawandlung erreicht. Unl. in Lg., swl. in W., CCl_4 , CS_2 und k. Toluol; etwas mehr l. in Chlf., Bzl. und h. Toluol, wl. in Ä., ll. in Methylalkohol, A., Aceton und Essigäther; h. W. zersetzt die Verb. — *Methylester*, $C_8H_9O_2N_2$. B. entsprechend aus 20 g Methylanthranilat, in Eg. Aus Methylalkohol weiße Nadeln, F. 177—177,5° (korr.) (unter Zers.). Die Löslichkeiten sind ähnliche wie die der freien Säure. Über den F. oder mit W. erhitzt, tritt unter B. von Benzoylenharnstoff Geruch von Methylanthranilat u. Methylallylat auf. Der Benzoylenharnstoff resultiert auch durch Einwirkung von Alkalien. — *Benzoylenharnstoff* (*2,4-Diketotetrahydrochinazolin*), $C_8H_6O_2N_2 = NHCONHC_6H_4CO$. Die höchsten Ausbeuten bei der Herst. aus Anthranilsäure u. Harnstoff betragen 46%, während die Verb. aus *o-Uraminobenzoesäure* mit konz. wss. Alkalien nahezu quantitativ erhalten werden kann. Aus W. oder verd. Eg. farblose Nadeln, aus Eg. kleine Platten vom F. 353—354° (korr.). Die Verb. sublimiert bei hohen Temp. unzersetzt. Die Löslichkeit im Liter W. bei 23° beträgt 0,000741 Mol. (0,129 g). Swl. in A., Amylalkohol u. CCl_4 . Na-Salz, $C_8H_5O_2N_2Na$. Weiße Nadeln, im Liter W. lösen sich bei 23° 7,967 g. — *6-Nitrobenzoylenharnstoff*, $C_8H_5O_4N_2 = NHCOC_6H_4(NO_2)NHCO$. 20 g Benzoylenharnstoff werden in 200 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, mit 5,4 g rauch. HNO_3 (D. 1,5) langsam versetzt und nach 1-stdg. Abkühlen auf Eis gegossen. Reinigung über das Na-Salz. Aus 50%ig. Eg. grünlichgelbe Prismen vom Zers.-Punkt 330—331° (korr.). Wl. in h. Methylalkohol und h. Eg., swl. in h. W., A., Essigäther, Aceton, Ä. und Toluol; unl. in Chlf., CCl_4 , CS_2 , Lg. und Bzl. Die gleiche Verb. resultiert durch Erhitzen von 1 g Methyl-dinitrouraminobenzoat in 20 ccm W. nach der Sättigung mit NH_3 im Druckrohr 4 Stdn. auf 100°. Nach der Vertreibung des NH_3 auf dem Wasserbade wird mit 60 ccm W. verdünnt und mit heißer Eg. angesäuert. — Na-Salz. Grünlichgelbe Nadeln. Die weiße Lsg. ist gelb, mit CO_2 tritt Ausfällung ein, beim Erhitzen Verteerung ohne Explosion. 100 ccm h. W. lösen 0,240 g. Die Farbenentw. verd. Lsgg. ist zu schwach, und das Salz als Indicator benutzen zu können. —

6,8-Dinitrobenzoylenharnstoff, $C_8H_4O_6N_4 = \overline{NHCOC_6H_2(NO_2)_2NHCO}$. B. durch Nitrieren der Mononitroverb. Mit Natronkalk gemischt, resultiert eine leuchtendrote Färbung, die durch Feuchtigkeit orange gefärbt wird. Beim Erhitzen explodiert das Gemisch unter NH_3 -Entw. u. Verteuerung. Beim Kochen mit Alkali tritt Zers. ein. Das wasserfreie Mononatriumsalz ist orange gefärbt, beim Erhitzen tritt Rotfärbung, dann Explosion ein. Das K- u. NH_4 -Salz (letzteres zers. sich ohne Explosion) ähneln in ihren Eigenschaften dem Na-Salz. — *6,8-Diaminobenzoylenharnstoff*, $C_8H_8O_2N_4$. B. durch Reduktion der vorst. Verb. mit $SnCl_2$ in HCl. Das *Hydrochlorid* bildet rötliche Prismen. Mit NH_3 resultiert das freie Diamin. Aus frisch dest. W., welches wenig NH_3 enthält, lange, dunkelgelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 335° (korr.). Swl. in h. W., unl. in k. W. und den üblichen Lösungsmitteln. In Alkali und NH_3 wl. Die alkal. Lsg. färbt sich rot unter Ausscheidung eines violetten Nd., der beim Trocknen schwarz wird und unl. ist. In verd. Säuren resultiert eine purpurne Lsg. Beim Dest. mit Natronkalk tritt Zers. ein.

2,4-Dichlorchinazolin, $C_8H_4N_2Cl_2 = \overline{N:CClC_6H_2N:CCl}$. B. nach GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3559; C. 1905. II. 1681) aus Benzoylenharnstoff, Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 82% . Weiße Blätter (aus Bzl.), F. $119,5^\circ$. ABT (l. c.) gibt den F. zu 115° an. — *2,4-Dimethoxychinazolin*. B. aus der vorst. Verb. nach BOGERT und MAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 512; C. 1909. I. 1936). Durch Dest. mit Dampf u. Umkrystallisation gereinigt, weiße Nadeln, F. 74° . — *1,3-Dimethylbenzoylenharnstoff*, $C_9H_{10}N_2O_2 = \overline{CH_2NCOC_6H_4N(CH_3)_2CO}$. B. nach BOGERT und MAY (l. c.) Aus 50% ig. A., weiße Nadeln, F. $167-168^\circ$ (korr.), nach dem zur Hydrolyse vorhandenen Methoxyderivats mit konz. HCl gekocht ist. Mit Dampf ist die Verb. wenig flüchtig. Vierstündiges Kochen mit rauch. HNO_3 und konz. H_2SO_4 greift die Verb. nicht an. — *3-Methylbenzoylenharnstoff*. 8 g Benzoylenharnstoff u. 2 g NaOH werden in 250 ccm warmem 50% ig. Methylalkohol gelöst, nach Zusatz von 8 g (ber. 7 g) CH_3J wird 3 Stdn. gekocht. Die erhaltenen Krystalle löst man in 150 ccm 0,7 mol. NaOH-Lsg., filtriert und fällt mit Eg. aus. Aus A. weiße Nadeln, F. $230-233^\circ$ (korr.). Vierstündiges Kochen mit rauch. HNO_3 und konz. H_2SO_4 greift die Verb. nicht an. — *5-Nitro-2-nitrouraminobenzoesäure (Dinitro-o-uraminobenzoesäure)*, $C_8H_6O_7N_4 = (O_2N)^2NHCONHC_6H_3(NO_2)^2COOH^1$. 60 ccm rauch. HNO_3 (D. 1,5) frei von nitrosen Gasen, wird bei -5 bis -10° langsam mit 7,5 g o-Uraminobenzoesäuren versetzt. Man läßt 4 Stdn. unter 0° stehen und gießt dann auf 500 g Eis. Die Trennung von der durch Einw. des W. entstandenen 5-Nitroanthranilsäure erfolgt durch Behandeln mit Tierkohle in wasserfreiem Aceton und Umkrystallisieren aus diesem. Schwachgrünlichgelbe Platten vom Zers.-Punkt $256-258^\circ$ (korr.). Mehr oder weniger ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Essigäther und Eg. Unl. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., Chlf., CCl_4 u. CS_2 . Aus Eg. flache Prismen vom Zers.-Punkt $255-260^\circ$ (korr.). — *Methylester*, $C_9H_8O_7N_4$. In 80 ccm rauch. HNO_3 werden wie bei vorst. Verb. 10 g Methyl-o-uraminobenzoat gegeben. Aus A. schwach grünlichgelbe, rhombische Platten. Zers.-Punkt $184-185^\circ$ (korr.) zu gelben Krystallen, die bei $217-233^\circ$ (korr.) schmelzen. Unl. in Chlf., CCl_4 , Aceton und k. W.; swl. in Lg. und Bzl.; in Methylalkohol, A., Eg., Essigäther und Toluol mehr oder weniger ll. Beim Kochen mit W. tritt Hydrolyse in Methyl-5-nitroanthranilat ein. Mit konz. wss. Ammoniak resultiert 6-Nitrobenzoylenharnstoff. — *5-Nitro-2-acetaminobenzoesäure (5-Nitroacetanthranilsäure)*, $C_9H_8O_7N_2 = (CH_3)^2CONHC_6H_3(NO_2)^1(COOH)^1$. 5-Nitro-2-acetaminotoluol durch Acetylierung aus 5-Nitro-2-toluidin (vgl. BOGERT u. COOK, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1451; C. 1906. II. 1766) erhalten, wird mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus W. hellgelbe Prismen vom F. 218° (korr.). — Ba-Salz, gelbe Haare oder flache Prismen; wl. in k. W., ll. in h. W. — Ca-Salz, Nadeln. — Ferrisalz,

dunkelschokoladenfarbener, gelatinöser Nd., l. in h. W., beim Abkühlen amorph ausfallend. — Cuprisalz. Aus W. feine, grüne Haare, l. in NH_4OH . — Die über diese Säure in der Literatur sich findenden Widersprüche sind durch Wiederholung der Verss. und Reinigung der Reaktionsprodd. aufgeklärt (vgl. RUPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1097; C. 97. II. 285; ULLMANN u. UZBACHIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1797; C. 1903. II. 283, und BALY, TUCK und MARSDEN, Journ. Chem. Soc. London 97. 1502; C. 1910. I. 1701). — *5-Nitro-2-aminobenzoesäure* (*5-Nitro-anthranilsäure*). B. durch Hydrolyse der vorstehenden Acetylverb. mit konz. HCl. Aus A. gelbe Blätter; aus W. oder verd. A. gelbe Nadeln. Zers.-Punkt 278° (korr.). Die Löslichkeit bei 18° in 1 l ist folgende: W. 1,0 g, Eg. 3,0 g, Eg. + Essigäther (1 : 1) 4,0 g; Ä. 7,0 g, Essigäther 7,5 g, A. 14,0 g, h. Eg. 15–20 g. Das Na-, K- und NH_4 -Salz in W. wl., ll. in h. W., alle drei Salze bilden feine, orangebraune Nadeln. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. B. durch Veresterung der Säure. Aus wenig verd. A. gelbe Nadeln mit grünlicher Färbung. F. 168° (korr.) swl. in k. W., mehr oder weniger ll. in den anderen Lösungsmitteln. Mit Dampf unter teilweiser Zers. langsam flüchtig; unzersetzt sublimierbar. — *6-Nitro-4-chinazolin*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ = $\text{NHCOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N} : \text{CH}$. 10 g 5-Nitroanthranilsäure werden mit 10 g Formamid (ber. 2 g) 6 Stdn. auf $150\text{--}170^\circ$ erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird mit 40 cem k. W. extrahiert u. der Rückstand aus 50%ig. Eg. umkrystallisiert. Hellbraune Prismen, F. $283\text{--}285^\circ$ (korr.). Aus alkal. Lsg. mit Eg. ausgefällt, F. $286\text{--}287^\circ$ (korr.). Die von BOGERT und GEIGER (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 524; C. 1912. I. 1782.) durch direkte Nitrierung von 4-Chinazolin erhaltene Verb. ist identisch mit 6-Nitro-4-chinazolin. Die Verb., sowie 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolin erwiesen sich zur Verwendung als Indicatoren ungeeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2052–69. Dez. [15/9.] 1919. New-York, Columbia Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Synthesen in der Cinchoninreihe. Teil II. Quaternäre Salze*. (Teil I vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 818; C. 1919. III. 812.) Es ist eine Reihe von Verss. angestellt zur Herst. chemotherapeutisch wirksamer Verb., wie es *Äthylhydrocuprein* gegen Pneumokokken ist. Die bakteriologischen und biologischen Resultate werden von MARTHA WOLLSTEIN a. a. O. veröffentlicht. Es sind die mit Methylchloriden, Benzylchloriden, sowie den Chloracetylderivaten des NH_3 , der niederen aliphatischen Amine und Benzylamin erhaltenen quaternären Salze der Alkaloide beschrieben. Die Herst. der Salze mit den Chloracetylderivaten der aliphatischen und aromatischen Amine erfolgt durch 5–7-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen in trockenem Aceton.

Quaternäre Salze des Cinchonins. *Cinchoninmethylchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ON}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. B. aus Cinchoninmethyljodid und frischem AgCl durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus W. rhombische Krystalle. Zersetzungspunkt 270° , ll. in Methylalkohol und A., wl. in W., unl. in Aceton. In W. $[\alpha]_D^{20,5} = +225,1^\circ$, $c = 1,482$. Schwach bitter schmeckend. — *Cinchoninbenzylchlorid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{ON}_3\text{Cl}$. Äquimolekulare Mengen des Alkaloids und Benzylchlorid werden zwei Wochen in Aceton auf dem Wasserbade gekocht, kleine Stäbe. F. (unter Zers.) bei 280° , l. in h. W. und A., swl. in h. Aceton, Chlf., k. W. und k. A. $[\alpha]_D^{23} = +164,8^\circ$, $c = 0,716$ (in W.). — *Cinchoninjodacetamid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_3 \cdot \text{JCH}_2\text{CONH}_2$. 15 g Cinchonin in h. A. werden mit 9,3 g Jodacetamid versetzt und im Vakuum eingengt. Aus W. Platten und prismatische Nadeln. Zersetzungspunkt bei 190° , sl. in Methylalkohol und A., ll. in h. W., wl. in k. W. — *Cinchoninchloracetamid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Jodid und AgCl. Aus wenig W. Plättchen vom F. $110\text{--}120^\circ$. Das Anhydrid schm. bei 195° , $[\alpha]_D^{25} = +174,2^\circ$, $c = 1,163$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in Aceton.

Quaternäre Salze des Cinchonidins. *Cinchonidinmethylchlorid*,

$C_{20}H_{35}ON_2Cl \cdot H_2O$. B. aus dem Jodid und AgCl. Aus A. mit Ä. ausgefällt kleine Nadeln. Zersetzungspunkt $232-233^\circ$, $[\alpha]_D^{22} = -142,7^\circ$; $c = 1,489$ (in W.), ll. in k. W., Methylalkohol, A. u. Chlf., swl. in trockenem Aceton. — *Cinchonidinchloracetamid*, $C_{21}H_{28}O_3N_2Cl = C_{19}H_{25}ON_2 \cdot ClCH_2CON_2$. Das aus dem Alkaloid u. Jodacetamid in Chlf. erhaltene Prod. wird mit AgCl behandelt. Aus absol. A. + Ä. weiße amorphe M., F. bei 190° , $[\alpha]_D^{22,5} = -112,5^\circ$, $c = 1,422$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf. unter trockenem Aceton wird eine gummiartige M. gebildet.

Quaternäre Salze des Chinins. *Chininmethylchlorid*, $C_{21}H_{27}O_3N_2Cl \cdot 2H_2O$. Aus dem Jodid, aus absol. A. Nadeln. F. $196-198^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -211,7^\circ$, $c = 0,655$ (in W.), swl. in k. W., ll. in h. W. u. A., sl. in Methylalkohol. — *Chininbenzylchlorid*, $C_{27}H_{31}O_3N_2Cl \cdot H_2O$. Aus absol. A. gelbe, rhombische Prismen, F. $183-188^\circ$, $[\alpha]_D^{22} = -230,5^\circ$, $c = 1,479$ (in W.). Die Verb. schmeckt bitter, l. in k. W., Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Essigäther, swl. in Chlf. — *Chininjodacetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_2J \cdot 1,5H_2O$. Rhombische Krystalle, aus W. Prismen, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Aceton und h. W., wl. in k. W. F. $175-180^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = -152,2^\circ$, $c = 1,009$ (in W.). — *Chininchloracetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_2Cl$. Aus absol. A. amorphe M. F. 190° , $[\alpha]_D^{25} = -159,6^\circ$, $c = 1,473$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton. Beim Kochen mit Alkali wird NH_3 gebildet. — *Chininchloracetanilid*, $C_{23}H_{29}O_3N_2Cl$. Aus absol. A. + Ä., hygroskopische Nadeln. F. (unter Zers.) $224-225^\circ$, $[\alpha]_D^{25,5} = -131,5^\circ$, $c = 1,046$ (in absol. A.). — *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{29}O_3N_2Cl \cdot HCl$. Nadeln. F. $204-206^\circ$ (unter Zers.). Die Verb. besitzt einen scharfen, bitteren Geschmack, l. in W., gegen Lackmus ist die Lsg. sauer, gegen Kongorot nicht, sl. in Methylalkohol, wl. in absol. A. und Chlf., swl. in Aceton. Mit überschüssigem Alkali ergibt die wss. Lsg. einen amorphen Nd. — *Nitrat*, $C_{23}H_{29}O_3N_2Cl \cdot HNO_3$. Perlmutterartige Plättchen vom Zersetzungspunkt $201-203^\circ$, l. in W. unl. in Ggw. von HNO_3 , ll. in h. W., wl. in Methylalkohol u. A., swl. in h. Aceton u. Chlf. — *Chinin-p-chloracetylamidophenol*, $C_{25}H_{29}O_4N_2Cl \cdot 1,5H_2O = C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4(OH)_p$, rötliche Nadeln, F. 205° , ll. in Methylalkohol und A., swl. in k. Aceton, unter Chlf. wird ein Gummi gebildet. — *Chinin-o-chloracetylamidobenzamid*, $C_{29}H_{29}O_4N_4Cl \cdot 3,5H_2O = C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4CONH_2(o)$. Aus absol. A. lochfarbene Rhomben, F. $178-179^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -164,4^\circ$, $c = 0,979$ (in absol. A.), l. in Chlf., swl. in k. A., ll. in h. A., unl. in h. Bzl. Eine Lsg. in verd. Säuren ergibt mit überschüssigem NaOH eine gummiartige M.

Quaternäre Salze des Chinidins. *Chinidinmethylchlorid*, $C_{21}H_{27}O_3N_2Cl \cdot H_2O$. Aus dem Jodid, aus absol. A. Aggregate von Prismen, F. $250-251^\circ$ (unter Zers.), $[\alpha]_D^{21} = +253,1^\circ$, $c = 1,505$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. u. Chlf., unl. in Aceton u. Bzl. — *Chinidinbenzylchlorid*, $C_7H_{31}O_3N_2Cl \cdot 2H_2O$. Aus Aceton hellgelbe, haarartige Nadeln vom F. 180° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{21,5} = +219,9^\circ$, $c = 0,632$ (in W.), l. in W. — *Chinidinjodacetamid*, $C_{23}H_{28}O_3N_2J \cdot 1,5H_2O$. Aus W. Rosetten langer, schmaler Platten, F. 190° , $[\alpha]_D^{22,5} = +166,2^\circ$, $c = 1,008$ (in absol. A.), ll. in h. W., wl. in k. W., l. in Aceton, A., Methylalkohol und Chlf. — *Chinidinchloracetamid*, $C_{22}H_{28}O_3N_2Cl \cdot H_2O$. Aus W. prismatische Nadeln, F. bei 205° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{22} = +207,2^\circ$, $c = 1,031$ (in W.), l. in k. W. und A., ll. in Methylalkohol, swl. in Chlf. u. Aceton. — *Chinidinjodacetylarnstoff*, $C_{23}H_{29}O_4N_4J \cdot 3H_2O$. Aus W. Rosetten kleiner Platten, F. $170-175^\circ$, swl. in k. W. und Bzl., ll. in h. W., l. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton. — *Jodacetylarnstoff*, $C_3H_5O_2N_2J = JCH_2CONHCONH_2$. B. aus der entsprechenden Chlorverb. u. NaJ in Aceton. Aus 50% ig. A. flache Prismen vom F. $182-184^\circ$ (unter Zers.), l. in k. Methylalkohol, wl. in k. A., ll. in der Wärme, l. in verd. Alkalien. — *Chinidinchloracetylarnstoff*, $C_{23}H_{29}O_4N_4Cl \cdot 3,5H_2O$. Aus wenig W. Rosetten von Spießen.

F. 176—178°, $[\alpha]_D^{20,6} = +170,9^\circ$, $c = 1,325$ (in W.), ll. in W., A. u. Methylalkohol, wl. in Aceton und Chlf., swl. in Bzl.

Quaternäre Salze des Hydrochinins. *Hydrochininmethyljodid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2J$. Aus absol. A. hellgelbe Prismen. F. 233—235° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{20,6} = -107,6^\circ$, $c = 0,855$ (in absol. A.), wl. in k. W., l. in A., ll. in Methylalkohol und W. HESSE (LIEBIGS Ann. 241. 275) gibt den F. zu 218° an. — *Hydrochininmethylchlorid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2Cl$. Aus W. Ballen haarartiger Nadeln vom F. 172—173°, $[\alpha]_D^{21,5} = -162,9^\circ$, $c = 1,470$ (in W.), ll. in Methylalkohol u. A., wl. in Aceton. — *Hydrochininbenzylchlorid*, $C_{22}H_{33}O_2N_2Cl \cdot H_2O$. Aus W. Rhomben und Prismen, F. 202—203,5° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -196,9^\circ$, $c = 0,787$ (in W.), ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton, swl. in h. Bzl. Die wss. Lsg. besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Lsgg. in verd. H_2SO_4 oder HNO_3 fluorescieren im Gegensatz zu der Lsg. in HCl. — *Hydrochininjodacetamid*, $C_{22}H_{30}O_3N_2J \cdot 2,5H_2O$. Aus W. prismatische Nadeln vom F. 185°, $[\alpha]_D^{23,5} = -121,5^\circ$, $c = 0,976$ (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., trockenem Aceton und Bzl. — *Hydrochininchloracetamid*, $C_{22}H_{30}O_3N_2Cl$. Weiße, amorphe M. vom F. 195°, $[\alpha]_D^{23} = -129,1^\circ$, $c = 0,852$ (in W.), sll. in Aceton und Chlf., ll. in k. W. — *Hydrochininchloracetmethylamid*, $C_{23}H_{32}O_3N_2Cl$. F. bei 200°, ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf., Bzl. und W. — *Hydrochininchloracetäthylamid*, $C_{24}H_{34}O_3N_2Cl$, F. 160°. — *Hydrochininchloracetdimethylamid*, $C_{24}H_{34}O_3N_2Cl$. Amorphes Salz vom F. bei 200°. — *Hydrochininchloracetdiäthylamid*, $C_{26}H_{38}O_3N_2Cl$. Aus Chlf. + Lg. kleine Prismen vom F. (unter Zers.) 209—210°, $[\alpha]_D^{27,5} = -84,8^\circ$, $c = 0,854$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in k. Aceton, unl. in Bzl. Die Verb. besitzt einen scharfen bitteren Geschmack. — *Hydrochininchloracetylbenzylamin*, $C_{28}H_{34}O_3N_2Cl$. Aus käuflichem Butylalkohol empfindliche, glänzende Nadeln vom F. 197—198°, $[\alpha]_D^{23} = -42,5^\circ$, $c = 0,670$ (in W.), l. in W., ll. in Methylalkohol, A. und Chlf. Eine verd. wss. Lsg. gibt mit NaOH einen Nd. — *Hydrochininchloracetanilid*, $C_{28}H_{34}O_3N_2Cl \cdot 3H_2O$. Aus 50%ig. A. Rosetten empfindlicher Nadeln. F. 210°, $[\alpha]_D^{24} = -95,9^\circ$, $c = 0,824$ (in absol. A.). Das Hydrat ist swl. in k. W., l. in h. W., wl. in k. 50%ig. A. In 10%ig. wss. HCl l., das *Hydrochlorid* fällt bald in Form von Scheiben kleiner Nadeln aus. — *Hydrochininacetaniliddinitrat*, $C_{28}H_{34}O_3N_2 \cdot NO_2 \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O = C_{28}H_{30}O_2N_2 \cdot O_2N \cdot CH_2CONHC_6H_5 \cdot HNO_3$. Aus der wss. Lsg. der vorst. Verb. und HNO_3 . Lange, empfindliche Nadeln vom F. 145—150°, ll. in Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Chlf., unl. in h. Bzl., swl. in k. W., in h. W. mit grünlichgelber Farbe l. — *Hydrochinin-m-nitrochloracetanilid*, $C_{28}H_{32}O_3N_4Cl \cdot 2H_2O$. Aus 25%ig., dann 50%ig. A. kleine hellgraue Nadeln. F. (unter Zers.) 195—200°, l. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf. und Essigäther, swl. in k. Bzl. und k. W., ll. in h. Bzl., wl. in h. W. Die wss. Lsg. wird auf Zusatz von wss. NaOH leuchtend gelb. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminooacetanilid*, $C_{30}H_{37}O_4N_4Cl \cdot 3H_2O = C_{30}H_{36}O_4N_4 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4NHC(=O)CH_3$ (m). Farblose, radial angeordnete MM. kleiner Nadeln. F. 205—210°, ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in h. Aceton, Bzl. u. Essigäther. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminooacetanilid*, $C_{30}H_{37}O_4N_4Cl \cdot 3H_2O$. Aus W. Rosetten und Scheiben empfindlicher seidiger Nadeln. F. 205°, ll. in Methylalkohol, A., Aceton u. Chlf., wl. in h. Bzl. u. Essigäther. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminodimethylanilin*, $C_{30}H_{39}O_3N_4Cl = C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot ClCH_2CONH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ (p). Aus 50%ig. A. Aggregate kleiner cremefarbener Nadeln. F. (unter Zers.) 200°, $[\alpha]_D = -82,9^\circ$, $c = 1,037$ (in absol. A.). Ll. in Methylalkohol, A., Aceton und Chlf., swl. in k. W., l. in h. W. Die wss. Lsg. ergibt mit $FeCl_2$ eine bräunliche Rosafärbung. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminodiäthylanilin*, $C_{32}H_{41}O_3N_4Cl$. Aus h. Essigäther Scheiben empfindlicher Nadeln. F. 190—195°, $[\alpha]_D^{20} = -80,5^\circ$, $c = 1,118$ (absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Aceton, Chlf., Bzl. und h. Essigäther, wl. in k. Essigäther, swl. in k. W., l. in w. W. Mit $FeCl_2$ in W. reduziert

eine Lackfärbung. — *Hydrochinin-o-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus h. absol. A. + Ä. Rosetten langer flacher Plättchen. F. (unter Zers.) 185° , sl. in Methylalkohol, weniger ll. in absol. A. und Aceton, swl. in k. W., l. in h. W. In alkal. Suspension tritt leicht Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure ein. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus viel 50%ig. A. Kremefarbene Aggregate mkr. Blättchen, F. 205° . $[\alpha]_D^{21} = -115,7^\circ$, $c = 0,800$ (in absol. A.), ll. in absol. A., h. 50° /ig. A. und Methylalkohol, swl. in h. Aceton u. k. W. — *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O$. Aus h. W., welches wenig HCl enthält, kremefarbene, prismatische Nadeln. Das Anhydrid ist schwach schwefelgelb und schmilzt bei 200° , ll. in Methylalkohol und A., unl. in Aceton u. überschüssigem verd. Alkali, mit diazotierter Sulfanilsäure tritt Kupplung ein. — *Hydrochinin-p-chloracetylaminophenolhydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O$. Aus warmem W. unter Zusatz von konz. HCl kremefarbene Nadeln. Mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. tritt Dunkelgraufärbung ein, F. $196-197^\circ$, l. in A. und Methylalkohol, unl. in Chlf. u. Aceton. — *Hydrochinin-4-chloracetylaminobrenzcatechinhydrochlorid*, $C_{28}H_{34}O_5N_3Cl \cdot HCl \cdot 4,5H_2O = C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot Cl \cdot CH_2CONHC_6H_3(OH)_2 \cdot HCl(3,4)$. Schwachgelbe Nadeln vom F. $196-198^\circ$ zu einem Gel, bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. In W. l. mit $FeCl_3$ Olivgrünfärbung, die in Gelbbraun umschlägt. L. in Methylalkohol, wl. in absol. A., unl. in Aceton u. Chlf. — *Hydrochininchloracetyl-o-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus Butylalkohol Nadeln, F. bei 185° , $[\alpha]_D^{22} = -72,5^\circ$, $c = 0,904$ (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton, wl. in Bzl., l. in W. mit konz. H_2SO_4 tritt Gelbfärbung ein. — *Hydrochininchloracetyl-m-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus A. + Ä. Radiale Aggregate empfindlicher Nadeln, F. bei 190° , $[\alpha]_D^{23} = -102,9^\circ$, $c = 1,292$ (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Aceton, Bzl. und h. W. — *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$, bildet gelbe, rhombische Krystalle vom F. $170-171^\circ$, ll. in Methylalkohol und Chlf., wl. in absol. A., swl. in h. Aceton. Beim Erwärmen auf 80° wird HCl abgespalten. — *Hydrochininchloracetyl-p-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus Aceton + Lg. radial angeordnete empfindliche Nadeln, F. 190° , $[\alpha]_D^{20} = -93,9^\circ$, $c = 1,128$, (in absol. A.), sl. in Methylalkohol, A. und Chlf., ll. in Aceton, swl. in Ä., k. W. und Bzl. In konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe l. — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, gelbe, hexagonale prismatische Platten vom Zersetzungspunkt 190° , wl. in k. absol. A., ll. in der Wärme sowie in Methylalkohol. Die wss. Lsg. schäumt leicht. — *Hydrochininchloracetyl-o-phenetidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 2,5H_2O = C_{30}H_{36}O_4N_3 \cdot ClCH_2CO NH \cdot C_6H_4OC_2H_5$ (o). Aus W. Rosetten und Scheiben empfindlicher Nadeln, F. 170 bis 172° , ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton, swl. in Ä. — *Hydrochininchloracetyl-m-phenetidinhydrochlorid*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$. Citronengelbe, rhombische, hygroskopische Krystalle vom F. $173-174^\circ$, ll. in W., Chlf. u. h. Aceton, wl. in k. absol. A., l. in der Wärme. — *Hydrochininchloracetyl-p-phenetidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 2,5H_2O$. Aus W. Scheiben empfindlicher Nadeln, F. 210° , $[\alpha]_D^{27,5} = -89,1^\circ$, $c = 1,033$ (in 95%ig. A.), sl. in absol. A., Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in Ä. In konz. H_2SO_4 mit strohgelber Farbe l. — *Hydrochinin-4-chloracetylaminogujacol*, $C_{29}H_{36}O_5N_3Cl \cdot 2H_2O = C_{26}H_{26}O_3N_2 \cdot (4,5)(HO)(CH_2O)_6H_3NHCOC_2H_4Cl$. Empfindliche, verfilzte, fast farblose Nadeln, F. 215° . Mit $FeCl_3$ resultiert in W. eine orangene Färbung, ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., swl. in h. Aceton, unl. in h. Bzl. Mit schwach grünlichgelber Farbe in konz. H_2SO_4 l. — *Hydrochinin-3,4-methylenedioxychloracetanilid*, $C_{29}H_{34}O_5N_3Cl \cdot H_2O = C_{20}H_{26}O_2N_2(3,4)CH_2O_2C_6H_3NHCO \cdot CH_2Cl$. Aus Methyläthylketon Scheiben langer empfindlicher Nadeln, F. 185° , ll. in Methylalkohol, A., h. W. u. Chlf., wl. in Aceton. Mit konz. H_2SO_4 resultiert eine citronengelbe Färbung. — *Hydrochinin-3,4-dimethoxychloracetanilid*, $C_{30}H_{38}O_5N_3Cl$. Aus Aceton + Lg. haarartige Nadeln und diamantförmige Platten, F. (unter Zers.) 205 bis 210° , ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in Aceton, swl. in k. W., l. in h.

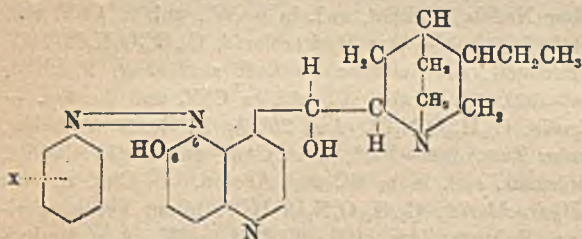
W. In konz. H_2SO_4 u. verd. HCl mit gelber Farbe l. — *Hydrochinin-m-chloracetylaminobenzolsulfonamid*, $C_{23}H_{26}O_5N_4ClS = C_{20}H_{26}O_5N_4 \cdot ClCH_2CONHC_6H_4SO_2NH_2$ (m.). Aus Methylalkohol schwach rötliche, glänzende, hexagonale Plättchen vom Zersetzungspunkt 200—205°, l. in h. W. und verd. Alkalien und verd. Säuren, wl. in k. Methylalkohol und A., leichter l. in der Wärme, wl. in Aceton, unl. in h. Chlf.

Quaternäre Salze des Hydrochinidins. *Hydrochinidinchloracetamid*, $C_{23}H_{30}O_5N_3Cl \cdot 5H_2O$. Aus wenig W., kleine Blättchen, F. (unter Zers.) 210°, $[\alpha]_D^{25} = +179,9^\circ$, $c = 1,078$ (in W.), ll. in W., Methylalkohol, A., Chlf. u. Aceton, wl. in Bzl. — *Hydrochinidin-p-chloracetylaminophenol*, $C_{28}H_{34}O_4N_3Cl$. Aus h. absol. A. + A., Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 285°, swl. in h. W., unl. in Chlf. und Aceton, l. in absol. A., ll. in Methylalkohol. — Das *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet schwachgelbe, kleine Prismen, die in feuchter Luft zerfließen, F. (unter Zers.) 245—250°, l. in Methylalkohol, wl. in abs. A., unl. in Chlf. und Aceton. — *Hydrochinidinchloracetyl-p-anisidin*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl$. Aus 25%ig. A. Rosetten flacher, kremefarbener Prismen, F. (unter Zers.) 260—265°, l. in Chlf. und Methylalkohol, wl. in absol. A., ll. beim Erwärmen, swl. in h. W. und Aceton. In Chlf. optisch inaktiv ($c = 1,019$). — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet gelbe, perlmutterartige, rundliche Schuppen, F. (unter Zers.) 196—200°, ll. in W., A. u. Methylalkohol, wl. in Chlf., swl. in Aceton.

Quaternäre Salze des Hydrocupreins. *Hydrocupreinchloracetamidhydrochlorid*, $C_{22}H_{33}O_3N_3Cl \cdot HCl$. B. über das Jodid, gelbe M. von Sphäroiden mkr. Nadeln, F. (unter Zers.) 213—214°, ll. in Methylalkohol, sl. in k. W. und absol. A., unl. in Chlf. u. Aceton. — *Hydrocupreinchloracetyl-p-anisidinhydrochlorid*, $C_{23}H_{34}O_4N_3Cl \cdot HCl$. B. aus 3,3 g Hydrocuprein, 2 g NaJ (wasserfrei) u. 2 g Chloracetyl-p-anisidin durch 1-stdg. Kochen in Aceton. Radiale MM. kleiner schwachgelber Nadeln, F. 210°, ll. in W., Methylalkohol, h. absol. A. und Chlf., l. in absol. A. Die wss. Lag. ergibt mit $FeCl_3$ eine schwache Braunfärbung.

Quaternäre Salze des Äthylhydrocupreins. *Äthylhydrocupreinmethylchlorid*, $C_{23}H_{31}O_3N_3Cl \cdot 2,5H_2O$. B. aus dem Jodid. Aus W. seidige Nadeln. F. 198 bis 199°, $[\alpha]_D^{25} = -176,7^\circ$, $c = 0,651$ (in W.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf., wl. in Aceton. — *Äthylhydrocupreinjodacetamid*, $C_{25}H_{32}O_3N_3J \cdot 3H_2O$. Aus W. Rosetten von Nadeln und langer, schmaler Platten, F. 185°; $[\alpha]_D^{25} = -115,4^\circ$, $c = 0,910$ (in absol. A.), ll. in Methylalkohol, A., Chlf. und Aceton. — *Äthylhydrocupreinchloracetamid*, $C_{23}H_{32}O_3N_3Cl \cdot 3H_2O$. Aus W. hellgelbe Aggregate langer, schmaler Platten, F. 195°, $[\alpha]_D^{25} = -114,8^\circ$, $c = 1,124$ (in W.), ll. in absol. A. — *Äthylhydrocuprein-p-chloracetylaminophenol*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot H_2O$. Aus Methyläthylketon Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 178—182°, $[\alpha]_D^{25} = -71,8^\circ$, $c = 0,844$ (in absol. A.), ll. in absol. A., swl. in W. und Aceton, wl. in Chlf. — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{36}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet Rosetten empfindlicher Nadeln, F. 196—197°, ll. in W., Methylalkohol u. A., unl. in Aceton. — *Äthylhydrocupreinchloracetyl-p-anisidin*, $C_{30}H_{38}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus Methyläthylketon, dann aus W., empfindliche haarfeine Nadeln, F. 200°, $[\alpha]_D^{25} = -69,0^\circ$, $c = 1,574$ (in absol. A.), ll. in A., Methylalkohol, Chlf., langsam in Aceton, swl. in W. Mit konz. H_2SO_4 tritt hellgelbe Färbung ein. — Das *Hydrochlorid*, $C_{29}H_{38}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet prismatische Nadeln, F. (unter Zers.) 204—205°, ll. in A. und Methylalkohol, wl. in W. unter Hydrolyse. — *Äthylhydrocupreinchloracetyl-p-phenetidid*, $C_{31}H_{40}O_4N_3Cl \cdot 1,5H_2O$. Aus h. W. wollige M. empfindlicher Nadeln, F. (unter geringer Zers.) 210°, $[\alpha]_D^{25.5} = -75,25^\circ$, $c = 0,917$ (in 95%ig. A.), sl. in Chlf., ll. in Methylalkohol und A., l. in Aceton, swl. in h. W. — Das *Hydrochlorid*, $C_{31}H_{40}O_4N_3Cl \cdot HCl$, bildet Aggregate dicker Platten mit spitzen Enden, F. (unter Zers.) 208°, langsam in W. l., ll. in absol. A. u. Chlf., swl. in Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2090—2120. Dez. [1/10.] 1919. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research, Lab.)

Michael Heidelberger und Walter A. Jacobs, Synthesen in der Cinchoninreihe. Teil III. *Über Azofarbstoffe, die sich von Hydrocuprein und Hydrocupreidin ableiten.* (Teil II. vgl. JACOBS und HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2090; vorst. Ref.) Die Arbeit ist bereits im Juni 1919 der New York Section of the Am. Chem. Soc. vorgelegt, erst später erhielten Vff. Kenntnis von der Arbeit von GIEMSA und HALBERKANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 906; C. 1919. III. 52), die über Azocinchoninverb. berichtet, aber nur eine der in dieser Arbeit beschriebenen Verb.: Das p-Sulfophenylazohydrocuprein enthält. *Hydrocuprein* und *Hydrocupreidin* verhalten sich als Phenole und ergeben mit diazotierten aromatischen Aminen gut definierte Azofarbstoffe. Es ist anzunehmen, daß die 5-Stellung (ana) des Chinolinkerns (s. nebenst. Formel) die Stelle des Eintrittes der Azogruppe ist, da dies die einzige Stellung ist, die die üblichen Regeln für die Substitution eines 6-Oxychinolinderivats rechtfertigt. GIEMSA und HALBERKANN (loc. cit.) kommen zu dem gleichen Ergebnis. Die Phenyl- und Tolylfarbstoffe, sowie diejenigen mit m-Substituenten des Benzolringes ergeben in verd. Säuren orangene bis orangenrote Lsgg., Seide wird orange verschiedener Tönung gefärbt, o- und p-Alkoxygruppen vertiefen die Farben gegen Rot, die aus Naphthylaminen erhaltenen Farbstoffe färben Seide tiefrot. Die erhaltenen Substanzen haben die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben. Die Farbstoffe geben klare, tiefrote bis purpurrote Lsgg. in A. bei Zusatz von n. NaOH. Viele der Verb. besitzen starke, bakterientötende Eigenschaften, über die (a. a. O.) von MARTHA WOLSTEIN berichtet wird.



Versuchsteil. Das allgemeine Herstellungsverf. ist folgendes: Die aromatischen Amine werden in verd. HCl, die 4 Äquivalente der Säure enthält, diazotiert. Die Lsg. wird dann langsam zu einer stark gerührten Lsg. des Alkaloids in verd. NaOH gegeben. Die Menge Alkali beträgt 6 Äquivalente, d. h. zwei überschüssige auf die vorhandene HCl bezogen. Das Vol. der alkal. Lsg. beträgt 100—150 ccm für 3,1 g (0,01 Mol.) der Base, die Temp. 10—15°. Der Farbstoff fällt in den meisten Fällen als flockiger Nd. aus und wird vervollständigt durch Zusatz von NH₄Cl. Zur Reinigung wird mit sehr verd. HCl verrieben, filtriert und mit NH₃ ausgefällt.

I. Von Hydrocuprein abgeleitete Farbstoffe. *Phenylazohydrocuprein*, C₂₅H₂₅O₂N₄. Orangerotes, amorphes, ll. Pulver. F. 130°. In 2%ig. Alkali mit kirschroter Farbe l. In konz. H₂SO₄ mit tief orangebrauner Farbe l. — *Phenylazohydrocupreinhydrochlorid*, C₂₅H₂₅O₂N₄·2HCl·4H₂O. Aus wenig 10%ig. HCl dunkelrote Nadeln. F. 181—183° (unter Zers.). Ll. in k. W., A., Methylalkohol und Chlf. Unl. in Ä. und h. Bzl., swl. in h. Aceton. Wss. Lsgg. werden durch Zinnchlorür unter B. von Anilinhydrochlorid und Aminohydrocupreinhydrochlorid leicht zers. — *o-Tolylazohydrocuprein*, C₂₅H₃₀O₂N₄. Aus h. A. tiefrote, sphäroidale MM. mkr. Krystalle, die von 110—130° zu einem Teer schm. Ll. in h. Methylalkohol und A., wl. bei 0°. Sll. in Chlf. und Bzl., wl. in Aceton. In konz. H₂SO₄ mit orangenroter Farbe l., teilweise l. in h., 5%ig. NaOH mit kirschroter Farbe. — *m-Tolylazohydrocuprein*, C₂₅H₃₀O₂N₄. Orangerotes, ll., amorphes Pulver. In h., n. NaOH mit dunkelroter Farbe l. F. 125—130°. — Das *Dihydrochlorid*, C₂₅H₃₀O₂N₄·2HCl·1,5H₂O, rote Krystalle, Zers.-Punkt 195°. Sll. in Methylalkohol, weniger l. in abs. A. Swl. in Aceton u. Chlf., l. in h. Chlf. In W. mit rötlich-orangener

Farbe l. — *p*-Tolylazohydrocuprein, $C_{16}H_{18}O_2N_4$. Aus h. Amylalkohol orangefarbene Blättchen. F. 202—205°. Wl. in k., absol. Methylalkohol, A. und Aceton, ll. in der Wärme, sowie in Chlf. und Toluol. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist leuchtendrot, in verd. Säuren orangefarben.

α -Naphthylazohydrocuprein, $C_{19}H_{20}O_2N_4$. Aus Aceton kupferfarbene Plättchen. Aus A. tief kastanienbraune Platten mit Bronzeglanz, die zu einem dunkel purpurroten Pulver vom F. 146—149° zerfallen. L. in h. A. u. Aceton, ll. in k. Methylalkohol und Bzl., sl. in Chlf., swl. in A. und h., verd. NaOH. In konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe l., in verd. HCl mit leuchtend roter Farbe l. — β -Naphthylazohydrocuprein, $C_{19}H_{18}O_4N_4$. Aus h. Amylalkohol scharlachrote Nadeln vom Zers.-Punkt 240—244°. In verd. HCl mit leuchtend orangefarbener Farbe l., in H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe l. L. in Chlf., swl. in A., Aceton und Bzl., unl. in h., verd. NaOH.

— *Diphenyl-p-bisazohydrocuprein*, $C_{20}H_{24}O_4N_8$. Zur B. werden 1,4 g Benzidin in h. W., welches 13 g konz. HCl enthält, gel. und mit 1,5 g $NaNO_2$ diazotiert. Die Lsg. wird mit 4,5 g Hydrocuprein in 180 ccm n. NaOH, die auf 300 ccm verd. sind, diazotiert. Aus Pyridin, vorsichtig mit W. ausgefällt, purpurbraunes Pulver. F. über 204°. Zers.-Punkt bei 220°. Ll. in Chlf., wl. in absol. A. und Bzl., swl. in Ä. In verd. Säuren mit tief purpurroter Farbe l., in h., n. NaOH teilweise mit dunkelroter Farbe l. In konz. H_2SO_4 intensiv tiefblau l. — *m*-Nitrophenylazohydrocuprein, $C_{15}H_{17}O_4N_5$. 2,1 g *m*-Nitranilin werden in 25,4 g h., konz. HCl (1 : 1) gel. und unter 10° diazotiert. Die Lsg. gibt man zu einer Lsg. von 4,5 g Alkaloid in 200 ccm n. NaOH + 100 ccm W., die 14,3 g $NaHCO_3$ enthalten bei 10—15°. Aus A. Aggregate roter Plättchen mit orangem Glanz. F. 150,5 bis 151,5°. In konz. H_2SO_4 , sowie verd. Säuren orangefarben l., mit h., n. NaOH tiefrote Lsg. Ll. in h. Methylalkohol und A., wl. in der Kälte, l. in Aceton, Bzl. und Chlf. — *p*-Nitrophenylazohydrocuprein, $C_{15}H_{17}O_4N_5$. Aus Butylalkohol braunrote Platten und Prismen. F. (unter Zers.) 220°. In konz. H_2SO_4 u. verd. Säuren orangefarben l., in h., n. NaOH tief purpurfarben l. Wl. in h. A. und Aceton, l. in h. Methylalkohol und h. Bzl., wl. in k. Bzl. Sl. in Chlf.

m-Acetaminophenylazohydrocuprein, $C_{17}H_{21}O_3N_5$. Tief kastanienfarbenes, amorphes Pulver mit grünlichem Reflex. F. 155—180°. In verd. HCl mit tieferer, in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe l. In Methylalkohol und A. unter B. roter Lsgg. zum Teil l., wl. in Aceton, ll. in Chlf. Die Lsg. in verd. NaOH ist tief purpurfarben. — *m*-Uraminophenylazohydrocuprein, $C_{18}H_{20}O_3N_5$. Amorphes Pulver. F. (unter Zers.) 165—185°. In verd. HCl orangefarbene Lsg., in verd. Alkali kirschrote Lsg. In konz. H_2SO_4 tief orangefarbene Lsg. Ll. in Methylalkohol, wl. in A., Aceton u. Chlf., swl. in W. — *p*-Aminophenylazohydrocuprein, $C_{15}H_{19}O_2N_5$. Purpurbraune, amorphe Flocken vom F. 155—165°. Wl. in k. W. mit purpurner Farbe, ll. in h. W. mit braunroter Farbe, in konz. H_2SO_4 orangebraune Lsg. Ll. in Methylalkohol, A. und Chlf., wl. in k. Bzl. — *p*-Acetaminophenylazohydrocuprein, $C_{17}H_{21}O_3N_5 \cdot 1,5H_2O$. Tief kastanienfarbige, mkr. Rhomben. F. 153—162°. Ll. in Methylalkohol, A. und Aceton, wl. in Bzl., mit verd. NaOH purpurrote Lsg., mit konz. H_2SO_4 orangefarbene Lsg. — *p*-Uraminophenylazohydrocuprein, $C_{18}H_{20}O_3N_5$. Tief kastanienbraune Rhomben. F. 190°. In A. und Methylalkohol zum Teil l. Wl. in h. Aceton und Chlf., in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe l. In verd. Alkali mit purpurroter Farbe l., in verd. Säuren mit roter Farbe l. — *p*-Oxyphenylazohydrocuprein, $C_{15}H_{19}O_3N_5 \cdot 0,5C_4H_9OH$. Aus h. Butylalkohol durch Ausfällen mit Ä. + Lg. Tief kastanienbraune Sphäroide mkr. Nadeln. F. 150—160°. Ll. in Methylalkohol und A. Wl. in Aceton, l. in der Hitze. In konz. H_2SO_4 mit intensiv roter, in verd. HCl mit leuchtend roter Farbe und in verd. NaOH mit kirschroter Farbe l. Das Dihydrochlorid bildet empfindliche rote Nadeln.

p-Benzoyloxyphenylazohydrocupreindihydrochlorid, $C_{22}H_{23}O_4N_4 \cdot 2HCl \cdot 2,5H_2O$. II. 1.

Kleine, orangene Nadeln. Zers.-Punkt 185—195°; ll. in W. und Methylalkohol, l. in A. und Chlf., swl. in h. Aceton. In konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe l. — *2-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Dunkelrotes, amorphes Pulver, F. 160°, ll. in A., Aceton und Bzl., wl. in Ä. In konz. H_2SO_4 mit intensiv purpurroter Farbe l., in h. 5%ig. NaOH kirschrot löslich. — *3-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Aus Butylalkohol dunkelrote Rhomben mit Goldglanz, F. 188—190°. Mit alkoh. n.-NaOH tiefrote, mit verd. Säuren orangefarbene, mit konz. H_2SO_4 tiefbraune Lsg., ll. in k. Chlf. und h. Bzl., wl. in k. Bzl., swl. in k. Methylalkohol, A. und Aceton, leichter löslich beim Kochen. — *4-Methoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{30}O_3N_4$. Aus Amylalkohol tiefrote Platten. F. (unter Zers.) 213—215°. In Chlf. leichter l. als in den anderen Lösungsmitteln, ll. in h. Bzl. und Amylalkohol, wl. in der Kälte. Mit verd. Säuren leuchtend rote und mit konz. H_2SO_4 tief purpurne Lsg., die bald in Tiefrot mit purpurner Fluoreszenz übergeht. — *2-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Scharlachfarbenes, amorphes Pulver, F. 135 bis 140°. In Lg. leichter l. als in den übrigen Lösungsmitteln. Mit verd. HCl leuchtend rote, mit konz. H_2SO_4 tief purpurrote Lsg. — *2-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Orangerotes Pulver, in Lg. und Ä. weniger l. als in den anderen Lösungsmitteln. Mit HCl tief orangerote, mit konz. H_2SO_4 tief braunrote Lsg., F. 125°. — *4-Äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_3N_4$. Aus A. leuchtend rotes Krystallpulver, F. 156—161°. Mit verd. HCl leuchtend rote, mit h. verd. NaOH purpurrote Lsg., desgleichen mit konz. H_2SO_4 . Mit Ausnahme von Lg. ll. — *3,4-Methylenedioxyphenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{28}O_4N_4$. Aus h. Aceton tief kastanienbraune Mikrokristalle, F. 177—184°. Mit konz. H_2SO_4 tiefblaue, mit verd. Säuren tiefrote Lg., mit alkoh. n. NaOH tiefrote Lsg.; ll. in k. Chlf., l. in k. Methylalkohol, A. u. Bzl., ll. in der Wärme. — *3,4-Dimethoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{27}H_{32}O_4N_4$. Rotes, amorphes Pulver, F. bei 180°. Mit verd. Säuren leuchtendrote, mit verd. Alkali kirschrote, mit konz. H_2SO_4 rötviolette Lsg. Mit Ausnahme von Lg. ll. — *3-Methoxy-4-äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{34}O_4N_4$. Aus Aceton tiefrotes Pulver, F. 135°. Mit Ausnahme von Lg. ll. Mit verd. Alkali kirschrote, mit verd. Säuren tiefrote, mit konz. H_2SO_4 intensiv violette Lsg. — *4-Methoxy-5-äthoxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{34}O_4N_4$. Dunkelrote, amorphe M. Mit verd. Säuren tiefrote, mit konz. H_2SO_4 tiefviolette Lsg. In Lg. u. Ä. weniger ll. als in den übrigen Lösungsmitteln. F. 120°. — *3,4-Dimethoxy-6-carboxyphenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{32}O_6N_4$. B. aus 6-Aminoveratrinensäure, tiefkastanienbraunes Pulver. F. (unter Zers.) 236°. Wl. in den üblichen Lösungsmitteln. Mit verd. HCl kirschrote, mit konz. H_2SO_4 tiefviolette Lsg.

6-Aminoveratinsäure, $C_9H_{11}O_4N$. B. durch Reduktion des aus Methylveratrinat und HNO_3 erhaltenen Nitroprodd. mit $SnCl_2$ in methylalkoh. HCl und Verseifung. Aus Essigäther dicke Platten, in W. swl., in Aceton leichter l. als in den üblichen Lösungsmitteln, F. 186°. Mit $FeCl_3$ in W. indigoblaue Färbung. — *O-Phenyllykollsäure-p-azohydrocuprein*, $C_{27}H_{30}O_5N_4 \cdot 4H_2O = p-HO_2C \cdot H_2C \cdot O \cdot C_6H_4N : NC_{19}H_{22}O_2N_2$. B. aus p-Aminophenoxeyessigsäure. Aus 50%ig. A. leuchtend rote Nadeln. F. (unter Zers.) 199—200°. Ll. in Chlf. und Aceton; wl. in Methylalkohol und A. Mit konz. H_2SO_4 tiefrote Lsg. — *m-Carboxamidophenylazohydrocuprein*, $C_{28}H_{30}O_5N_5 = m-H_2NOCC_6H_4N : NC_{19}H_{22}O_2N_2$. Amorphes Pulver, Zers.-Punkt 195°, ll. in A., wl. in Chlf., Aceton u. Bzl. Mit n. NaOH tiefrote Lsg. Das *Dihydrochlorid* bildet flache, orangefarbene, mkr. Nadeln. — *p-Sulfophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{28}O_5N_4 \cdot 3H_2O$. Aus dem scharlachroten *Na-Salz*, $C_{25}H_{27}O_5N_4 \cdot 3,5H_2O$, leuchtend orangebraune Blättchen. Aus 50%ig. A. rote Prismen. F. (unter Zers.) 252°. Mit konz. H_2SO_4 orangefarbene Lsg.; l. in Methylalkohol, wl. in A. und Chlf. — *m-Sulfoamidophenylazohydrocuprein*, $C_{25}H_{29}O_4N_5S = m-H_2NO_2SC_6H_4N : N \cdot C_{19}H_{22}O_2N_2$. Orangebraune, amorphe M., F. 190°. Mit konz. H_2SO_4 orangefarbene, mit verd. Säure orangefarbene, mit verd. NaOH

tief kirschrote Lsg. — *p-Sulfoaminophenylazohydrocuprein*, $C_{26}H_{29}O_4N_5S$. Orangebraune, amorphe M., F. 190°. Mit konz. H_2SO_4 orangebraune, mit verd. Säuren orangerote und mit verd. Alkali tief kirschrote Lsg., ll. in A., wl. in Bzl. — *Chinohyl-G-azohydrocuprein*, $C_{28}H_{39}O_2N_6$. Aus Amylalkohol rote Plättchen, F. 232 bis 234°; ll. in Chlf. und h. Amylalkohol, swl. in h. A., Aceton und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 rötliche, orangene, mit verd. Säuren orangerote, mit alkoh. Alkali kirschrote Lsg.

II. Azofarbstoffe des Hydrocupreidins. *Phenylazohydrocupreidin*, $C_{28}H_{39}O_2N_4$. Aus A. granatfarbene Rhomben, F. 183—185°; l. in A., Methyl- und Amylalkohol, sowie Aceton, ll. in der Wärme, sowie in Chlf. und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 rötlich orangebraune Lsg. — Das *Dihydrochlorid*, $C_{28}H_{39}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$, orangerote Plättchen, F. 220—221° (unter Zers.); ll. in Methylalkohol, l. in Chlf., swl. in k. absol. A. — α -*Naphthylazohydrocupreidin*, $C_{29}H_{30}O_2N_4$. Aus Amylalkohol tiefrote Nadeln, F. 132—140°, sl. in Chlf. und Bzl., ll. in Aceton, swl. in A. und Methylalkohol, leichter l. in der Wärme mit konz. H_2SO_4 tiefblaue, mit verd. Alkalien tiefrote Lsg. — *p-Nitrophenylazohydrocupreidin*, $C_{25}H_{27}O_2N_5$. Aus A. rote Mikrokristalle, F. 155—160°; l. in k. Methylalkohol und A., ll. in der Wärme, sl. in Chlf., Aceton und Bzl. Mit konz. H_2SO_4 verd. Säuren und verd. alkoh. Alkalien tief purpurne Lsgg. — *p-Sulfophenylazohydrocupreidin*, $C_{25}H_{28}O_5N_4S \cdot 5,5H_2O$. Aus W., dann aus 50%ig. A. orangerote Kristalle. F. (unter Zers.) 247°. Mit konz. H_2SO_4 und verd. Säuren orangene, mit verd. Alkalicarbonaten braunrote, mit verd. Alkalien purpurrote Lsgg.; l. in Methylalkohol, A., Chlf. u. Aceton. — *Phenylazo-6-oxychinolin*, $C_{16}H_{11}ON_3$. Kleine, rote Blättchen, F. 160—161,5°. Die Löslichkeiten u. Farbrkk. sind die gleichen wie mit den entsprechenden Hydrocuprein- u. Hydrocupreidinderivaten erhaltenen (vgl. MATHÉUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1642). (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2131—47. Dez. [6/10.] 1919. New York, ROCKEFELLER Inst. für Medical Research Lab.)

STEINHORST.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Louis Reverdin, *Experimentelle und beschreibende Untersuchung des Phytoplanktons der Gewässer des Genfer Sees*. Außer rein botanischen Angaben enthält die Arbeit Verss. über die Einw. verschiedener Nährlagg. und anderer Faktoren auf Kulturen von Algen des Genfer Sees. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 1. 302—45. Juli-August 1919.)

KEMPE.

W. B. Bottomley, *Die Wirkung von Stickstoff bindenden Organismen und Nucleinsäurederivaten auf das Pflanzenwachstum*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 90. 39; C. 1919. I. 92.) Ein Zusatz von aus Torf gewonnenen Nucleinsäurederivaten oder von im Autoklaven erhitzter Kulturen Stickstoff bindender Bakterien (*Azotobacter chroococcum* und *Bacillus radiceicola*) zu Wasserkulturen von *Lemna minor*, steigert deren Wachstum beträchtlich. Die Aschenbestandteile der Zusatzmittel haben nicht diese Wrkg. Besonders wirksam erwies sich ein Gemisch der Zusatzmittel. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 91. 83—95. 1/1. 1920. [6/6. 1919.])

KEMPE.

Joseph Samuel Hepburn, E. Quintard St. John und Frank Morton Jones, *Die Aufnahme von Nahrungstoffen und damit zusammenhängende Erscheinungen in den Kannen von Sarraceniaceen*. Der Nectar an den Kannen der untersuchten Sarraceniaceen enthält reduzierenden Zucker. Die Fl. in den Kannen betäubt Insekten und enthält ein proteolytisches Enzym. Offene Kannen mit gefangenen Insekten enthalten Eiweiß zersetzende Bakterien, geschlossene Kannen dagegen nicht. Die Sekretion der Kannenfl. wird durch Zugabe von Nahrungsmitteln be-

einflößt. Nach Zugabe von Säure oder Alkali zu der Kannenfl. wird die ursprüngliche Rk. nach wenig Tagen wieder hergestellt. W., N-Verbb., Phosphate und Lithiumsalze, in die Kannen eingeführt, wurden von den Pflanzen absorbiert. (Journ. Franklin Inst. 189. 147—84. Febrnar. Pennsylvania-Univ. Botan. Lab.) KEMPE.

J. Größ, *Lithogene und normale Verkalkung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34. 456; C. 1916. II. 1033.) Beschreibung von Verkalkungen bei Pflanzen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37. 531—43. 25/2. [30/12. 1919.]) RAMMSTEDT.

J. E. Brauer, *Verfahren zur Züchtung von Pilzen, insbesondere Kahlhefen zur Eiweißgewinnung.* Die Pilze werden in Acetaldehyd und dessen Polymerisations- u. Kondensationsprodd., wie Paraldehyd, Aldol, Essigester, Aldehydharz, Aldehydammoniak, gezüchtet unter Beigabe der nötigen Salze u. N-Verbb. Das Verf. hat den Vorteil, daß wertvolle Nähr- u. Futterstoffe, wie Kohlenhydrate, dabei erspart werden. (Neueste Erfindungen 46. 453—55. Tuchorze.) RÜHLE.

W. Henneberg, *Die Zellgröße und Zellform der untergärigen Bierhefemasse „U“ unter verschiedenen Züchtungsbedingungen.* Rundliche Formen, soweit nicht Rassen-eigentümlichkeit, deuten Wachstumsbehinderungen an. Längliche Zellen sind die eigentlichen Normalzellen. Die Hefezellen beeinflussen schon bei verhältnismäßig sehr geringer Einsaat in Würzen gegenseitig ungünstig das Vermehrungsvermögen; Ansammlung von A. Selten erreichen die Zellen unter den gewöhnlichen Verhältnissen ihre Maximalgröße. Ahnenzellen sind meist große Zellen, die infolge zahlreicher Sproßnarben keine gleichmäßige Zellform besitzen. Das V. vieler meist sehr kleiner, noch nicht fortpflanzungsfähiger sogenannter Jungzellen deutet auf Hunger, ist daher ein schlechtes Zeichen für Preßhefen. Das Eigentümliche für Hefen ist die Verschiedenheit der Zellgröße. Zellen mit ungewöhnlich viel Glykogen von meist besonderer Form und Größe sind pathologisch. Außer Größe und Form vererben sich auch Krüppelwachstum und Inhaltseigentümlichkeiten. (Wchschr. f. Brauerei 37. 91—94. 13/3. 103—6. 20/3. 111—14. 27/3. 125—28. 3/4. 132—35. 10/4. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) RAMMSTEDT.

Th. Bokorny, *Naturgeschichtliche Betrachtungen über die Hefe.* (Vgl. Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 59. 1323; C. 1920. I. 341.) Zusammenfassende Besprechung älterer und neuerer Arbeiten unter Anführung eigener Verss. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1920. 369—70. 19/4. 373—74. 20/4. 381—82. 22/4.) RAMMSTEDT.

G. Linossier, *Die Vitamine und die Pilze.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 381; C. 1919. III. 57.) Verschiedene Arten niedriger Pilze können bei sonst geeigneten Nährböden der äußeren Zufuhr von Vitaminen entraten, andere nicht ohne Verschlechterung des Wachstums. In den Nährflüssigkeiten, in denen jene Arten gewachsen waren, ließen sich Vitamine nachweisen, um so reichlicher, je unabhängiger das Wachstum der betreffenden Art von Vitaminzufuhr ist. (C. r. soc. de biologie 83. 346—49. 20/3.)* SPIEGEL.

Albert C. Hunter und Charles Thom, *Ein aerober, sporenbildender Bacillus in Salmkonserven.* Systematische Unterss. von 530 Dosen Salmkonserven ergaben 237 nicht sterile Dosen, von denen 224 den gleichen *Bacillus der Mesentericus-gruppe* enthielten. Sporenbildend, aerob, grampositiv, beweglich, erzeugt in kohlenhydrathaltigem Medium um seine Kolonie einen dunkelroten Ring. Zers. sehr schnell den Fisch. Die morphologischen, kulturellen und biochemischen Eigenschaften werden näher beschrieben. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 655—57. 1/7. [19/4.] 1919. Washington, D. C. Bureau of Chemistry des Dept. für Landwirtschaft.) GRIMME.

4. Tierphysiologie.

A. Rochaix, *Die Ernährung tierischen Ursprungs.* Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (Bull. Sciences Pharmacol. 26. 413 ff.; C. 1920. I. 432) über die

Zus. einer zweckmäßigen Ernährung. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 42—53. Jan. Inst. Bactériologique de Lyon et de Sud-Est.) MANZ.

C. F. Langworthy und H. J. Deuel, *Die Wirkung des Mahlens auf die Verdaulichkeit von Grahmehl*. Je feiner ein kleiehaltiges Mehl gemahlen ist, um so vollständiger wird es ausgenutzt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 5. 514—17. Nov. [14/10.] 1919. Wirtschaftsamt des U. S.-Dep. of Agric.) KEMPE.

Klotz, *Säuglingsernährung mit sauer gewordener Milch*. Bestätigung der Beobachtung von RIETSCHEL (vgl. Münch. med. Wchschr. 67. 35; C. 1920. I. 343). (Münch. med. Wchschr. 67. 372. 26/3. Lübeck.) BORINSKI.

Cluzet, Chevalier und Kofman, *Wirkung des Radiums auf das Oxyhämoglobin und die Blutkörperchen*. (Vgl. CHAMBERS u. RUSS, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 124; C. 1911. II. 1156.) Bei Anwendung der üblichen Pt-Hülsen, die α -Strahlen zurückhalten, wurde nach 30 Stdn. Bräunung von Oxyhämoglobinlg. beobachtet, die bei längerer Bestrahlung sich vertieft. Spektroskopisch wurde nach lediglich mit der benutzten Menge Ra wechselnder Zeit eine leichte Verschiebung des zweiten Absorptionsstreifens nach Blau hin festgestellt, niemals aber STOKESSche oder Methämoglobinstreifen. — Menschliche Blutkörperchen wurden nach 36—48 Stdn. bei 37° durch die gleiche Bestrahlungsart völlig gelöst. (C. r. soc. de biologie 83. 271—72. 6/3.* Lyon, Service de Phys. biolog., Radiol. et Physiothér. de l'Univ.) SPIEGEL.

Herm. Schwenke, *Vergiftung durch Benzoldampf*. (Vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung 62. 656; C. 1920. I. 437.) Bericht über weitere Fälle von Benzolvergiftungen. Reine Benzoldämpfe wirken berauschend, dann betäubend, schließlich tödlich. Rohbenzol- oder Benzolvorlaufdämpfe sind giftiger und betäuben schneller. (Journ. f. Gasbeleuchtung 63. 142—43. 28/2. Herringen [Kr. Hamm].) PFLÜCKE.

W. Heubner, *Die Erkrankungen durch Kampfgase*. Die verschiedenartigen Wrkgg. der als Kampfmittel verwendeten Gase auf den menschlichen Körper, besonders die Vergiftung durch *Thiodiglykolchlorid* werden beschrieben. (Naturwissenschaften 8. 247—56. 26/3. Göttingen.) BORINSKI.

C. H. Bertram Bond, *Nascierender Zustand als eine verstärkende Kraft in der praktischen Heilkunde*. Bei der Behandlung von hartnäckigen Hautkrankheiten erwies sich an Stelle der üblichen Schwefelsalbe etc. die Anwendung von Schwefel in statu nascendi in Form einer wss. Lsg. von Natriumthiosulfat und verd. HCl, die nacheinander auf die Haut aufgetragen werden, von besonderer Wirkung. (Pharmaceutical Journ. 104. 344. 3/4. [29/3.] Birmingham.) MANZ.

R. Höber, *Über die Bedeutung einiger Ionengleichgewichte für die Physiologie und Pathologie*. Vortrag über die Bedeutung der Ionen bei einigen Lebensvorgängen. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 425—28. 15/4. Kiel.) BORINSKI.

U. Ebbecke, *Chronische Narkosewirkung und rhythmische Reflexe*. Die bei Narkosen beobachteten rhythmischen Bewegungen konnten bei Katzen nach wiederholter Narkose regelmäßig erzielt werden. Es wird angenommen, daß die chronische Einw. von Ä. u. A. eine nervöse Änderung bedingt. Diese erklärt sich als eine Erholung von dem „Schock“, den die temporäre chemische Ausschaltung der Oberzentren mit sich bringt, wobei unter Schock das Fehlen der n. tonischen Anregung verstanden wird, d. h. als eine Anpassung an den Ausfall n. übergeordneter Reize. Niedrige Temp. begünstigt die Reflexe und ruft chronische Sehnenreflexe hervor. Abkühlung der Körperoberfläche hat entgegengesetzten Erfolg auf die Reflexe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 73—94. 28/2. 1920. [3/9. 1919.] Göttingen, Physiol. Institut.) JOACHIMOGLU.

F. Koelsch, *Über die Giftigkeit der Pikrinsäure*. Akute oder chronische Erkrankungen sind nirgends beobachtet worden. Nur bei starker Unreinlichkeit oder Staubbildung können vorübergehende Reizerscheinungen, Hautausschläge u. Magen-

drücken auftreten. Gewerbehygienische Sondermaßnahmen sind überflüssig. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 15. 63—65. 1/3.)

ZAHN.

M. L. Crossley, *Enzianviolett, die auswählende, bakterientötende Wirkung. Enzianviolett* ist ein Gemisch von etwa gleichen Teilen *Dextrin* und *Farbstoff*. Der Farbstoff besteht in der Hauptsache aus *Hexamethyl-p-rosanilinhydrochlorid*, erwiesen durch die Reduktion zu *Hexamethyl-p-leukanilin* und *Pentamethyl-p-rosanilinhydrochlorid*, reduziert zu *Pentamethyl-p-leukanilin*, neben geringen Mengen der niederen Homologen. Die auswählende bakterientötende Wrkg. des Enzianvioletts ist nicht größer als die der Bestandteile. Die Organismen, die sich gegen Enzianviolett positiv verhalten, sind auch grampositiv, demnach ist die Struktur des Farbstoffs, sowie die des Organismus wichtig für die auswählende Wrkg. Die positiven Organismen fixieren den Farbstoff, weil dieselben Verbb. enthalten, die mit dem Farbstoff neue komplexe Verbb. bilden, als Folge tritt eine Begrenzung, bezw. eine Zerstörung der Zellenaktivität des Organismus ein. Das Überleben des Organismus hängt von dem Grad ab, bis zu welchem die zerstörende Rk. zwischen den Komponenten und dem Farbstoff Platz genommen hat, und ist demnach abhängig von der Menge des Farbstoffs, welchen die Zelle absorbiert hat. Keiner der Farbstoffe ist wirksam gegen *Bac. subtilis* in Verdünnungen größer als 1:100 000. *Bac. mycoides* wird abgetötet durch Malachitgrün in Verdünnungen 1:100 000, durch *Rosanilin* 1:200 000 und durch *Enzianviolett*, *Pentamethyl-* und *Hexamethyl-p-rosanilinhydrochlorid* 1:300 000. Die basischen N-Gruppen scheinen die reaktiven Gruppen zu sein, die Wrkg. ist verstärkt durch Ersatz von H durch CH_3 in den Aminogruppen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2083—90. Dezember. [25/9.] 1919. Bound Brook. [N. J.]

STEINHORST.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Richard Stephan, *Reticulo-endothelialer Zellapparat und Blutgerinnung*. In einem Falle von *Purpura fulminans* konnte die lebensgefährliche Blutung durch Röntgentiefenbestrahlung der Milz gestillt werden. Blutverlust und Reizung der Milz bedingen eine länger anhaltende Fermentskonzentrationssteigerung und dadurch eine erhöhte Gerinnungsfähigkeit des Blutes. (Münch. med. Wchschr. 67. 309—12. 12/3.)

JOACHIMOGLU.

J. Bordet, *Untersuchungen über die Gerinnung des Blutes. (Gerinnung des Fibrinogens ohne Neubildung von Thrombin.)* (Vgl. C. r. soc. de biologie 82. 896. 921; C. 1919. III. 732.) Bewirkt man durch Zusatz einer passenden Menge Thrombin die Gerinnung eines vorher von dessen Muttersubstanzen befreiten Plasmas, so findet man in der verbliebenen Fl. keine Vermehrung von Thrombin oder seinen Muttersubstanzen. (C. r. soc. de biologie 83. 299—300. 13/3. [28/2.*] Bruxelles, Inst. Pasteur.)

SPIEGEL.

A. Jodlbauer und **F. Haffner**, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide*. 1. Mitteilung. *Hämolyse und Flockung durch Wärme bei verschiedener H-Konzentration*. Das Resistenzmaximum der roten Blutkörperchen gegen Wärme liegt im Neutralpunkt. Die Flockung der Blutkörperchenkolloide durch Wärme erfolgt in einem breiten Bereich beiderseits des Neutralpunktes (11,0—3,0 p_H). Es finden sich 2 Flockenoptima, das eine auf der sauren Seite annähernd bei 3,0 p_H; das andere auf der alkalischen Seite bei 9,5 p_H. Die Wärmehämolyse ist wahrscheinlich ein kolloidchemischer Vorgang. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 121—33. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.)

JOACHIMOGLU.

A. Jodlbauer und **F. Haffner**, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide*. 2. Mitteilung. *Einfluß von Na⁺, K⁺ und Ca⁺⁺ auf Wärmehämolyse bei verschiedener H-Konzentration*. (1. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol.

179. 121; vorst. Ref.) Die Wärmehämolyse wird im Bereich von 11,5—4,4 pH durch Ca⁺⁺ gegenüber Na⁺ befördert, unterhalb 4,4 pH gehemmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 134—39. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.)

JOACHIMOGLU.

F. Haffner, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide*. 3. Mitteilung. *Hämolyse und Flockung durch Narkotica bei verschiedener H⁺-Konzentration*. Das Resistenzmaximum der roten Blutkörperchen liegt auch bei A. u. Urethan nahe beim Neutralpunkt. In bezug auf ihre Abhängigkeit von der H⁺-Konzentration stimmt die Flockung der Blutkörperchenkolloide durch Narkotica vollkommen mit der Wrkg. der Wärme überein. Bei den Narkotica besteht ebenfalls Parallelität von Lyse und Flockung bei verschiedener H⁺-Konzentration. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 140—43. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.)

JOACHIMOGLU.

F. Haffner, *Hämolyse und Zustandsänderung der Blutkörperchenkolloide*. 4. Mitteilung. *Hämolyse durch Hypotonie bei verschiedener H⁺-Konzentration*. (3. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 140; vorst. Ref.) Das Resistenzmaximum der Blutkörperchen gegen Hypotonie liegt bei 9,5 pH und verhält sich umgekehrt wie die Resistenz gegen Wärme und A. Beim Zusammenwirken von Hypotonie mit Wärme u. A. findet keine Summation der Wrkg. statt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 179. 144—48. 28/2. 1920. [15/9. 1919.] München, Pharmakol. Inst. der Univ.)

JOACHIMOGLU.

Americo Garibaldi, *Über den Einfluß der Thyroparathyroidektomie (beim Hunde) auf die Bildung natürlicher Antikörper. Bestimmung der heterohämolytischen Kraft des Serums*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 15; C. 1920. I. 440.) Im Gegensatz zu Angaben von FASSIN, in Übereinstimmung mit solchen von FROUIN wurde eine Steigerung der hämolytischen Kraft im Serum der operierten Hunde festgestellt. (C. r. soc. de biologie 83. 251—53. 6/3.* Paris, Fac. de Médecine, Lab. de Pathol. exp. et comp.)

SPIEGEL.

Tamezo Kabëshima, *Experimentelle Therapie der Keimträger*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1061; C. 1920. I. 310.) Das nach D'HERELLE erhaltene Bakteriolyat des SHIGASCHEN Ruhrbacillus erzeugte, bei Kaninchen, die derartige Keime beherbergten, intravenös injiziert, meist Keimfreiheit. Die so behandelten Tiere wiesen meist Cholecystitis oder Pericholecystitis und charakteristische Veränderungen der Galle auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 71—72. 5/1.) SPIEGEL.

Tamézo Kabëshima, *Über ein bakteriolytisches Immunitätsferment, den Mechanismus der infektiösen Immunität des Darmes und die Natur des sogenannten „filtrierbaren bakteriophagen Mikroben“ von d'Herelle*. Im Anschlusse an seine früheren Mitteilungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 1061. 170. 71; C. 1920. I. 310. vorst. Ref.) führt Vf. verschiedene Tatsachen an, die das bakteriolytische Prinzip D'HERELLES nicht als lebendes Wesen, sondern als eine Art Katalysator anzusehen nötigen. Die scheinbare Vermehrung in den Kulturen der zu zerstörenden Bakterien könnte so erklärt werden, daß jedesmal bei der Autolyse dieser sich unter dem Einflusse des Katalysators eine Art Ferment bildet, das wieder auf die Keime einer neuen Generation als Katalysator wirkt. Für die B. des Katalysators schlägt Vf. folgende Hypothese vor: Sobald die pathogenen Bacillen in das Darmrohr eindringen, reagiert eine gewisse Drüse im Verdauungsapparat unter Sekretion einer Art Katalysator gegen die Bacillen, der sie zu verdauen sucht, wie bei Verdauung eines Nährstoffs. Dieses Ferment, das eine bedeutsame Rolle in der Immunität gegen infektiöse Darmkrankheiten spielt und praktische Dienste als Heil- und Schutzmittel leisten kann, soll als „bakteriolytisches Immunitätsferment“ bezeichnet werden. (C. r. soc. de biologie 83. 219—21. 28/2.*)

SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über den bakterienfressenden Mikroben*. Widerlegung der Ansicht

von KABESHIMA (C. r. soc. de biologie 83. 219; vorst. Ref.). Dessen Angabe, daß die aktive Substanz mit Ä. ausgezogen werden könne, beruht auf Irrtum. (C. r. soc. de biologie 83. 247—49. 6/3.*) SPIEGEL.

A. Paillot, *Die erworbene Immunität bei den Insekten*. Die von CANTACUZÈNE (C. r. soc. de biologie 82. 1087; C. 1920. I. 183) bei Crustaceen beobachteten Erscheinungen konnten bei Insekten vom Vf. nie beobachtet werden, wohl aber außer den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 169. 396; C. 1919. III. 838) festgestellten Immunitätsrkk. ein Fall erworbener humoraler Immunität bei Agrostisraupen durch Behandlung mit Emulsion alter Kulturen von Bac. melolonthae non liquefaciens, die sich in Erscheinungen, wie beim PFEIFFERSchen Vers., äußert. (C. r. soc. de biologie 83. 278—80. 6/3. [23/2.*] Saint-Génis-Laval, Station entomolog. du Sud-Est.) SPIEGEL.

Ch. Porcher, *Die Zurückhaltung der Milch*. Die Zus. der Kuhmilch unterliegt je nach dem Euterviertel, aus dem sie entnommen, und nach der Entnahme zu Beginn oder Ende des Melkens beträchtlichen Schwankungen hinsichtlich des Fettgehaltes und des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz. Stellt man die Entnahme aus einem Viertel während 48 Stdn. ein, so tritt in diesem Viertel, verglichen mit der Produktion der übrigen, eine starke Verminderung der Sekretion, bzw. der Milchmenge und eine Änderung der Zus. ein. Die Menge des Milchzuckers, welcher durch den Harn ausgeschieden wird, u. die Menge der Aschenbestandteile ist verringert; die kryoskopische Konstante hingegen bleibt, da an Stelle des Milchzuckers Chlornatrium aus dem Blutserum übertritt, unverändert. Die Menge der Stickstoffsubstanzen erfährt quantitativ keine merkliche Veränderung, hingegen tritt ein Abbau der Eiweißsubstanz ein, der äußerlich durch die auffallende Durchsichtigkeit der entrahmten Milch erkenntlich ist. (Ann. des Falsifications 12. 329—43. Nov.-Dez. 1919. Vortrag vor d. Ges. d. chem. Sachverständigen Frankreichs.) MANZ.

F. Bibliographie.

- Smith, E. F.**, JAMES WOODHOUSE, a Pioneer in Chemistry, 1770—1809. Philadelphia 1919. 8. (Doll. 1,50.)
- Stook, A.**, Ultra-Strukturchemie. Leichtverständlicher Bericht. Berlin 1920. 8. 81 SS. mit 17 Figg. Mark 6.
- Thebis, R.**, Handfertigkeitskniffe im Laboratorium. Technische Winke für Unterricht u. Praxis. Leipzig 1919. 8. 72 SS. mit 80 Figg. kart. Mark 2.
- Whittaker, C. M.**, Modern Dyeing Methods. Application of the Coal Tar Dyestuffs. Principles involved and methods employed. New York 1919. 8. (Doll. 3.)
- Die **Wissenschaft**. Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft u. der Technik, herausgegeben von **E. Wiedemann**. Bd. 12. 2., vermehrte Auflage u. Bd. 64. Braunschweig 1919. 8. mit 17 Figg. Mark 17.
- Band 12: **Jäger, G.**, Fortschritte der kinetischen Gastheorie. 2. Aufl. IX u. 158 SS. mit 11 Figg. Mark 7. — Bd. 64: **Walden, P.**, Optische Umkehrerscheinungen (WALDENSche Umkehrung). VII u. 214 SS. mit 6 Figg. Mark 10.
- Witte, H.**, Essig und Essigersatz. Leitfaden u. Ratgeber über Geschichte, Fabrikation, Bestandteile, Untersuchung usw. Leipzig 1920. gr. 8. VI u. 105 SS. Mark 14.