

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II.

Nr. 1.

4. Juli.

Apparate.

B. Mager, *Schnellmischmaschine*. Beschreibung einer Maschine zum schnellen Mischen von trockenen, griesigen oder pulverigen Stoffen. Beschreibung s. Original. — Zu beziehen von R. MAGER, Görlitz. (Chem.-Ztg. 30. 379. 25/4.) BLOCH.

Harald Schering, *Der Elster-Geiteltsche Zerstreungsapparat und ein Versuch quantitativer absoluter Zerstreuung*. Der ELSTER-GEITELTSche App. ist für quantitative Messungen ungeeignet. Nur im gleichen Spannungsintervall und bei genau gleichen Dimensionen sind die Angaben verschiedener App. vergleichbar. Vf. stellt systematische Unterss. mit dem App. an, auf die Interessenten hingewiesen seien. (Ann. der Physik [4] 20. 174—95. 11/5. [19/2.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

William Henry Perkin sen., *Ein bewährter Apparat zur Messung magnetischer Rotationen und zur Erzeugung von starkem Natriumlicht*. Vf. bespricht die Vorteile und Nachteile des gewöhnlichen Elektromagnets mit durchbohrten Polstücken sowie der langen Spule oder Schnecke als Mittel zur Erzeugung eines geeigneten magnetischen Feldes. Vf. konstruiert einen App., der die Vorteile der bisherigen vereinigen soll. Er verwendet eine kurze aber sehr starke Bewicklung und einen starken elektrischen Strom. Die Spule ist mit Stahl umgeben und hat durch die Mitte ein Rohr von Geschützmetall. Die gläsernen Melsröhren befinden sich in dieser Röhre in einem metallenen Hohlraum, der auf jeder beliebigen Temperatur erhalten werden kann (s. die Abbildungen im Original). Vf. bespricht dann die Messung der Polarisationsebene und die Schwierigkeiten, welche daher rühren, daß die Natriumflamme nicht völlig monochromatisch ist. Dies macht sich besonders bei der Messung großer Rotationen fühlbar u. wurde vermieden durch Einschaltung eines Prismas mit gerader Durchsicht im Fernrohr des Analysators. Zum Schluss wird eine Methode zur Erzeugung einer starken Natriumflamme beschrieben. Man benutzt einen großen Bunsenbrenner, durch dessen eines Luftloch eine dünne Röhre hindurchgeführt, deren Platinmundstück bis in die Mitte der Flamme reicht, und durch die Sauerstoff zugeführt wird. Über dieser Flamme befindet sich ein mit NaCl gefülltes Platin Schiffchen. Bei der Temperatur der gewöhnlichen Bunsenbrennerflamme befindet sich das Salz in halbgeschmolzenem Zustande, während die innere Sauerstoffflamme eine Stelle bis zur Verflüchtigung des Salzes erhitzt. Man erhält so eine sehr intensive, lange Zeit aushaltende Natriumflamme. (Proceedings Chem. Soc. 22. 100—1. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 608—18. April.) POSNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wässriger Lösung gebildet werden*. (Z. f. physik. Ch. 55. 385—434. — C. 1905. II. 194 u. 1617.) BRILL.

O. Lehmann, *Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle*. (Cf. C. 1906. I. 428.) Die vom Vf. als scheinbar lebend bezeichneten Kristalle des *p*-Azoxyzimtsäureäthylesters sind nicht wirklich lebend, weil ihnen u. a. die Selbstregulation in der Ausübung aller Einzelleistungen fehlt. Die Kristalltropfen haben eine innere Struktur; das Zusammenfließen ist also verschieden, je nachdem ob es nach übereinstimmender Orientierung geschieht oder nicht. Die fließenden Kristalle sind nicht, wie Vf. früher annahm, äußerst weiche, feste Körper, sondern trotz der polyedrischen Form wahre Fl. Fließenden Tropfen in übereinstimmender Lage zusammen, so zeigt sich sofort eine einheitliche Struktur, während im anderen Falle Aggregate mit sehr komplizierter Innenstruktur (regelmäßige Felderteilung) entstehen. Der Teilung geht eine Strukturänderung voraus. Zwischen dem Wachstum der scheinbar lebenden Kristalle u. dem Wachstum künstlicher Zellen besteht gar kein Zusammenhang, da die Kristalle homogene Gebilde sind, die durch Intuassorption wachsen. Nicht der osmotische Druck ist dabei wirksam, sondern die Adsorptionskraft. Die Festigkeit der fließenden Kristalle ist in den verschiedenen Richtungen außerordentlich verschieden, daher findet nur Längen-, kein Dickenwachstum statt. — QUINCKES Verss., die Unterschiede zwischen amorphen und kristallisierten Körpern zu beseitigen, hält Vf. für aussichtslos. Die Bewegungsercheinungen der scheinbar lebenden Kristalle lassen sich nicht auf Differenzen der Oberflächenspannung zurückführen, da die Fl. um die Kristalle herum ja vollkommen isotrop ist; sie sind vielmehr Folgen des Wachstums u. möglicherweise Folgen von Temperaturschwankungen. (Ann. der Physik [4] 20. 63—76. 11/5. [4/3.] Karlsruhe.)
W. A. ROTH-Greifswald.

O. Lehmann, *Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle*. Die Beschaffenheit der Moleküle als solche soll in allen Aggregatzuständen die gleiche sein (Theorie der Kontinuität der Aggregatzustände oder Raumbittertheorie): damit ist die Existenz fließender und fl. Kristalle unvereinbar. Die Eigenschaften der fl. Kristalle lassen sich durch die Annahme einer unendlich feinen Emulsion nicht erklären. Die Kristalltropfen sind keine Emulsion, denn sie enthalten Kernpunkte und sind in polarisiertem Licht nach Feldern verschieden gefärbt, während in einer Emulsion nie ein Punkt vor einem anderen ausgezeichnet sein kann. Man muß also die Kontinuitätshypothese aufgeben und die Moleküle in verschiedenen Aggregatzuständen als verschieden betrachten. Es gibt Fälle von plastischer Deformation der Kristalle, bei denen das Raumbitter völlig gestört wird. Es gibt molekulare Verschiedenheiten, die sich chemisch nicht konstatieren lassen: physikalische Isomerie, so z. B. beim NH_4NO_3 , das in fünf Modifikationen auftritt. — Gegen die TAMMANSsche Erklärung der fl. Kristalle als Emulsion spricht auch das Auftreten einer Drehung beim Erwärmen, einer Rotation, deren Sinn nur von der Natur der Substanz abhängt, ferner das Verhalten im magnetischen Feld. Die fl. Kristalle können auch nicht, wie QUINCKE meint, breiartige Massen starrer Kriställchen mit einer sie umschließenden Fl. sein. (Ann. der Physik [4] 20. 77—86. 11/5. [2/3.] Karlsruhe.)
W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bakker, *Zur Theorie der Kapillarschicht II*. (Cf. Ann. der Physik [4] 17. 471; C. 1905. II. 531.) Wird die Schichtdicke einer Seifenlsg. stetig verringert, so entstehen schwarze Flecke (NEWTON), deren Dicke mittels Leitfähigkeitsmessung und optisch zu $10 \mu\mu$ bestimmt ist. Die Dicke der Kapillarschicht ändert sich an jenen Stellen plötzlich. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der Theorie des Vfa. (stetige Dichteänderung), wie in ausführlicher mathematischer Diskussion gezeigt wird. Eine kurze Wiedergabe der Ausführungen ist unmöglich. (Ann. der Physik [4] 20. 35—62. 1/5. [20/2.])
W. A. ROTH-Greifswald.

Gilbert Newton Lewis, *Das Potential der Sauerstoffelektrode.* (Z. f. physik. Ch. 55. 449—64. — C. 1906. I. 1404.)
BRILL.

F. H. Eijman fils, *Über die Kolorimetrie und über eine Methode, die Dissociationskonstante der Säuren zu bestimmen.* Nur für solche Farbstoffe, die weder elektrolytisch, noch hydrolytisch gespalten sind, läßt sich sagen, daß die Konzentration ihrer Lsgg. der Dicke der im durchfallenden Licht gleichgefärbten Schichten umgekehrt proportional ist. Für alle dissociierbaren Farbstoffe muß man den Satz so fassen: Die Lsgg. einer und derselben färbenden Substanz zeigen bei der kolorimetrischen Prüfung in gleichdicken Schichten dieselbe Farbintensität, wenn sie dieselben Konzentrationen haben. Methylorange, Metanilgelb und Benzopurpurin 4 B sind Beispiele für den Fall, daß die undissociierte S. und ihr Anion verschieden gefärbt sind und mit der Verdünnung der Lsg. eine Veränderung der Farbe hervorrufen, Isonitrosoacetophenonnatrium zeigt als Salz die entsprechend zu erklärende Erscheinung, seine Farbe bei der Verdünnung seiner Lsg. immer mehr nach Gelb zu wechseln, bei Diaminblau, Benzoaurin und ähnlichen Farbstoffen ist in Lsgg. von 0,1—0,05 g pro l der Farbenwechsel so stark, daß eine kolorimetrische Best. unmöglich wird. Die hydrolytische Spaltung wirkt störend bei den Salzen sehr schwach saurer Farbstoffe, wie bei Na-Karminat, das sich sehr gut zur Demonstration des Vorganges eignet.

Im Anschluß beschreiben Vf. ein Kolorimeter, in dem man gleichzeitig die zu untersuchende Fl. und die Vergleichsfl. beobachtet. Beide Fl. befinden sich in vertikal gestellten Cylindern, durch die das Licht von unten fällt, um, durch Prismen reflektiert, nach dem Auge gelenkt zu werden. Die Vergleichsfl., die verdünnter sein muß als die zur Unters. stehende, kann in beliebiger Höhe eingestellt werden, wenn man mittels eines Zahnschiebers am Stativ einen Taucher aus Glas in einen mit dem Beobachtungscyliner kommunizierenden, mit der Vergleichsfl. gefüllten Standcylinder einsenkt.

Vf. benutzen ihre kolorimetrische Methode zur Best. der Dissociationskonstante von SS., die entweder farblos sind oder selbst färbend ein anders gefärbtes Anion haben, sogenannte Säureindikatoren. Verdünnt man die wss. Lsg. eines Säureindikators mit W., so nähert sich ihre Färbung der des Anions; verdünnt man sie aber mit der isohydrischen Lsg. einer farblosen S., so bleibt die Farbe konstant. Also kann man die Lsg. des Säureindikators mit W. verdünnen, eine S. zusetzen, deren H-Ionenkonzentration größer ist als die des Indikators, bis das Wiederauftreten der ursprünglichen Färbung zeigt, daß die Lsg. der neuen S. der des Säureindikators isohydrisch ist, und kann dann die Dissociationskonstante des Säureindikators berechnen, wenn man die Konstante der farblosen S., die Konzentration der Lsg., mit der man die Menge W. titriert, die Menge der angewandten farblosen S. und die Konzentration des Säureindikators kennt. Die Dissociationskonstante jeder farblosen S. kann man mit Hilfe entsprechender Daten bestimmen, wenn man von ihr und von einer anderen bekannten farblosen S. Lsgg. herstellt, die mit derselben Säureindikatorlsg., also auch miteinander, isohydrisch sind. Die Methode hat sich bewährt für die Best. sehr kleiner H-Ionenkonzentrationen oder der Konzentration der H-Ionen neben anderen Ionen, wo die elektrolytische Methode Schwierigkeiten bereitet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 83—95. Mai 1906. [15/5. 1905.] Enschedé. Lab. de l'école textile.)
LEIMBACH.

T. H. Laby und G. A. Carse, *Über eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem Volumen der Ionen verschiedener organischer Säuren und Basen.* Da die Leitfähigkeit und die Viskosität von Lsgg. nahezu die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, so ist es wahrscheinlich, daß für die Bewegungen der Ionen

der STOKESsche Satz gilt und ihre Beweglichkeit ihrem Durchmesser umgekehrt proportional ist. Die Beweglichkeit z. B. eines Säureanions wird berechnet aus dem Molekularvolumen der S. abzüglich des Atomvolumens des H nach KOPF-OSTWALD (= 5,3). Der Ionendurchmesser ist proportional der Kubikwurzel aus dem Ionenvolumen. Vergleicht man diesen mit der Beweglichkeit, so findet man, daß das Prod. beider Gröfsen für jede homologe Reihe (Fettsäuren, Amine, Aniline, Pyridine) konstant ist, und zwar für die Fettsäureanionen bei $25^{\circ} = 151$, für die Aminkationen = 186, für die Anilinkationen = 177 und für die Pyridinkationen = 202. Ionen mit dem gleichen Ionenvolumen, bezw. -durchmesser haben also nicht dieselbe Beweglichkeit, wenn sie verschiedenen homologen Reihen angehören; die Beweglichkeit wird also auch von den chemischen Eigenschaften beeinflusst. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 288—95. 15/5. [12/3.*]) SACKUR.

Norman B. Campbell, *Radioaktivität von Metallen und ihren Salzen*. Durch frühere Unterss. ist es wahrscheinlich gemacht worden, daß sämtliche Metalle bis zu einem gewissen Grade radioaktiv sind (Philos. Mag. [6] 12. 210; C. 1906. I. 809). Es soll nun untersucht werden, ob diese Aktivität, ebenso wie beim U und Ra, eine Eigenschaft des Atoms ist und sich in allen Salzen wiederfindet. Dazu mußten die Aktivitäten verschiedener Verbb. desselben Metalls miteinander verglichen werden. Zu diesen Differentialverss. ist eigentlich eine Substanz erforderlich, deren Strahlungsvermögen gleich Null ist. Da es eine solche nicht gibt, wurde ein Stoff mit möglichst geringer Aktivität benutzt, und zwar Glas. Es ergab sich dann, daß mittels einer der früher benutzten ähnlichen Versuchsmethode für Pb, PbSO₄, PbS, für Sn, SnS, für Bi, Bi₂O₃ u. für Hg, Hg₂O, HgO Aktivitäten ermittelt wurden, die dem Prozentgehalt an Metall der diesbezüglichen Verbb. entsprachen. In Anbetracht der sehr geringen Aktivitätswerte kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. PbSO₄ und SnS wurden je nach 3 verschiedenen Methoden hergestellt und zeigten jedesmal dieselbe Aktivität. Eine Beziehung zwischen der Aktivität eines Metalls und seiner Stellung im periodischen System oder seinen übrigen Eigenschaften konnte noch nicht festgestellt werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 282—87. 15/5. [12/3.*] Trinity-College.) SACKUR.

L. Vanino, *Über die Bologneser Leuchtsteine*. II. Mitteilung. (Vgl. VANINO u. GANS, J. f. pr. Chem. [2] 71. 196; C. 1905. I. 915.) Vf. zeigt, daß die Schwärzung der in schwarzes Papier gehüllten photographischen Platten durch Phosphore ausbleibt, wenn die Substanz (Calcium- oder Zinksulfid) in dichten Zelluloidkapseln sich befindet. Da Zelluloid die β - u. γ -Strahlen nur ganz wenig absorbiert, beruht die Wrkg. der Phosphore nicht auf Becquerelstrahlen, sondern auf reduzierenden Dämpfen von H₂S.

Mit **James Gans** findet Vf., daß Flufsspat, gleichgültig, ob er eisenhaltig war oder nicht, die B. der Leuchtsteine begünstigt. Zusätze von Ton, Al-, Au-Salzen statt Bi-Salzen, von Paraform statt Stärke waren erfolglos. Ersatz von Bi(NO₃)₃ durch CuSO₄ gab einen grün leuchtenden Stein. Die Herst. eines (gelb) leuchtenden Steines ohne Verwendung elementaren S zeigte, daß schon die geringe durch Reduktion des Sulfates gebildete Sulfidmenge zur Phosphoreszenz genügt. Mischen mit indifferenten Stoffen (Ton, Bariumsulfat) veranlaßte keine merkliche Einbuße an Lichtintensität. Suspensionen in Ä., Aceton, Amylalkohol, A. phosphoreszierten nach 4 Monaten noch nahezu unvermindert, in W. dagegen nicht mehr. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 446—48. 7/5.) MEUSSER.

Philip Wilfred Robertson, *Studien über vergleichende Kryoskopie*. IV. Teil. *Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate in Phenollösung*. (Vergl. J. Chem.

Soc. London 87. 1574; C. 1905. II. 1656.) Die KW-stoffe u. ihre Halogenderivate sind dadurch charakterisiert, daß sie niedrige molekulare Depressionen geben, die langsam mit der Konzentration abnehmen. Dies Phänomen scheint eng mit der Association des Lösungsmittels zusammenzuhängen, denn bei den weniger associierten substituierten Phenolen o-Kresol, Thymol, Guajakol und o-Nitrophenol tritt es nicht in gleichem Maße auf. Es wird gezeigt, daß Bzl. in seinem Verhalten nicht von den anderen untersuchten KW-stoffen abweicht; seine niedrige molekulare Depression kann daher nicht von der B. einer festen Lsg. herrühren, wie BRUNI (Gaz. chim. ital. 28. 249; C. 98. II. 251) annimmt. Er findet unter Anwendung der VAN BIJLERTschen Methode, daß Bzl. in Phenol eine 30%ige feste Lsg. bildet. Hieraus geht hervor, daß die genannte Methode nicht immer zuverlässig ist, und daß man nicht die Existenz einer festen Lsg. annehmen darf, wenn die beobachtete molekulare Depression nur wenig vom theoretischen Wert abweicht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 82. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89. 567—70. Wellington. New-Zealand. Viktoria-College. Lab.) POSNER.

Anorganische Chemie.

P. Rohland, *Beziehungen zwischen der Temperatur und der Farbintensität einiger organischer Stoffe.* Direktes Licht ruft an zahlreichen organischen Stoffen Farbänderungen hervor. Bei anorganischen Stoffen ist die Geschwindigkeit der Veränderung eine sehr geringe; es läßt sich hier keine Änderung in der Zus., eher eine Verschiebung in den physikalisch-chemischen Eigenschaften konstatieren. Durch Anwesenheit von W. wird der Prozeß katalytisch beschleunigt. — Vf. bespricht die Farbänderungen von Silberhaloiden, von CuCl und CuBr im Licht. Diese Farbänderungen werden durch Temperaturänderung wesentlich hervorgerufen, möglicherweise spielt auch die strahlende Energie dabei eine Rolle. Sie zeigen sich an rotem Merkurioxyd und rotem Merkurijodid, die bei -180° an Farbintensität verlieren, bei Zinkoxyd, Zinkdioxyd und Bleioxyd, bei denen die Farbintensität mit der Temperatur allmählich steigt. Gebranntes Calciumsulfat, sowohl Estrichgips als Stuckgips, nehmen beim Erhitzen schwach bläuliche Farbe an; auch bei Darst. von Ton- u. Porzellanwaren zeigen sich pyrochemische Farbänderungen.

Ausführlicher bespricht Vf. den Wechsel der Farbintensität bei Schwefel, Ultramarin u. Cassiuspurpur. Die Angabe, der Schwefel ist gelb, ist nur dann richtig, wenn die äußeren Bedingungen, vor allem die Temperatur, erwähnt werden. Mit steigender Temperatur wächst seine Absorptionsfähigkeit für das Licht, mit sinkender Temperatur nimmt sie ab. Er ändert die Farbe auch je nach der Substanz, mit welcher

er in innige Berührung gebracht wird; der Quotient $\frac{E}{A}$ (E = Lichtemission, A = Lichtabsorption) erhält dadurch einen anderen Wert für ihn. Dabei ist zu unterscheiden, ob die beigemengte Substanz, wie z. B. Jod, Talg, in sehr geringer Menge mit viel S oder umgekehrt in sehr großer Menge mit wenig S vereinigt ist. Für die ersten Fälle wäre zu entscheiden, ob ein Zusammenhang zwischen der Zus. der beigemengten Stoffe u. der Farbintensität besteht; man kann bisher nur schließen, daß sich chemisch nahestehende Stoffe, wie Stearin, Paraffin, Wachs, bei gleicher Temperatur die gleiche Färbewirkung äußern. In beiden Fällen müssen zur Farbänderung sowohl der Schwefel als auch die mit ihm in Berührung gebrachte Substanz in feiner Verteilung sein. — Das Grundprinzip der Möglichkeit und Bedingungen der Darst. von verschiedenfarbigem Ultramarin ist die Anwesenheit von fein verteiltem, geschmolzenem Schwefel, von Kaolin (Konstitutionswasser) und eine bestimmte Temperatur. Wird diese geändert, wird das Na durch K, Li und Ag

substituiert, und treten noch andere Stoffe, O, HCl oder C, mit den erwähnten in Berührung, so wird die blaue Farbtonung nach dem oberen oder unteren Teil der Farbskala verschoben. Auch die Quantität der Stoffe kann maßgebend sein, mit dem steigenden Gehalt an SiO_2 tritt Farbverflachung, mit einem solchen aus Konstitutionswasser Farbvertiefung ein. Eine Analogie zu den Vorgängen bei der B. der Ultramarine bildet die verschiedenfarbige Lsg. des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln. — Einen braunen Schwefel aus Ungarn, der seine Farbe einer Beimengung von weniger als 0,2% eines Kalkeisentonerdieselikates mit einer bituminösen Substanz verdankt, darf man als *rotbraunes Ultramarin* bezeichnen. — In Tirol in der Nähe von S-haltigen Quellen finden sich natürliche grünblaue Ultramarine. Der natürlich vorkommende *Nosean*, $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8, \text{Na}_2\text{SO}_4$, nimmt ultramarine Färbung an, wenn er in einer Schwefelatmosphäre erhitzt wird. (Chem.-Ztg. 30. 375—78. 25/4.)

BLOCH.

Louis Henry, *Beobachtungen über den molekularen Zustand des Wassers, seine chemische Konstitution und den relativen Wert der beiden chemischen Wirkungseinheiten des Sauerstoffatoms.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 124—37. — C. 1905. II. 1481.)

LEIMBACH.

Friedr. Kohlrausch, *Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Wasser.* (Cf. Verh. Dtsch. phys. Ges 5. 261; C. 1904. I. 296.) Während des vorübergehenden Durchganges von Becquerelstrahlen ändert sich das Leitvermögen ebenso wenig wie beim Durchgang gewöhnlicher Lichtstrahlen, d. h. die Änderungen sind kleiner als 1‰. Das W. hatte ein Leitvermögen von 1×10^{-6} , leitete also 30 mal so gut wie ganz reines W. Für Dauerverss. werden zwei Gefäße nebeneinander benutzt, die alternierend 2 Tage bestrahlt werden. Die auf 24 Stdn. und genau gleiche Temperatur umgerechneten Zuwachse des Leitvermögens werden tabelliert. Es ergibt sich, daß das Leitvermögen bei Bestrahlung rascher wächst als im unbestrahlten Gefäß. Mit der Zeit nimmt der Zuwachs ab. Der Zuwachs ist, absolut gerechnet, minimal u. würde sich durch das Auflösen von $\frac{1}{300}$ mg Salz erklären, die im Verlauf der Beobachtungszeit (14 Tage) in die 25 ccm W. hineingekommen wären. Ein über die Radiumzelle geführter, durch das W. geleiteter Luftstrom erhöht das Leitvermögen nicht. Der Temperaturkoeffizient des bestrahlten W. ist normal (0,0250 bei 18°). Wahrscheinlich geht durch den Einfluß der Strahlung ein wenig mehr Glas in Lsg., als sich aus dem unbestrahlten Gefäß löst. Die B. von neuen Ionen im W. ist unwahrscheinlicher, besonders da eine Veränderung des Glases durch Bestrahlung bekannt ist. Bei den Verss. von GRASSI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 281; C. 1905. II. 1151) handelt es sich um andere Vorgänge als bei den hier mitgeteilten Beobachtungen. (Ann. der Physik [4] 20. 87—95. 11/5. [Januar.] Marburg i/H.)

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Boulouch, *Über die Existenz der Phosphorsulfide: Gemische von Phosphor und Phosphoresquisulfid.* Vf. hat in analoger Weise, wie dies GIRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 398; C. 1906. I. 992) mit Gemischen von S und P getan hat, Gemische von P und P_4S_3 studiert und dabei Resultate erhalten, die von denjenigen GIRANS ziemlich erheblich abweichen. GIRAN berichtet über ein eutektisches Gemisch vom F. —40° und einem S-Gehalt von 33,5%. Ein Gemisch von dieser Zus. erstarrt aber allmählich von +35° ab, und der erstarrte Körper kann demnach kein eutektisches Gemisch sein. Der eutektische Punkt der studierten Gemische liegt vielmehr bei —7° und entspricht einem Gemisch mit 20% S (P_4S anstatt P_3S). Dieser Irrtum GIRANS kann auf zweierlei Ursachen zurückgeführt werden.

Die Gemische mit mehr als 20% S besitzen in hohem Maße die Eigenschaft,

im falschen Gleichgewicht zu verharren, d. h. sie erstarren bei Abwesenheit von P_4S_8 -Kristallen erst dann, wenn sie sehr stark abgekühlt werden. Hierbei erreicht man aber die unterhalb der beiden Erstarrungskurven liegende Region, die entstehenden Kristalle sind isomorph mit dem P, und ihre FF. kommen auf der Verlängerung derjenigen Linie zu liegen, welche den F. des reinen P enthält. — Der eutektische Punkt liegt im allgemeinen auf dem Schnittpunkt von 2 nahezu geraden Linien, die von den FF. der beiden reinen Komponenten herkommen. Dieses trifft auch bei dem von GIRAN angegebenen eutektischen Punkt annähernd zu, jedoch zeigt die Erstarrungslinie der an P_4S_8 reichen Kristalle insofern eine ganz eigenartige Form, als sie von 2 nahezu geraden Linien sehr verschiedener Neigung gebildet wird. Der zweite Teil dieser Linie nun bildet durch seinen Schnittpunkt mit der Erstarrungslinie der an P reichen Kristalle den eutektischen Punkt. Der Punkt indessen, wo sich die beiden Teile der Erstarrungslinie der an P_4S_8 reichen Kristalle schneiden, muß als ein Übergangspunkt betrachtet werden; er entspricht einem S-Gehalt von 36% und einer Temperatur von 44° , d. i. der F. des reinen P. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Unregelmäßigkeit dürfte durch die Annahme gegeben werden, daß sich oberhalb 44° Kristalle von reinem P_4S_8 , unterhalb 44° Mischkristalle von P_4S_8 und reinem P abscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1045—47. [7/5.*])
DÜSTERBEHN.

V. Kohlschütter u. Rud. Müller, *Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen.* Man hat die kathodische Zerstäubung der Metalle in Vakuumröhren stets als eine physikalische Erscheinung aufgefaßt; Beobachtungen der Vf. bewiesen jedoch, daß die Zerstäubung auch von der chemischen Natur des Gases abhängig ist. Es wurde daher die Zerstäubung der einzelnen Metalle in verschiedenen Gasen systematisch untersucht. Die Metalle wurden in Form von Drahtenden in die Entladungsröhre eingeführt und der zerstäubte Anteil gewogen. In chemisch-aktiven Gasen, wie Luft und Stickstoff, nimmt die Zerstäubung zu in der Reihenfolge Al, Fe, Cu, Pt, Ag, Cd, Au. Diese Reihe verläuft umgekehrt der Spannungsreihe, mit Abweichungen, die durch die Schmelzbarkeit verursacht werden, außerdem kann unter gewissen Umständen ein sogenannter „Verstäubungsverzug“ eintreten. Alle Metalle verstäuben am leichtesten in Ar, besonders das Al, das in den anderen Gasen überhaupt nicht angegriffen wird. Tritt während des Stromdurchganges eine chemische Rk. zwischen Metall und Gas ein, so muß der Druck während des Vers. abnehmen. Aus diesem Grunde wurde die Druckänderung während der Entladung mit einem MC LEODSchen Manometer verfolgt. Es ergab sich ein dreifach verschiedener Druckverlauf. Bei Al, Fe, Cd zeigte sich in H eine scharf lineare Zunahme mit der Dauer der Entladung, die als Folge einer elektrolitischen Zerlegung oberflächlich den Metallen anhaftender Hydroxyde angesehen werden kann. In O und N nahm der Druck bei allen Metallen stark ab, vermutlich infolge chemischer Einw. Schließlich trat besonders bei den edlen Metallen in den Edelgasen und H eine Konstanz des Druckes ein, die meist von starker Verstäubung begleitet ist. Sind die Edelgase überhaupt im Stande, mit den Metallen zu reagieren (cf. COOKE, Proc. Royal Soc. London 77. Serie A. 148; C. 1906. I. 897), so ist die Möglichkeit hierzu an der Kathode der Entladungsröhren gegeben. (Z. f. Elektroch. 12. 365—77. 18/5. [27/3.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. von Tiesenholt, *Über die Zusammensetzung des Chlorkalks.* II. Mitteilung. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 301—26. — C. 1906. I. 320.) MEUSSER.

A. Gawalowski, *Die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasserstoffsuperoxyd* ist erheblich. Eine aus BaO_2 u. HCl bereitete, von einem Säureüberschuß freie H_2O_2 -

Lsg. scheidet beim Aufkochen ziemlich erhebliche Mengen von BaSO_4 aus, um so mehr, je anhaltender das Kochen erfolgt. (Z. Österr. Apoth.-V. 44. 258. 12/5.)
 BLOCH.

Charles L. Parsons u. Wm. O. Robinson, *Gleichgewichte im System Berylliumoxyd, Oxalsäure und Wasser*. Die Vff. wollten die bisher aufgefundenen Oxalate des Be bestätigen, um womöglich einige neue den bekannten hinzuzufügen. Als Ausgangsmaterial wurde Berylliumhydroxyd als basisches Acetat hergestellt und dessen Lsg. dann durch NH_3 gefällt, das Hydroxyd mit Ammoniumcarbonat gel. und durch Dampf als basisches Carbonat ausgefällt. — *Berylliumoxalat-3-hydrat*, $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz konnten die Vff. nach den Angaben ROSENHEIMS, WOGES und WYROUBOFFS nicht rein erhalten. In orthorhombischen reinen Kristallen entstand die Verb. durch Zusatz der genau zur Neutralisation der freien Oxalsäure nötigen Menge von basischem Berylliumcarbonat zum sauren Oxalat. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil, löst sich bei 100° in weniger als seinem eigenen Volumen W. Die Lsg. reagiert sauer und löst eine beträchtliche Menge Be-Carbonat. Das Achsenverhältnis der Kristalle a : b : c ist 0,853 : 1 : 1,645. — *Berylliumoxalat-1-hydrat*, $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen des vorigen auf $100\text{--}105^\circ$. Oberhalb dieser Temperatur wird es weiter unter W.-Verlust zers. — *Saures Berylliumoxalat* nach ROSENHEIM und WOGE konnte nicht erhalten werden. — Lösliche, basische Oxalate entstehen beim Eintragen von basischem Be-Carbonat in eine h., gesättigte Lsg. von Oxalsäure, bis eine Konzentration von 2,85 BeO auf 1 C_2O_3 erreicht ist. Die sirupartige Lsg. wird beim Trocknen glasig und scheidet beim Verdünnen mit W. einen weissen Nd. ab. Die Verb. mit weniger als 1,5 BeO auf C_2O_3 lösen sich in jeder Menge W. Definierte Prodd. scheinen nicht vorzukommen.

Unlösliche basische Oxalate, in denen das Verhältnis $\text{BeO} : \text{C}_2\text{O}_4$ größer als 2,8 : 1 war, konnten ROSENHEIM u. WOGE nicht erhalten. Die Vff. konnten auch unter Anwendung der Phasenregel nicht feststellen, dafs definierte Verb. entstehen, sondern halten es für wahrscheinlich, dafs die hochbasischen Ndd. aus Hydroxylen bestehen, welche saure Mutterlauge eingeschlossen halten. Die Vff. halten sich auf Grund ihrer jetzigen Verss. und früherer für berechtigt, zu behaupten, dafs die basischen Berylliumsalze, die in Ggw. von W. hergestellt worden sein sollen, aus der Literatur gestrichen werden müssen, weil sie nur feste Lsgg. der Salze im Hydroxyd darstellen. Andererseits existieren aber basische Salze der allgemeinen Formel $\text{Be}_4\text{O}(\text{Ac})_6$, die aus wasserfreien SS. kristallisieren. (Z. f. anorg. Chem. 49. 178—89. 14/5. [26/2.]; Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 555—69. Durham, N. H. New-Hampshire College.)
 MEUSSER.

C. Matignon u. R. Trannoy, *Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreies Neodymchlorid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 141; C. 1905. I. 585.) Wasserfreies Neodymchlorid reagiert bei 1000° nicht mit Ammoniakgas, absorbiert letzteres dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Volumenzunahme und Temperatursteigerung, wobei sich gleichzeitig seine rosa Farbe vertieft. Das Salz bildet folgende 7 Additionsverb.; t bedeutet die Dissociationstemperatur unter Atmosphärendruck, T die absolute Dissociationstemperatur, Q die aus dem Gesetz der Konstanz der Entropieänderung bei den Ammoniakverb. berechnete Bildungswärme bei der Absorption von 1 Mol. NH_3 -Gas:

	t	T	Q		t	T	Q
$\text{NdCl}_3 \cdot \text{NH}_3$	360°	633°	20,2 Kal.	$\text{NdCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$	79°	352°	11,2 Kal.
$\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	255°	528°	16,9 „	$\text{NdCl}_3 \cdot 11\text{NH}_3$	26°	299°	9,5 „
$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	157°	430°	13,7 „	$\text{NdCl}_3 \cdot 12\text{NH}_3$	-10°	263°	8,4 „
$\text{NdCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	117°	390°	12,5 „				

Hieraus ergeben sich die folgenden Bildungswärmen der einzelnen Verbb.:

NdCl ₃ fest	+ NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·NH ₃ fest	+ 20,2 Kal.
NdCl ₃ ·NH ₃ fest	+ NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·2NH ₃ fest	+ 16,9 „
NdCl ₃ ·2NH ₃ fest	+ 2NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·4NH ₃ fest	+ 27,5 „
NdCl ₃ ·4NH ₃ fest	+ NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·5NH ₃ fest	+ 12,5 „
NdCl ₃ ·5NH ₃ fest	+ 3NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·8NH ₃ fest	+ 33,6 „
NdCl ₃ ·8NH ₃ fest	+ 3NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·11NH ₃ fest	+ 28,5 „
NdCl ₃ ·11NH ₃ fest	+ NH ₃ Gas	= NdCl ₃ ·12NH ₃ fest	+ 8,4 „

Die Formeln der Ammoniakverbb. stehen in Übereinstimmung mit der Dreiwertigkeit des Neodyms. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1042—45. [7/5.*.]

DÜSTERBEHN.

J. M. Van Bemmelen, *Die Absorptionsverbindungen. 9. Abhandlung. Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure)*. Vf. hatte schon vor einiger Zeit die Ansicht ausgesprochen, daß die von RUER aufgefundene *Metazirkonsäure* (Z. f. anorg. Ch. 43. 282; C. 1905. I. 660) ein Zirkonsäurehydrogel in einem mehr oder weniger fortgeschrittenen Stadium der Umwandlung ist, wie das für Zinnsäure und Metazinnsäure vom Vf. früher gefunden wurde. Vf. hat zur Bestätigung seiner Anschauung untersucht, ob die Zus. des Hydrogels von ZrO₂ in verschiedenen Stadien der Umwandlung bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen zu einem Hydrat konstanter Zus. führe.

Zirkonsäure. Eine frisch bereitete Lsg. von Zr(CO₃)₂ in HCl wurde mit NH₃ gefällt. Der Nd. enthielt nach dem Abtropfen 95%, nach dem Trocknen an der Luft 47% H₂O. Die Entwässerungs- und „Wiederwässerungs“-Vers. bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen lehrten, daß die Zirkonsäure sich bis 130° wie ein Gel verhält, daß ihr Wassergehalt von Dampfdruck und Temperatur abhängig und ganz oder zum größten Teil Absorptionswasser ist. Das Gel ist ein nicht reversibles, dessen Bau bei der Entwässerung fortwährend verändert wird. Ist das frische Gel langsam bei 15° entwässert, so wird der Wasserverlust bei ±140° unbedeutend und bleibt es bis ca. 200°. Der Wassergehalt entspricht dann der Verb. ZrO₂·H₂O. Ein ½ Jahr altes Gel hatte diesen Gehalt erst über 140°. RUER erhielt bei 100° einen kleineren Wassergehalt, dem ZrO₂·H₂O entsprechend, als Vf. Da auch BERZELIUS u. PAYKULL diesen Gehalt bei anderen Temperaturen fanden, so scheint die Vorgeschichte des Gels eine Rolle zu spielen. RUERS Zirkonsäure verglomm bei 300° plötzlich, wobei sie noch W. enthielt. Die Zirkonsäure des Vf. erfuhr bei einer viel stärkeren Erhitzung als 300° eine plötzliche kleine Explosion. (Wassergehalt von ±0,4—0,25 H₂O.) Nach dieser Umwandlung behält die Substanz noch etwas W., das erst bei Glühhitze ausgetrieben wird. Obwohl zwischen 140 bis 200° der Wassergehalt konstant ist und einer chemischen Formel entspricht, so ist man doch nicht berechtigt, diese Verb. zu den echten Hydraten zu rechnen, weil die Temperaturgrenzen nach den Vers. von BERZELIUS, PAYKULL, RUER andere sind. Die Erfahrung lehrt, daß ein Hydrogel von konstanter Zus. nach vorsichtiger Entwässerung nicht den Bau u. die Eigenschaften des ursprünglichen kristallinen Hydrats bekommt. Das Hydrogel von ZrO₂, das zwischen 140—200° konstante Zus. hat, hat sein Absorptionsvermögen noch nicht verloren, ist also kolloidal geblieben. Zirkonsäure verhält sich über 200° wie eine amorphe Substanz, die durch steigende Hitze kontinuierlich modifiziert und wasserärmer wird. Es ist aber unwahrscheinlich, daß hierbei eine Polymerisation, B. von Pyrohydraten stattfindet. Zutreffender erscheint die Annahme, daß es sich um amorphe feste Lsgg. handelt, die das W. in unbestimmten Verhältnissen, abhängig von Dampfdruck etc. gebunden halten. Nach den beobachteten Erscheinungen werden 3 Fälle unterschieden: 1. Chemische

Hydrate, kristallisiert, umkehrbar; 2. chemische Hydrate, kristallisiert, nicht umkehrbar, sie werden durch Entwässerung amorph; 3. Oxyde oder Hydroxyde im kolloidalen Zustande, als Hydrogels oder Hydrosols. Bei diesen Verb. ist die Verb. durch Molekularkräfte (Oberfläche, kapillare Wrkg.) gebildet. Die absorbierte Substanz (W.) ist um so stärker gebunden, je tiefer sie ins Gelgewebe eingedrungen ist. Mit dieser Vorstellung lassen sich alle Erscheinungen „erklären“ (vgl. hierzu das Original).

Modifizierte Zirkonsäure (Metazirkonsäure). Beim Kochen einer verd. wss. Lsg. von Zr-Oxychlorid, am besten 1 g mit 25 ccm W., tritt die kolloidale Abscheidung am vollkommensten auf. Wenn die auftretende HCl beseitigt ist, setzt sich das Kolloid aus der wss. Lsg. nicht mehr ab. Die kolloidale Substanz wird von RUER Metazirkonchlorid genannt. Die Umsetzung dieses Oxychlorids in eine chlorärmere Substanz durch weitere Behandlung mit W. geht immer langsamer, je mehr Cl durch O ersetzt ist. Durch NH_3 kann das Sol zum Gel verwandelt werden. Das Gel verliert bei der Umwandlung durch Wasserentziehung, durch Verminderung des Dampfdruckes oder durch erhöhte Temperatur an Absorptionsvermögen. Für die Zus. der H_2SO_4 -trocknen Substanz erhielt Vf. dieselben Zahlen wie RUER, jedoch bei 100° einen niedrigeren W.-Gehalt. Die Metazirkonsäure ist in jedem Zustande ein Hydrosol, die ihren kolloidalen Bau ändert, durch Kochen dichter und allmählich zu einem Gel wird. Das Absorptionsvermögen der Metazirkonsäure wird bei gewöhnlicher und höherer Temperatur um so kleiner, je nachdem das Kochen mit W. länger fortgesetzt wird. In dem durch NH_3 hergestellten Gel sind echte Hydrate kaum anzunehmen. Die Differenzen im Verhalten von Zirkonsäure und Metazirkonsäure gegen die verschiedenen Reagenzien, die RUER beobachtet hatte, weisen mehr auf eine Umwandlung im Bau des Hydrosols oder Hydrogels als auf die B. eines zweiten Hydrats. Die B. der Metazirkonsäure aus Zirkonsäure beruht auf kontinuierlicher Umwandlung. Diese Annahme erscheint aussichtsvoller als die Annahme der B. echter Hydrate. (Z. f. anorg. Ch. 49. 125—47. 14/5. [23/2.] Leiden. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Kamillo Brückner, Über das Verhalten des Schwefels zu Kaliumchromat und Kaliumdichromat. Zwischen Chromoxyd und S findet bei Weißglut und bei heller Rotglut keine Wechselwirkung statt. Aus Chromtrioxyd (Chromsäureanhydrid) und S entsteht beim Erhitzen wenig Chromsulfid neben viel grünem Cr_2O_3 , aus Chromsulfat und S schwarzes Chromsulfid (vgl. Monatshefte f. Chemie 27. 52; C. 1906. I. 1142), aus Kaliumchromatlaun grauschwarzes Chromsulfid (kombiniert mit K_2S ?) und bei Luftzutritt Chromoxyd; bei andauerndem Erhitzen sind K_2SO_4 und Cr_2O_3 , die ausschließlichen Endprodd. — Mit Kaliumchromat dürften sich primär K_2S , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Cr_2O_3 u. Cr_2S_3 bilden; Kaliumsulfid zers. sich dann zwischen 200 und 225° in Polysulfid und K_2SO_4 , und durch Wechselwirkung von K_2S u. Cr_2O_3 , resp. CrO_3 bildet sich wieder Chromsulfid. Bei weiterem Glühen (bis zu vollständiger Verflüchtigung des S) erfolgt Oxydation des gebildeten K_2S und Übergang von Cr_2S_3 in Cr_2O_3 . In diesem Stadium hat LASSAIGNE (Ann. Chim. Phys. [2] 14. 299) natürlich nicht die B. von Cr_2S_3 nachweisen können; die Vers. des Vfs. bestätigen also die Ansichten DÖPPINGS (LIEBIGS Ann. 46. 172). — Die Einw. von S auf Kaliumdichromat geht wie bei K_2CrO_4 vor sich, nur tritt hier die Oxydationswirkung mehr zutage, so daß die Einw. wie die von S auf CrO_3 vor sich geht. (Monatshefte f. Chemie 27. 199—204. 18/4. [14/1.*] Czernowitz. Chem. Univ.-Lab. von R. PRIBRAM.)

BLOCH.

Th. Döring, Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren. Die Unters. des chemischen Verhaltens des Chroms gegen Salzsäure (J. f. pr. Chem. [2] 66. 65; C. 1902. II. 729)

dehnt Vf. auf die übrigen Halogenwasserstoffsäuren aus. Auch hier zeigten sich die reineren Chromproben widerstandsfähiger. Bei Zimmertemperatur muß die Mindestkonzentration für HBr bei 1,60—1,40 g-Mol. im l liegen, für HJ bei 2,40 bis 2,20, für HF bei 1,50—1,32. Bei den beiden ersten bleiben stets geringe Mengen Cr auch bei langdauernder Einw. und höher konz. S. ungel. und werden erst beim Erhitzen gel. Die Lsg. in HF ist stets grün, in HJ oder HBr, bei Zimmertemperatur dargestellt, anfangs bläulichgrün, dann rein grün oder blauviolett, bei höherer Temperatur dargestellt rein blau, nach mehrstündigem Stehen mit grünlichem oder violettem Farbenton. Nach Aufzehrung des Metalls dauert die Wasserstoffentw. oft noch stundenlang fort.

Vf. ermittelt ebenso wie früher quantitativ den Betrag der stattgefundenen Halogenidbildung nach Beendigung der Auflsg. des Cr und die Geschwindigkeit dieser Rk. während und nach der Auflsg. Es entstehen selbst bei Luftabschlufs niemals halogenidfreie Lsgg. von Chromhalogenür. Die bei Zimmertemperatur bereiteten sind halogenidreicher als die h. dargestellten. In der Hitze ist die Auflösungsgeschwindigkeit vermutlich größer als die Geschwindigkeit der B. von Halogenid aus Halogenür. Cr, unl. Verunreinigungen, Pt wirken katalytisch; bei Abwesenheit derselben und Luftabschlufs ist das Halogenür verhältnismäßig beständig. Die Halogenidbildung schreitet bei HF nach Auflsg. des Metalls weiter als bei HBr und bei HBr weiter als bei HJ.

Schließlich untersuchte Vf. quantitativ die Halogenidbildung während der Auflsg. von Cr in stark überschüssiger, 2,5-n. HCl, HBr, HJ in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur und stellt die Resultate graphisch dar. Halogenid tritt gleich nach Beginn des Lösungsprozesses auf. Die Konzentration desselben wächst mit der gesamten Zunahme an gel. Cr, die Konzentration an Halogenür dagegen nur bis zu einem gewissen Maximalwert, nach welchem der Gehalt daran allmählich abnimmt. Während bei HCl die Konzentration an Chlorid stets größer ist als die an Chlorür, gibt es bei HBr und HJ Stadien, innerhalb deren die Konzentration an Halogenür größer ist als an Halogenid. Die Auflösungsgeschwindigkeit zeigt ebenfalls ein Maximum mit der Zeit. Bei HCl zeigt sich ferner, daß stets mehr als die Hälfte des zunächst entstehenden Chlorürs in Chlorid übergeführt wird, und daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Chlorürs bis zu dem Zeitpunkte seiner Maximalkonzentration in der Lsg. geringer, danach aber größer als die Geschwindigkeit, mit der es sich aus dem Cr bildet, ist. Periodische Erscheinungen, wie sie W. OSTWALD beobachtete, konnte Vf. bei seinen Chromproben nicht wahrnehmen. Ob diese Erscheinungen auf den eigentlichen Auflösungsprozess oder auf die gemäß der Gleichung: $2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2$ stattfindende sekundäre Wasserstoffentw. oder auf beide Prozesse zurückzuführen sind, würde sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, wenigstens eine der beiden Rkk. bei Anwendung von „schwingendem“ und von „nicht schwingendem“ Cr für sich zu messen. (J. f. pr. Chem. [2] 73. 393—419. 7/5. Febr. Freiberg. Chem. Lab. der Kgl. Sächs. Bergakademie.)

MEUSSER.

B. F. Weinland und Reinhold Krebs, Über violette Chromisulfate. Bei der weiteren Unters. des in der letzten Abhandlung (Z. f. anorg. Ch. 48. 251; C. 1906. I. 901) beschriebenen violetten Chromisulfathydrats, dessen Formel mit $18\text{H}_2\text{O}$ angenommen worden war, ergab sich, daß es nur $17\text{H}_2\text{O}$ enthielt. Die Vf. haben vergeblich versucht, mit den Verf. von SCHROETTER, LOEWEL, TRAUBE, HIGLEY ein in Oktaedern kristallisierendes violettes Chromisulfathydrat oder ein solches mit 18 Mol. W. zu erhalten. Es gelang ihnen aber, durch Einw. konz. H_2SO_4 auf Lsgg. von Chromalaun mehrere saure Sulfate darzustellen. Die früher angenommene Anschauung über die Konstitution des violetten Chromichloridsulfats haben die Vf.

durch Ermittlung der Leitfähigkeit dahin abgeändert, daß diese Verb. als *Hexaquo-chromisulfatchlorid*, $[\text{Cr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\cdot\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, anzusehen ist. Auf Grund der Leitfähigkeitsvers. wäre auch in dem grünen Chlorsulfat der SO_4 -Rest extraradikal anzunehmen, nämlich $[\text{Cr}_5^{\text{Cl}}\text{H}_5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$. Dem widerspricht aber die Nicht-fällbarkeit der SO_4 schon bei Zusatz von 10 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. Salz.

Die SO_4 -Reste aller violetten Sulfate scheinen ionisiert. Das violette Tetrasulfat mit $24\text{H}_2\text{O}$ könnte als die dem gewöhnlichen Chromalaun zu Grunde liegende S. betrachtet werden; es verliert im Vakuum über H_2SO_4 4 Mol. W., der Chromalaun nur 4. Die sauren Salze gehen beim Erhitzen auf 100° in grüne Salze unter Verlust von W. über, wobei die H_2SO_4 nicht mehr gefällt wird.

Violettes neutrales Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, beim Eindunsten der wss. Lsg. des violetten $\text{CrClSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ über H_2SO_4 als „tafeliges“ Salz, durch A. aus der Lsg. in flachen, violetten Nadeln. Über die Vers., ein oktaedrisches Salz oder ein solches mit $18\text{H}_2\text{O}$ darzustellen, vgl. das Original. — *Violettes Tetrasulfat*, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cr = Chromi), z. B. aus 15 Alaun, gel. in 110 W. und 50 H_2SO_4 auf Zusatz von 100 H_2SO_4 bei 20° in vierseitigen Säulen. BaCl_2 fällt sogleich die ganze H_2SO_4 . — *Violettes Tetrasulfat*, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, lange, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln, die im Vakuum über H_2SO_4 8 Mol. W. verlieren. — *Dichrompentasulfat*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, aus 15 Chromalaun, gel. im Gemisch von 125 W. und 50 konz. H_2SO_4 auf Zusatz von 160 konz. H_2SO_4 bei $25\text{--}35^\circ$. Das Pentasulfat bildet gleichseitige, vierseitige Blättchen mit zuweilen abgestumpften Ecken. — *Grünes Tetrasulfat*, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen des violetten Salzes auf 100° während einer Stunde wird das violette Salz grün und löst sich nach einiger Zeit in W. Daraus entsteht über H_2SO_4 ein in Nadeln kristallisierendes Salz. (Z. f. anorg. Ch. 49. 157—71. 14/5. [9/3.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Otto Hönigschmid, *Über ein Silicid des Thoriums und eine Thoriumaluminiumlegierung*. (Monatshefte f. Chemie 27. 205—12. 18/4. [11/1.*] Paris. Lab. von H. MOISSAN. — C. 1906. I. 530 u. 737.)

BLOCH.

Prafulla Chandra Ráy, *Fischers Salz und seine Zersetzung durch Hitze*. (J. Chem. Soc. London 89. 551—556. April. Calcutta. Chem. Lab. Presidency College. — C. 1906. I. 1224.)

POSNER.

F. Kohlrausch und F. Henning, *Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Radiumbromid*. (Cf. Verh. Dtsch. phys. Ges. 6. 144; C. 1904. II. 196.) Die Vf. untersuchten ca. $\frac{1}{12000}$ — $\frac{1}{20}$ äquivalente Lsgg. Wenn Anomalien vorlägen, müßten sie sich in diesem Konzentrationsintervall zeigen. 4% Ba würden eine Änderung von höchstens 1% hervorrufen: größer dürfte die Verunreinigung des Salzes nicht gewesen sein.

Die konz. Lsg. werden in einem kleinen U-Rohr, das sich an der Biegung verengt und dort durch die Pt-Elektroden abgeschlossen wird, hergestellt. Die konzentrierteste Lsg. enthält ca. 8 mg Salz in 0,8 g Lsg. Die verdünnteren Lsgg. werden in einem gewöhnlichen Gefäß mit blanken Elektroden untersucht. Eine Kontrollsgg., aus einem Salz späterer Provenienz hergestellt, zeigte ein Leitvermögen, das bis auf $\frac{1}{10000}$ mit der ersten Serie übereinstimmt. Die Lsgg. besitzen einen n., mit steigender Konzentration abnehmenden Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens. Zeitliche Veränderungen des Leitvermögens, soweit sie sich nicht durch eine geringe Absorption durch das platiniierte Pt-Blech erklären, werden nicht beobachtet. Auf die Haut wirken selbst 0,0001-n. Lsgg. noch empfindlich ein. Die

mit der $\frac{1}{30}$ -n. Lsg. in Berührung gewesenen Pt-Elektroden sind noch nach Jahren stark radioaktiv.

Die Ionenbeweglichkeit des Ra würde mit dem RUNGE-PRECHTSchen Atomgewicht abnorm hoch werden. Das $RaBr_2$ würde in verd. Lsgg. das begleitende Salz sein (bisher $RbBr$). Der Temperaturkoeffizient (0,0239 für $Ra = 225$, 0,0237 für $Ra = 258$), mit dem hohen Atomgewicht berechnet, wird ebenfalls beträchtlich aus der Kurve herausfallen. (Ann. der Physik [4] 20. 96—107. 11/5. [Februar.] Marburg i/H. u. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Rosenheim u. Morduch Koss, *Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs*. II. Mitteilung (vgl. Z. f. anorg. Ch. 46. 311; C. 1905. II. 1078). Verb. des fünf- u. vierwertigen Molybdäns. Die noch bei 0,1 mg Mo deutliche Farbenrk. mit Rhodansalzen (C. D. BRAUN, Z. f. anal. Ch. 2. 36; J. f. pr. Chem. [1] 89. 125) — blutrote Färbung beim Versetzen einer mineralsauren Mo-Lsg. mit Rhodanalkalien; Ausschüttelbarkeit des färbenden Körpers mit A. — beruht entgegen früheren Annahmen auf der B. eines Salzes des fünfwertigen Mo; die Anwendung eines besonderen Reduktionsmittels bei dieser Rk. ist nicht notwendig, die *Rhodanwasserstoffsäure* wirkt an und für sich reduzierend auf sechswertiges Mo. — Dafs die entstehenden Molybdänrhodanverb. Derivate des fünf- und nicht etwa des vierwertigen Mo sind, wird durch Darst. der Verb. $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ u. $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_4N)_2$ bewiesen, die durch HCl u. HBr , also durch Rkk., bei denen eine Oxydation ganz ausgeschlossen erscheint, in bekannte Doppelverb. des fünfwertigen Mo übergeführt werden. Konz. HJ reduziert die Rhodanverb. weiter zu Derivaten des vierwertigen Mo. Durch KCN werden die Molybdänrhodanidverb. in annähernd neutraler Lsg. in das sehr stark komplexe Cyanid $K_5Mo(OH)_2(CN)_8$ des fünfwertigen Mo übergeführt, während dieselbe Rk. in stark alkal. Lsg. Zerlegung der Verb. des fünfwertigen Mo in solche des vierwertigen u. sechswertigen verursacht u. die schon bekannten Doppelcyanide des vierwertigen Mo zu isolieren gestattet.

Experimenteller Teil. Pyridinverb.: *Verb.* $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_2(SCN)_3$, *Molybdänoxytrirhodanidpyridin*; aus Rhodanwasserstoffsäure, Molybdänsäure oder Molybdänsäureanhydrid u. Pyridin; braunrote Nadeln, F. ca. 180° unter Zers., oder schwarze Kristalle, wl. in W., unl. in A. u. Ä.; zers. sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung von braunem Molybdänpentoxydhydrat; ll. in konz. wss. Cyanalkaliumlg.; die schwarzen Kristalle gehen beim Lösen in h. W. und Stehen der Lsg. in die braunroten über. Das Molybdänrhodanidpyridin von SAND u. BURGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3384; C. 1905. II. 1580) ist die gleiche Verb. Geht beim Lösen in Rhodanwasserstoffsäure in die *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2(SCN)_6$ über, die auch aus der Lsg. von Molybdänsäure in Rhodanwasserstoffsäure und Pyridiniumrhodanid entsteht; schwarze, rhombische Kristalle, werden von W. zers., l. in A. und Chlf. mit dunkelroter Farbe. — *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_2MoCl_6$; aus den beiden eben beschriebenen Verb. beim Kochen mit konz. HCl ; hellgrüne Nadeln. — Beim Kochen der beiden mit HBr entsteht die *Verb.* $(C_5H_5N)_2H_2Mo(OH)_2Br_6 \cdot 2H_2O$; gelbgrüne Nadeln, geht an der Luft oder beim Umkristallisieren aus W. über in die *Verb.* $(C_5H_5N)_2HMO(OH)_2Br_4$; entsteht auch beim langsamen Erkalten der bromwasserstoffsäuren Lsg.; rote, prismat. Nadeln. — *Verb.* $(C_5H_5N)_6H_2Mo_2J_{18}$; aus der Verb. $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_2(SCN)_3$ und konz. wss. HJ ; schwarze Nadeln (aus konz. HJ), unl. in W. und organischen Solvenzien. — *Verb.* $K_5Mo(OH)_2(CN)_8$; aus 1 g-Mol. $(C_5H_5N)_2Mo(OH)_2(SCN)_3$ und 8—10 g-Mol. konz. wss. KCN auf dem Wasserbad; goldgelbe Blättchen oder bernsteingelbe Säulen, ll. in W.; die wss. Lsg. ist sehr beständig und gibt mit Ag- und Hg-Salzen braungelbe, flockige Ndd. — *Verb.* $MoO_3(KCN)_4 \cdot 10H_2O$; aus Molybdänoxytrirhodanidpyridin und *Cyanalkalium*;

violettrote Blättchen, gibt auch beim Stehen unter der Mutterlauge einen Teil des W. ab und geht in blaue Verbb. über (vgl. HOFMANN, v. D. HEIDE, Z. f. anorg. Ch. 12. 277; C. 96. II. 340); die Vff. isolierten eine Verb. $K_3Mo(OH)_2(CN)_6$, tiefblaue Nadeln. — Mit KCN erhält man bisweilen auch grüne Kristalle, Gemische oder Mischkristalle der gelben und blauen Verbb., in welche sie sich durch Umkristallisieren zerlegen lassen.

Chinolinverb.: Verb. $(C_9H_7N)_2Mo(OH)_2(SCN)_3$; entsteht wie die Pyridinverb.; dunkelbraunrote Nadeln (aus absol. A.), gibt mit HBr die Verb. $(C_9H_7N)_2H_2Mo(OH)_2Br_5$ (identisch mit der von WEINLAND und KNÖLL, Z. f. anorg. Ch. 44. 114; C. 1905. I. 997 beschriebenen Verb.?), rotbraune Nadeln, mit HJ die Verb. $(C_9H_7N)_3H_3Mo_2OJ_9$, schwarze Nadeln (aus konz. HJ), unl. in W. und organischen Solvenzien. (Z. f. anorg. Ch. 49. 148—56. 14/5. [3/3.] Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Lab.)
BLOECH.

Organische Chemie.

William Arthur Bone und George William Andrew, *Die Reaktion gut getrockneter Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff*. Die Verss. wurden hauptsächlich ausgeführt mit Mischungen von Äthylen und Sauerstoff, die durch lange Berührung mit destilliertem P_2O_5 sorgfältig getrocknet waren u. zeigen, daß zur Verbrennung eines KW-stoffes die Ggw. von Wasserdampf nicht notwendig ist. Bei einem Grad von Trockenheit, der die Rk. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff fast verhindert, findet bei 525° keine merkbare Verzögerung der Oxydation von Äthylen statt. Bei der Verbrennung von KW-stoffen wirkt der Sauerstoff also direkt. Aus Äthylen entstanden Gemenge von CO_2 , CO, C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , H_2 und O_2 . Außerdem wurden Verss. mit Acetylen u. Äthan gemacht. (Proceedings Chem. Soc. 22. 78. 22/3; J. Chem. Soc. London 89. 652—59. April. Manchester. Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.)
POSNER.

William Arthur Bone und Julien Drugman, *Die explosive Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. Die Vff. haben die explosive Verbrennung einer Reihe gasförmiger KW-stoffe, und zwar von Paraffinen bis zum Butan und Olefinen bis zum Butylen, untersucht und dehnen diese Unters. auch auf KW-stoff-Flammen aus. Die Resultate widersprechen der Theorie von der primären Verbrennung des Kohlenstoffs. Es zeigt sich, daß zwischen der langsamen und der schnellen Verbrennung eines KW-stoffes kein wesentlicher Unterschied besteht, und daß auch bei der explosiven Verbrennung wahrscheinlich zunächst unbeständige hydroxylierte Moleküle entstehen, die dann thermischer Zers. in einfachere Prodd. unterliegen. Besonders auffallende Verschiedenheiten bezüglich der Zus. der Endprodd. wurden bei der explosiven Verbrennung in dem System $C_xH_y + x/2O_2$ erhalten, je nachdem der KW-stoff ein Paraffin oder ein Olefin war. Liegt ein Paraffin vor, so findet immer eine Abscheidung von Kohle und starke Dampf Bildung statt, während bei dem entsprechenden Olefin keine Abscheidung von Kohle stattfindet, und die abgekühlten Prodd. fast völlig aus CO und H_2 bestehen, in Übereinstimmung mit der empirischen Gleichung $C_nH_{2n} + n/2O_2 = nCO + nH_2$. Vermindert man bei der Verbrennung eines Olefins die Sauerstoffmenge bedeutend unter den durch diese Gleichung gegebenen Betrag, so scheidet sich nicht nur Kohle aus, sondern es findet auch starke Dampf Bildung statt. Vergleichende Experimente über die Explosion von Mischungen wie $C_2H_6 + O_2$, $C_2H_4 + O_2 + H_2$ und $C_2H_2 + O_2 + 2H_2$ zeigen, daß der Vorgang nicht als eine primäre Auflösung des KW-stoffes und darauf folgende Verteilung des Sauerstoffs zwischen freiem Kohlenstoff und Wasserstoff auf-

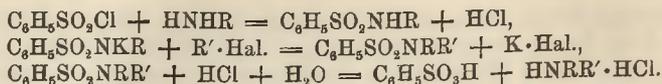
gefaßt werden kann. Es wird ferner gezeigt, daß die Affinität der KW-stoffe zu Sauerstoff bei hohen Temperaturen enorm viel größer ist als diejenige des Wasserstoffs. Gemische von KW-stoffen u. Wasserstoff mit einer zur Vollendung der primären Verbrennung des KW-stoffs ungenügenden Sauerstoffmenge reagieren stets so, daß nur KW-stoff unter fast völligem Ausschluss des Wasserstoffs verbrannt wird. In KW-stoff-Flammen gehen daher die primären Verbrennungstufen des KW-stoffs wahrscheinlich allen übrigen chemischen Prozessen voran. In einem besonderen Experiment wurde die B. von Aldehyden in KW-stoff-Flammen nachgewiesen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 78—81. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 660 bis 682. April. Manchester. Univ. Fuel u. Metallurg. Lab.) POSNER.

Louis Henry, *Beobachtungen über die Alkoholfunktion.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 138—52. Mai. — C. 1906. I. 997.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Synthese des Pentamethyläthylalkohols*, $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Isobuttersäureäthylester reagiert mit CH_3MgBr bekanntlich unter B. von Dimethylisopropylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. In der Absicht, das Chlorhydrin dieses Alkohols darzustellen, liefs Vf. Chlorisobuttersäureäthylester auf CH_3MgBr einwirken, wobei er indessen an Stelle der erwarteten Verb. das Hydrat des *Pentamethyläthanol*s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, kampherartig riechende Kristallmasse, F. ca. 80° , erhielt. Diese Verb., welche 1875 von BUTLEROW zuerst dargestellt worden ist, geht unter dem Einfluß von rauchender HCl leicht in das *Chlorid*, $(\text{CH}_3)_5\text{C}\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, kampherartig riechende Kristallmasse, F. ca. 130° , über. Der *Chlorisobuttersäureäthylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht bei der Einw. von *Chlorisobutyrylchlorid* auf A., das letztere Chlorid wiederum durch Chlorieren von Isobutyrylchlorid. Ohne Zweifel wird man durch Einw. von CH_3MgBr auf Bromisobuttersäureäthylester noch leichter zum Pentamethyläthanol gelangen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1023 bis 1024. [7/5.*]) DÜSTERBEHN.

Jean Reif, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Crotonaldehyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Fortführung dieser von GRIGNARD (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 433; C. 1901. II. 622) begonnenen Verss. stellte Vf. folgendes fest: Durch Einw. von *Äthylmagnesiumbromid* auf Crotonaldehyd (70 g) erhält man mit befriedigender Ausbeute (65 g) das *Hexen-(2)-ol-(4)*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, als stark und ein wenig stechend riechende Fl.; Kp_{120} . $85-87^\circ$, Kp_{760} . $133-134^\circ$. — Geht bei 5—6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf $140-150^\circ$ in das *Acetat*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, über; ziemlich angenehm riechendes Öl, Kp . $153-155^\circ$. — Gibt man unter starker Kühlung zu dem sekundären A. langsam PCl_5 hinzu und gießt nach 10—12 Stunden das Prod. in W., so scheidet sich *Chlor-(4)-hexen-(2)*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, als Öl vom Kp_{110} . $65-70^\circ$ ab, das unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzers. bei $122-126^\circ$ überdestilliert. — Durch 12 stdg. Erhitzen mit methylalkoh. Kali im Autoklaven auf 120° geht das Chlorid in *Methoxy-(4)-hexen-(2)*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, über; bewegliche, nicht gerade angenehm riechende Fl., Kp . $110-113^\circ$. — *Hepten-(2)-ol-(4)*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, aus Crotonaldehyd und *n-Propylmagnesiumbromid*; Kp_{120} . $104-105^\circ$, Kp_{760} . $152-154^\circ$. — Das *Acetat*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, siedet bei $168-170^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1603—4. 12/5. [14/4.] Besançon. Lab. d. Prof. GRIGNARD.) STELZNER.

A. Mulder, *Synthese einiger sekundärer gemischter Amine nach der Methode von Hinsberg.* Die Methode HINSBERGS zur Darst. sekundärer gemischter Amine (LIEBIGS Ann. **265**. 178; C. **91**. II. 751) läßt sich in 3 Gleichungen veranschaulichen:



Vf. hat sie zur Darst. von *Äthyl- und Methylpropylamin und Äthylisopropylamin* benutzt und gefunden, daß sich die beiden ersten Amine leicht, das letzte aber nur unter Schwierigkeiten gewinnen lassen, daß sich also die Methode nicht zur Synthese solcher Amine zu eignen scheint, die ein Alkyl mit sekundärem C-Atom enthalten. Das Isopropyljodid lieferte mit dem K-Salz des Sulfophenyläthylamids selbst beim Eindampfen der wss. Lsg. auf dem Wasserbad nur 45% Äthylisopropylamid, und dieses gab mit HCl bei 150–170° statt des reinen sekundärenamins ein Gemisch dieses mit mehr primärem Äthylamin. Das löslichere Pt-Salz des Isopropyläthylamins schm. bei 179° und kann so getrennt abgeschieden werden. Mit NaNO₂ entsteht aus der salzsauren Lsg. des Amingemisches beim Kochen Nitrosamin, das mit Wasserdampf flüchtig ist. Über Chlorcalcium getrocknet, siedet das *Äthylisopropylnitrosamin* bei 182,5–183,5° und 761,8 mm Druck, seine Ausbeute übersteigt nicht 35% der Theorie, berechnet auf das Sulfophenylisopropylamid.

Sulfophenylmethyl-n-propylamid, C₁₀H₁₅O₂NS. Farbloses Öl, Kp_{21–24}. 184–186°. — *Sulfophenyläthyl-n-propylamid*, C₁₁H₁₇O₂NS. Farbloses Öl, Kp_{28–33}. 229–231°. — *Sulfophenyläthylisopropylamid*, C₁₁H₁₇O₂NS. Aus w. PAe. farblose Kristalle, F. 51–52°, ll. in fast allen Mitteln, unl. in W., wl. in k. PAe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 104–7. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

W. Tschelinzew, *Das Problem der Darstellung individueller magnesiumorganischer Verbindungen und Eigenschaften derselben*. Die Aufgabe der Darst. u. Charakterisierung *individueller voller Organomagnesiumverb.* hat durch LOTHAR MEYER und seine Mitarbeiter LÖHR, FLECK und WAGA (LIEBIGS ANN. 261. 48; 276. 129; 282. 320; C. 91. I. 219; 93. II. 477; 95. I. 36) ihre Lösung gefunden, die Isolierung der gemischten Organomagnesiumverb. gelang GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 558; C. 1901. I. 820) nach Zergliederung der BARBIERSchen Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 110; C. 99. I. 418). BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 839; C. 1901. I. 1000) hat dann festgestellt, daß die von GRIGNARD isolierten Verb. nicht die individuellen gemischten Organomagnesiumverb., sondern deren Ätherverb., R·Mg·X(C₂H₅)₂O, sind. Die Methode des Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146; vergl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2081; 38. 3664; 39. 773; C. 1904. II. 181; 1905. II. 1719 u. 1906. I. 998, der Ref.) — man gibt zum Gemisch von Mg, Jodid u. irgend einem indifferenten Lösungsmittel, wie Bzl., Bzn., Hexan, PAe. etc. nur wenige Tropfen eines tertiärenamins, z. B. Dimethylanilin — liefert bei exakter Arbeit mit primären Jodiden quantitative Ausbeuten individueller gemischter Organomagnesiumverb. vom Typus RMgX. Jede Gruppe Jodide scheint ihr besonderes tertiäres Amin zu fordern, und nicht alle Jodide reagieren gleich rasch und glatt mit einem und demselben Amin. In Bezug auf Dimethylanilin gilt folgende Stufe:

1. *Methyljodid*, CH₃J (1/10 Mol. + 4/10 Mol. Bzl.) reagiert schwer, die Rk. erreicht nie ihr Ende.

2. *Isobutyljodid*, (CH₃)₂CH·CH₂J, liefert unter gleichen Bedingungen (20 Tropfen Dimethylanilin) nach 3-stdg. Erhitzen quantitative Ausbeuten.

3. *Äthyljodid*, CH₃·CH₂J, liefert mit 10 Tropfen Dimethylanilin bei 1 1/2-stdg. Erhitzen quantitative Ausbeuten.

4. *Isoamyljodid*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH₂J, reagiert mit 10 Tropfen ohne Erwärmung quantitativ.

5. *Propyljodid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, reagiert mit 5 Tropfen ohne Erwärmung so intensiv, daß gekühlt werden muß.

Da LÖHR etwa die gleiche Abstufung feststellte, so dürfte die Anwesenheit des tertiären Amins, die für die Einleitung der Rk. nötige Temperatur proportional erniedrigen, indem es das Jod der Jodide beweglicher macht. — Die gemischten Organomagnesiumverbb. entstehen so als weiße, lockere, feste MM. vom 6—10-fachem Volumen des angewandten Mg-Pulvers; je leichter das Radikal, um so voluminöser erscheint die M.; sie sind l. in absol. Ä. und gehen dabei in die GRIGNARDSchen Ätherverbb. über; sie sind auch im Gemisch von Ä. u. Bzl. gut lösl. und können aus dieser Lsg. im individuellen Zustand nicht regeneriert werden; sie zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, reagieren mit W., CO_2 u. O unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Feuererscheinung u. bilden mit Ketonen, Aldehyden, Estern etc. komplexe Verbb., die von W. ohne Ausscheidung der den Radikalen R entsprechenden KW-stoffe zers. werden. In einer Tabelle stellt der Vf. die Eigenschaften dieser gemischten Organomagnesiumverbb. RMgJ denen der vollen Verbb. RMgR gegenüber. (Chem.-Ztg. 30. 378—79. 25/4.) BLOCH.

O. Loew, *Zur Kondensation des Formaldehyds. Berichtigung.* Vf. berichtigt die Angabe von HANS und ASTRID EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 40; C. 1906. I. 547), daß LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN zuerst das Bleihydroxyd als Kondensationsmittel für *Formaldehyd* erkannt haben. Diese Wrkg. des Bleioxyds ist vielmehr vom Vf. schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 272. 273; 22. 470) veröffentlicht worden. — Vf. hat auch schon (loc. cit.) den Formaldehyd in ganz neutraler Lsg. kondensiert, nämlich durch Kochen mit granuliertem Zinn, welches etwas Blei enthielt; von einer auch nur spurenweisen Zers. des gebildeten Zuckers war nichts zu bemerken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1592—93. 12/5. [14/4.]) PRAGER.

Hugo Haehn, *Eine neue Bildungsweise der Ketone.* (Vorläufige Mitteilung.) Technisches *Calciumcarbid*, welches in der Kälte mit trocknen, fetten Monocarbonsäuren unter Entw. von C_2H_2 reagiert, liefert bei höherer Temperatur *Ketone* nach der Gleichung: $2\text{R} \cdot \text{COOH} = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das freiwerdende W. entwickelt aus dem CaC_2 Acetylen, während sich gleichzeitig CaO , bezw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bildet. Doch scheint die Entstehung der Ketone nicht auf einer intermediären B. von Ca-Salzen und nachfolgender trockner Dest. zu beruhen.

Zur Darst. der Ketone läßt man die S. langsam zu dem in einem Verbrennungsrohr erhitzten CaC_2 , zwischen welchem etwas Asbestwolle verteilt ist, zufließen u. fängt am anderen Ende der Röhre das Rohketon als neutrale, braune, fluoreszierende Fl. auf. Reagiert sie sauer, so geht die Dest. zu schnell, oder das CaC_2 hat nicht die genügend hohe Temperatur, von welcher letzterer die Ausbeuten wesentlich abhängig sind. — Beispiele: Ameisensäure zerfällt bei schwacher Erwärmung in H_2O und CO . — Essigsäure liefert hauptsächlich ein bei 62° konstant sd. Gemisch von *Aceton* und einem primären Alkohol ($\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$?). — Propionsäure gibt ziemlich leicht *Diäthylketon* (Kp. 103° ; Semicarbazon, F. 139°) in fast quantitativer Ausbeute. — Aus Buttersäure entsteht *Dipropylketon* (Kp. 144 — 145° , Ausbeute 30% , Semicarbazon, F. 133°). Die Zersetzungstemperatur der Buttersäure wurde mittels Thermoelements im elektrischen Röhrenofen zu 285° bestimmt. — Aus Isovaleriansäure erhält man ein schwach saures Destillat, welches gegen Ende der Rk. kleine Mengen Aldehyde enthält und bei der fraktionierten Dest. eine bei 85 — 120° übergehende milchige Fl., die *Valeraldehyd* (Kp. 92°) enthält, sowie bei 145 — 180° übergehendes *Valeron* (F. des Gemisches der beiden Semicarbazone 95°) liefert. — Aus Benzoesäure bildet sich bei dunkler Rotglut

unter 20 mm Druck *Benzophenon* (F. 49°; Oxim, F. 140°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1702—4. 12/5. [27/4.] Königsberg i. Pr. Pharmaz.-chem. Univ.-Lab.) HAHN.

Hugo Haehn, *Eine neue Bildungsweise der Ketone* (vgl. vorstehendes Referat). Nachzutragen ist folgendes: Vf. nimmt an, daß bei der B. der Ketone zunächst das Calciumcarbid aus 2 Mol. der Säure 1 Mol. Wasser abspaltet, und daß das so entstandene Säureanhydrid bei der gegebenen Temperatur durch neues Calciumcarbid katalytisch in CO₂ u. das entsprechende Keton zerlegt wird nach der Gleichung: R·CO·O·CO·R = CO₂ + R·CO·R. Tatsächlich bildet sich aus Essigsäureanhydrid und erhitztem CaC₂ oder glühendem Zinkstaub Aceton. Ferner findet die Ketonbildung hier bei viel niedrigerer Temperatur statt als bei der trocknen Dest. der Kalksalze. So entsteht Dipropylketon aus Buttersäure und CaC₂ schon bei 285°, während buttersaurer Kalk erst bei 320° zu schm. beginnt, bei 330° etwas Keton nachweisbar ist, und bei 350° ca. ein Drittel des Salzes noch unzersetzt ist. — Während bei der trocknen Dest. von isovaleriansaurem Ca viel Valeraldehyd und wenig Valeron entsteht, ist bei der Calciumcarbiddest. dieses Verhältnis gerade umgekehrt; die Aldehydbildung ist wahrscheinlich bedingt durch die Ggw. von CaO. — Analog ist die B. von Ketonen bei Einw. von Zinkstaub auf Essig- und Buttersäure (vergl. JAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 2107) nicht als Zinksalzdest., sondern als Kontaktwrkg. des Zinkstaubes aufzufassen.

Betreffs Ausführung der Dest. werden nähere Angaben gemacht, die im Original nachzulesen sind. Die Hauptmenge des Carbids wird nicht zers., da sie mit W. noch reagiert, wenn auch nur langsam. Auf Zusatz von HCl wird die Rk. sofort lebhaft. (Arch. der Pharm. 244. 234—39. 25/5. [2/5.] Königsberg i. Pr. Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ. von A. PARTHEIL.) HAHN.

James Walker u. John Kerfoot Wood, *Die Elektrolyse von Salzen der ββ-Dimethylglutarsäure*. Das Natriumsalz des ββ'-Dimethylglutarsäuremonoäthylesters liefert bei der Elektrolyse in konz. wss. Lsg. hauptsächlich den Diäthylester der βββ'β'-Tetramethylsuberinsäure, während das Dinatriumsalz derselben Dimethylglutarsäure hauptsächlich CO u. CO₂ liefert neben einer kleinen Menge eines Pentens C₅H₁₀, der als unsymm. Methyläthyläthylen erkannt wurde. Die B. dieses KWstoffes kann nur unter Annahme der Wanderung einer Methylgruppe erklärt werden. Die Rk. ist analog der B. von Isolauronolsäureester bei der Elektrolyse des Natriumsalzes des Kampfersäuremonoäthylesters.

ββ-Dimethylglutarsäure läßt sich gut darstellen, wenn man 100 g Dimethyl-dihydroresorcin mit 65 g KOH in 750 ccm W. löst u. diese Lsg. langsam zu überschüssiger, konzentrierter Natriumhypochloritlsg. (aus Chlorkalk und Soda) zugibt. Die S. wurde mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeführt. Letzteres (140 g) wurde mit einer Lsg. von 23 g Na in 550 ccm A. in das Na-Salz des Monoäthylesters übergeführt. Dieses wurde in 45% ig. wss. Lsg. mit 3 Amp. bei 35° elektrolysiert. Aus dem entstehenden Öl wurde isoliert: βββ'β'-Tetramethylsuberinsäureäthylester, C₂H₅OOC·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂·COOC₂H₅. K_p755. 292 bis 293°. D₁₆¹⁶. 0,965. Er lieferte beim Verseifen βββ'β'-Tetramethylsuberinsäure, C₁₀H₂₀(COOH)₂. Farblose Kristalle aus verd. A. oder Aceton. F. 164—165°, wl. in W. (bei 25° 0,17 g im l), wl. in Bzl. u. PAe., zll. in Ä., ll. in A. — C₁₀H₂₀(COOK)₂, Kristalle aus A. Die Lsg. gibt mit CuSO₄ einen hellgrünen, mit FeCl₃ ein braungelben Nd. — C₁₂H₂₀O₄Ca₃H₂O. Kristalle beim Verdunsten der wss. Lsg. — C₁₂H₂₀O₄Ag₂. Weißer Nd. Das bei der Elektrolyse des ββ-dimethylglutarsäuren Natriums entstehende Penten (as-Methyläthyläthylen) zeigte folgende Daten: K_p 31

bis 33°. D₀, 0,6668. Brechungsindex bei 16° $\mu_D = 1,378$. (Proceedings Chem. Soc. 22. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 598—604. Dundee. Univ.-College.)

POSNER.

John Kerfoot Wood, *Brom- und Hydroxyderivate der $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -Tetramethylsuberinsäure*. PERKIN u. THORPE (J. Chem. Soc. London 75. 48; C. 99. I. 522) haben gefunden, daß Bromester der β, β -Dimethylglutarsäure beim Erhitzen mit alkoh. KOH HBr verlieren und in die Caronsäuren übergehen. Vf. untersucht die Einw. von alkoh. KOH auf die Bromderivate der $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -Tetramethylsuberinsäure, deren Ester durch Elektrolyse von β, β -Dimethylglutarsäureestersalz entsteht (s. vorstehendes Ref.). Die Rk. ist hier anderer Art als in dem von PERKIN u. THORPE untersuchten Fall. Es entstehen keine cyclischen Verb., sondern nur Hydroxyderivate der Tetramethylsuberinsäure.

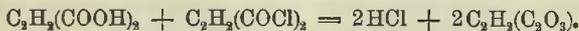
α -Brom- $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetramethylsuberinsäure, C₁₀H₁₈Br(COOH)₂. 30 g $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -Tetramethylsuberinsäure werden mit 120 g PBr₅ auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr-Entw. erhitzt und dann mit 22 g Brom versetzt. Am nächsten Tage wird das Prod. mit W. zers. Nadeln aus Bzl., F. 107—110°, unl. in W., sl. in A., Ä., Bzl. und Chlf. Erhitzt man diese S. mehrere Stunden mit methylalkoh. KOH, so entsteht α -Hydroxy- $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetramethylsuberinsäure, C₁₀H₂₀O₅, die durch Benzoylierung gereinigt wird. Kristalle aus Bzl., F. 102—105°. Die Lsg. des NH₄-Salzes gibt weiße Ndd. mit AgNO₃, CdCl₂ und ZnSO₄, einen blaugrünen Nd. mit CuSO₄, der in NaOH mit blauer Farbe l. ist. — α, α' -Dibrom- $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetramethylsuberinsäure, C₁₀H₁₈Br₂(COOH)₂, entsteht aus 10 g Tetramethylsuberinsäure, 40 g PBr₅ und 18 g Brom beim Erhitzen am Rückflusskühler (24 Stdn.). Weiße Kristalle aus W., F. 178—180°. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH α, α' -Dihydroxy- $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetramethylsuberinsäure, C₁₀H₂₀O₆. F. 210° unter Zers., ll. in A., zwl. in Bzl., wl. in W. und Ä. Die Lsg. des NH₄-Salzes gibt weiße Ndd. mit ZnCl₂, Cd(NO₃)₂ und Pb(NO₃)₂, einen grünlichblauen Nd. mit CuSO₄, der in NaOH mit dunkelblauer Farbe l. ist. Ca-Salz, C₁₂H₂₀O₆Ca, 4H₂O. Kristalle, ll. in W. (Proceedings Chem. Soc. 22. 104. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 604—8. April. Dundee. Univ.-College.)

POSNER.

W. A. Van Dorp und **G. C. A. Van Dorp**, *Über die Chloride der Fumar- und Maleinsäure und über einige ihrer Derivate. Fumarylchlorid*. B. bei vorsichtigem Erwärmen von 48 g feingepulverter Fumarsäure und 184 g Phtalylchlorid nach folgender Gleichung:



Die Rk. beginnt bei 120° und wird bei ca. 160° zu Ende geführt. Das Reaktionsprod. wird unter vermindertem Druck destilliert, bis das gebildete Phtalsäureanhydrid in der Vorlage auftritt, die wiederholte Fraktionierung zur Reinigung des Rohprod. kann bei gewöhnlichem Druck erfolgen. Ausbeute ca. 48 g Fumarylchlorid. Daneben bildet sich eine kleine Menge *Maleinsäureanhydrid*. Erhitzt man molekulare Mengen des Fumarylchlorids und gepulverter Fumarsäure im Ölbad auf ca. 175°, so entwickeln sich 70% der nach folgender Gleichung zu erwartenden HCl:

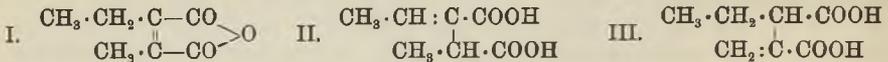


Aus den Prodd. der Rk. liefs sich sonst keine einheitliche chemische Verb. isolieren, wohl aber in Bzl.-Lsg. mit Anilin das *Fumarsäureamid*, C₈H₆NH·CO·CH:CH·COOH, F. 233—234,5° unter Zers., und mit Benzylamin das *Fumarsäurebenzylamid*, C₁₁H₇NH·CO·CH=CH·COOH, F. 230—233° unter Zers., darstellen. — *Maleylchlorid*. B. 1. in geringer Menge neben viel Maleinsäureanhydrid beim Erwärmen von 12 g Maleinsäure mit 48 g Phtalylchlorid; 2. beim Vereinigen von 20 g Maleinsäure mit 90 g etwas kühl gehaltenem PCl₅, das sich dabei unter Entw.

von HCl grófstenteils verflússigt. Destilliert man das fl. Rohprod. nach Dekantieren vom ungel. PCl_5 unter 24 mm Druck, so erhált man zwischen 80—90° Fraktionen, von denen die niedrigstsiedenden reich an Fumarylchlorid waren, die höchstsiedenden viel Maleinsáureanhydrid enthielten, wáhrend sich in den mittleren Fraktionen die Hauptmenge des gebildeten Maleinsáurechlorids wenn auch noch unrein befand. Nach 7 Wochen langem Aufbewahren im Dunkeln war das Maleylchlorid in Fumarylchlorid umgewandelt. Mit Anilin in k. Bzl.-Lsg. bildete sich *Maleinsáureanilid*, $[\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$, aus A. grofse Kristalle, F. 184—186°, das sich, úber den F. erhitzt, in Fumarsáureanilid umlagert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 96—103. Mai 1906. [Sept. 1905.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

Fr. Fichter u. Carl Schlaepfer, *Notiz úber α,γ -Dimethyl- und α -Áthylitakonsáure*. Durch Kochen von *Methyláthylmaleinsáureanhydrid* (I.) mit NaOH haben FICHTER u. RUDIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1617; C. 1904. I. 1403) zwei isomere, zweibasische, ungesáttigte SS. erhalten, die sie als „*Methyláthylfumarsáure*“ (F. 202°) und „ *α,γ -Dimethylitakonsáure*“ (F. 150°) auffafsten. — Da es jedoch gelingt, beide SS. mittels Acetylchlorid in Anhydride umzuwandeln, aus welchen durch Kochen mit W. die betreffende S. zurúckzuerhalten ist, so müssen beide SS. dem Typus der Itakonsáuren angehóren, womit auch die Áhnlichkeit ihres Verhaltens in Einklang steht. — In der S. vom F. 202° liegt die wirkliche *α,γ -Dimethylitakonsáure* (II.) vor, weil sie auch aus dem *α,γ -Dimethylparakonsáureester* mittels Natriumáthylat entsteht; die S. vom F. 150° erscheint dann als *α -Áthylitakonsáure* (III.), deren B. durch eine Verschiebung der Doppelbindung nach der anderen Seite zu erkláren ist.



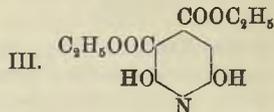
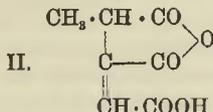
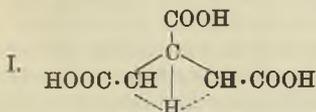
Zur Darst. der beiden SS. kocht man das Anhydrid mit 20%ig. NaOH, treibt den Rest desselben mit Wasserdampf úber, wandelt die zurúckbleibenden SS. in die Ba-Salze um, von welchen dasjenige der *α -Áthylitakonsáure* schwerer l. ist als das isomere, und reinigt die freien SS. durch wiederholtes Umlósen aus W. — Die Anhydrisierung wurde durch 1-stdg. Erwármern mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid bewirkt; das *α,γ -Dimethylitakonsáureanhydrid*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, ist ein Ól vom Kp_{16} . 131°; das *α -Áthylitakonsáureanhydrid* schm. nach dem Umkristallisieren aus PAe. bei 52°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1535—36. 12/5. [17/4.] Basel. Univ.-Lab. I.)

STELZNER.

Harold Rogerson u. Jocelyn Field Thorpe, *Eine Bildungsweise der Akonitsáure und Citrazinsáure und ihrer Alkylderivate nebst Bemerkungen úber die Konstitution der Akonitsáure*. Durch Kondensation der Na-Verb. des Cyanessigesters mit Oxallessigsáureester entsteht *α -Cyanakonitsáureáthylester*, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Bei der Hydrolyse mit sauren Verseifungsmitteln wird derselbe in *Akonitsáure*, mit alkalischen Verseifungsmitteln dagegen in *Citrazinsáure* úbergefúhrt. Alkylderivate dieser Verb. entstehen analog aus den Alkylderivaten des *α -Cyanakonitsáureesters*, die ihrerseits entweder durch Alkylierung des Cyanakonitsáureesters oder synthetisch aus den Alkyderivaten des Oxallessigesters erhalten werden. Es wird gezeigt, dafs Akonitsáure, ebenso wie Glutakonsáure symmetrische Struktur (I.) besitzt, dafs also *α -Methylakonitsáure* und *γ -Methylakonitsáure* tautomer sind (vgl. J. Chem. Soc. London 87. 1686; C. 1906. I. 183). Die Akonitsáure existiert nicht in maleinoider und fumaroider Form, wáhrend die noch unbekanntenen *α,α -Dialkylakonitsáuren* dies tun dürften. Im *Anhydrid der Methylakonitsáure* scheint dagegen die Doppelbindung im Gegensatz zur Methyl-

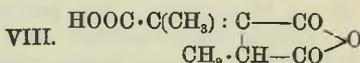
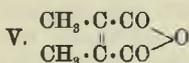
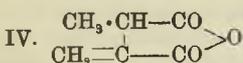
akonitsäure selbst bereits festzuliegen (II.), da dasselbe beim Erhitzen unter CO_2 -Verlust nur β -Methylitakonsäureanhydrid (IV.), nicht aber Dimethylmaleinsäureanhydrid (V.) liefert.

Experimenteller Teil. α -Cyanakonitsäureäthylester, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus 23 g Na in 270 g absol. A. mit 113 g Cyanessigeste und 188 g Oxalessigeste beim Erhitzen unter weiterem Zusatz von 11,5 g Na in 135 g Alkohol mit 56,5 g Cyanessigeste und schließlich von 7,5 g Na in 68 g Alkohol mit 28 g Cyanessigeste. Dickes Öl. Kp_{25} . 215°. Löst man diesen Ester im gleichen Vol. konz. H_2SO_4 und gießt nach 12 Stdn. in W., so erhält man 2,6-Dihydroxyppyridin-4,5-dicarbonensäureäthylester (Dihydrocinchomeronsäureäthylester), $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$ (III.). Blätter aus A. F. 157°; unl. in W.; ll. in Alkalien u. Sodalsg.



Gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 rotviolette, mit NaNO_2 in der Hitze blaue Färbung. Beim Kochen mit verd. Natronlauge liefert er Citrazinsäure (2,6-Dihydroxyppyridin-4-carbonsäure), $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Mkr. Platten aus Salzsäure. Verkohlt, ohne zu schm. Entsteht auch direkt aus dem Cyanakonitsäureester beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Kocht man den Cyanakonitsäureester dagegen 12 Stdn. mit konz. Salzsäure, so entsteht Akonitsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Farblose Blätter aus W. F. 187° unter Zers. — Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Ag}_3$. Weißer, flockiger Nd.

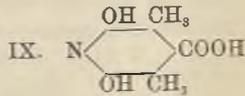
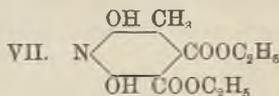
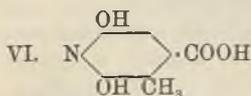
α -Cyan- α -methylakonitsäureäthylester, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus 2,3 g Na in 16 g A., 28 g α -Cyanakonitsäureester und 16 g CH_3J beim Kochen. Dickes Öl. Kp_{25} . 210—212°. Wird von k., konz. H_2SO_4 nicht verändert. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure α -Methylakonitsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Nadeln aus W. F. 159°. — Ag-Salz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{Ag}_3$. Weißer, unl. Nd. Erhitzt man die S. mit Acetylchlorid, so erhält man Anhydro- α -methylakonitsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$ (II.). Kleine Prismen aus Chlf. + PAe. F. 51°. Regeneriert beim Kochen mit W. die S. Erhitzt man Anhydro-methylakonitsäure auf 159°, so entsteht nur β -Methylitakonsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ (IV.). Blätter aus CS_2 . F. 63°, während bei der Dest. Dimethylmaleinsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ (V.), über-



geht. Blätter aus W. F. 96°. Kp . 220—225°. Kocht man den Cyanmethylakonitsäureester mit alkoh. KOH, so bildet sich Methylcitrazinsäure (2,6-Dihydroxy-5-methylppyridin-4-carbonsäure), $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (VI.). Kleine Prismen aus konz. Salzsäure; unl. in h. W. u. den geräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. — Diacetylverb., $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Kleine Prismen aus A. ohne bestimmten F. Zers. sich bei ca. 165°. Der aus 23 g Na, 270 g A., 113 g Cyanessigeste und 202 g Methyloxalessigeste entstehende α -Cyan- γ -methylakonitsäureäthylester, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (Öl, Kp_{25} . 210—212°), liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure dieselbe Methylakonitsäure wie der α -Cyan- α -methylakonitsäureester. Mit k., konz. H_2SO_4 gibt er beim Stehen 2,6-Dihydroxy-3-methylppyridin-4,5-dicarbonsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ (VII.). Mkr. Nadeln aus A. F. 173°; unl. in W. und HCl, l. in Soda und Alkali. Dieser Ester wie der α -Cyan- γ -methylakonitsäureester liefern beim Verseifen mit alkoh. KOH Methylcitrazinsäure (s. vorher).

α -Cyan- α , γ -dimethylakonitsäureäthylester, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) :$

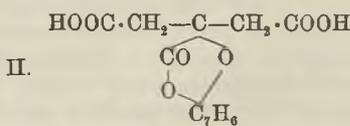
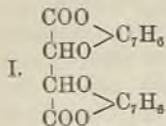
$C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus 2,3 g Na in 16 g A., 31 g α -Cyan- γ -methylakonitsäureester und 16 g CH_3J beim Kochen. Öl. $K_{p_{25}}$ 205–207°, bei schneller Dest. unzers. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure α, γ -Dimethylakonitsäure, $CH(CH_3)(COOH) \cdot C(COOH) : C(CH_3) \cdot COOH$. Kleine Nadeln aus W. F. 164°. — Ag-Salz, $C_8H_7O_5Ag_2$. Weißes, amorphes Pulver. — Anhydro- α, γ -dimethylakonitsäure, $C_8H_9O_5$ (VIII.), entsteht beim Kochen mit Acetylchlorid. Mkr. Nadeln aus PAe. F. 74°. Kocht man α -Cyan- α, γ -dimethylakonitsäureester mit methylalkoh. KOH, so erhält man *Dimethylcitrazinsäure* (2,6-Dihydroxy-3,5-dimethylpyridin-4-carbonsäure), $C_8H_9O_4N$ (IX.).



Kleine Nadeln aus Eg., die verkohlen, ohne zu schm., unl. in den meisten Lösungsmitteln; wl. in Eg. Von konz. H_2SO_4 wird der Ester nicht verändert. Derselbe Ester entsteht auch bei der Methylierung von α -Cyan- α -methylakonitsäureester. Behandelt man denselben mit Natriumäthylatlg. (beim erfolglosen Vers. der weiteren Methylierung) so wird eine Carboxylgruppe abgestalten, u. es entsteht neben Kohlensäureester γ -Cyan- α, γ -dimethyl- β -carbäthoxycrotonsäureäthylester, $CN \cdot CH(CH_3) \cdot C(COOC_2H_5) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Öl. $K_{p_{25}}$ 159°, der beim Kochen mit Salzsäure α, γ -Dimethylakonitsäure liefert.

Zum Schluss besprechen die Vff. eine kürzlich erschienene Arbeit von FEIST (LIEBIGS Ann. 345. 82. 117; C. 1906. I. 1329. 1333) und weisen darauf hin, daß die dort beschriebene *cis*- β -Methylglutakonsäure (F. 147°) mit der von ihnen früher beschriebenen β -Methylglutakonsäure (F. 149°) identisch ist. Die genannte Arbeit zeigt, daß auch Derivate der Glutakonsäure, in denen nicht beide Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert sind, in *cis*- und *trans*-Form existieren können. Trotzdem bleibt es unwahrscheinlich, daß SS. wie die α, β - und β, γ -Dimethylglutakonsäure und die α - und γ -Methylakonitsäure in maleinoider und fumaroider Form existieren. (Proceedings Chem. Soc. 22. 87. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89. 631–52. April. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

W. Alberda Van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Benzal- und Toluyllderivate der Oxy Säuren*. *Dibenzalweinsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$. Bildung aus 25 g Weinsäure und 15 ccm Benzaldehyd, die, auf 60–70° gebracht, mit langsam zugefügtem P_2O_5 $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt werden. Den Nd. bei Zusatz von W. kristallisiert man aus CH_3OH um. Lange, farblose Nadelchen, F. 145°, α_D in CH_3OH -Lsg. = +128°, wl. in W., ll. in w. A., in Chlf. und Bzl. Konstitution I. Wird mit verd. H_2SO_4

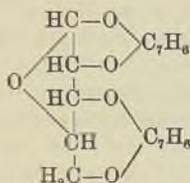


aufgespalten. — *Di-p-toluylweinsäure*. B. aus 10 g S., 5 g Aldehyd u. 10 g P_2O_5 auf dem Wasserbade in wenigen Minuten. Kristalle, F. 177°,

α_D in CH_3OH -Lsg. = +107°, wl. in W. u. k. CH_3OH , ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton, ist nach einigen Wochen teilweise aufgespalten. Das *Kondensationsprodukt* mit *l*-Weinsäure bildet sich ebenso. F. 166°, α_D = –85,8° (wahrscheinlich noch nicht ganz rein). Die *Kondensation* mit *racemischer Weinsäure* oder Umkristallisieren einer Mischung des d- und l-Kondensationsprod. führt zu einem bei 153° schm. Prod., das sich wenig über seinem F. zers. — *Citronensäure* und *Benzaldehyd* kondensieren sich unter dem Einfluß von P_2O_5 zu einem bei 178° schm. Körper der Konstitution II. Die Na- u. K-Salze kristallisieren nicht, die Ca- u. Ba-Salze sind

wl. in W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 162—64. Mai. [Jan.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.)
LEIMBACH.

W. Alberda Van Ekenstein u. J. J. Blanksma, *Die Benzalderivate der Zucker und Glucoside. Dibenzalarabinose*, $C_{19}H_{18}O_6$. B. beim allmählichen Zusatz von ca. 5 g P_2O_5 zu einer Mischung von 4 g Arabinose und 6 g Benzaldehyd unter beständigem Umrühren. Die homogen gewordene M. läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und versetzt sie mit Eiswasser. Das sich absetzende, in W. wl. Pulver kristallisiert man aus Methylalkohol um. Ausbeute 30—40%. F. 154°. $\alpha_D = +26,8^\circ$ (in 0,4%ig. CH_3OH -Lsg.). Ll. in Ä. und Chlf., wl. in k. und w. W., wl. in k., l. in w. Methyl- und Äthylalkohol. Verd. H_2SO_4 hydrolysiert zu Benzaldehyd und Zucker, wie einerseits am Geruch, andererseits an der bei der Benzalverb. nicht vorhandenen Fähigkeit des Prod., FEHLINGSche Lsg. zu reduzieren, erkannt wurde. Emulsin ist bei 35° wirkungslos. Die Verb. enthält keine OH-Gruppe und reagiert weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid. Dafs zwei Benzaldehydgruppen im Molekül anwesend sind, wurde durch wenige Minuten langes Kochen von 100 mg Dibenzalarabinose mit 10%ig. H_2SO_4 u. einem Überschuß von Phenylhydrazin nachgewiesen, wobei sich der abgespaltene Benzaldehyd quantitativ in sein Phenylhydrazon verwandelt. Aus alledem ergibt sich nebenstehendes Konstitutionsbild für die Dibenzalarabinose.



Dibenzalxylose, $C_{19}H_{18}O_6$. B. wie bei der Dibenzalarabinose. Ausbeute 25%. F. 130°. α_D (in 0,4%ig. CH_3OH -Lsg.) = $+37,5^\circ$. Löslichkeit und sonstiges Verhalten wie bei der Dibenzalarabinose. — *Dibenzalrhannose*. B. wie bei der Dibenzalarabinose mit schlechterer Ausbeute. Den überschüssigen Benzaldehyd entfernt man besser mit PAe.

und löst dann das Kondensationsprod. in Chlf., um es aus CH_3OH umzukristallisieren. Grofse, farblose Kristalle, F. 128°. α_D in CH_3OH -Lsg. = $+56,3^\circ$. Mit verd. H_2SO_4 nur schwer hydrolysierbar. Verhalten im übrigen wie bei der Dibenzalarabinose.

Auch die *Hexosen* liefern *Dibenzalverbb.*, Mannose, Glucose u. Galaktose rechtsdrehende, Fruktose und Sorbose linksdrehende, die aber bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe aufnehmen. Kristallisierte Verbb. konnten in dieser Reihe nicht erhalten werden, vielleicht weil stets die Monobenzalverb. beigemischt war, deren Reindarst. aber auch nicht gelang.

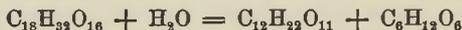
Die *Glucoside* reagieren viel leichter mit Benzaldehyd als die Zucker, so dafs es genügt, sie einige Stunden mit ihm zu erhitzen und etwas wasserfreies Na_2SO_4 zum Fixieren des gebildeten W. zuzusetzen, um nach Entfernen des überschüssigen Benzaldehyds mit PAe. die wohlkristallisierten Kondensationsprodd. zu erhalten, die FEHLINGSche Lsg. nicht reduzieren und durch verd. H_2SO_4 aufgespalten werden. —

Monobenzal- α -methylglucosid, $C_{14}H_{16}O_6$. B. wie oben in 2 Stdn. bei 145°. Ausbeute 25%. F. 158°. α_D in 0,4%ig. wss. Lsg. = $+85^\circ$. Wl. in k., ll. in w. W. und A. — *Monobenzal- β -methylglucosid*, $C_{14}H_{16}O_6$. B. und Löslichkeit wie bei der entsprechenden α -Verb. F. 194°, α_D in 1%ig. CH_3OH -Lsg. = -75° . Liefs sich mit Emulsin nicht aufspalten. — Bei den Verss., α -Methylmannosid mit Benzaldehyd zu kondensieren, entstanden nebeneinander, durch ihre verschiedene Löslichkeit in w. W. zu trennen, *Monobenzal- α -methylmannosid*, Kristalle, F. 110°, schwach linksdrehend, l. in CH_3OH und C_2H_5OH , ll. in Chlf., Bzl. und w. W., und das *Dibenzal- α -methylmannosid*, $C_{21}H_{22}O_6$. F. 178°. α_D in 0,4%ig. Chlf.-Lsg. = -5° , fast unl. in k. und w. W., swl. in sd. CH_3OH , ll. in Chlf. u. Bzl. — *Monobenzal- α -methylgalaktosid*, F. 152°. α_D in 1%ig. CH_3OH -Lsg. = $+120,7^\circ$, ll. in w. CH_3OH . — *Monobenzalsalicin*. B. aus 4 g Salicin und 6 g Benzaldehyd mit 3 g Na_2SO_4 in

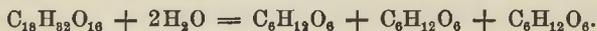
2 Stdn. bei 190—200°. F. 187°. α_D in Acetonlsg. = $-48,3^\circ$, wl. in W., CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Chlf., ll. in Aceton. — *Monobenzylarbutin*. B. bei 165°. F. 218°, α_D in 0,4%ig. CH_3OH -Lsg. = $-24,2^\circ$, wl. in k. und sd. W., ll. in w. CH_3OH . — *Ditoluylarabinose*. B. aus 4 g Arabinose mit 6 ccm Toluylaldehyd und 5 g P_2O_5 in 3 Tagen bei Zimmertemperatur. F. 164°. α_D in 0,4%ig. Chlf.-Lsg. = $+2,9^\circ$, swl. in k. und w. W., wl. in CH_3OH , ll. in Chlf. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird mit verd. H_2SO_4 aufgespalten. — *Ditoluylxylose*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$. F. 140°, α_D in Acetonlsg. = $+45,6^\circ$, swl. in W. und A., ll. in Bzl., durch H_2SO_4 schwer aufzuspalten. — *Toluyl- α -methylglucosid*. B. aus 4 g α -Methylglucosid und 6 g Aldehyd mit 2 g Na_2SO_4 in 2 Stdn. bei 175°. F. 178°, α_D in CH_3OH -Lsg. = $+83,2^\circ$, ll. in CH_3OH und Chlf. — *Toluylmethylmannosid*, Sirup, α_D = $+29,5^\circ$. — *Toluyl- α -methylgalaktosid*, F. 146°, α_D in 0,4%ig. CH_3OH -Lsg. = 142° . — *Toluylsalicin*, kristallin, F. 144°. α_D in 0,4%ig. CH_3OH -Lsg. = -16° , wl. in k., ll. in w. W., durch verd. H_2SO_4 aufzuspalten. — *Kondensationsprodukt des Cuminaldehyds mit β -Methylglucosid*. B. in 2 Stdn. bei 205°, F. 124°. α_D = $-34,8^\circ$, wl. in W., ll. in Chlf. — *Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds mit α -Methylglucosid*. B. in Ggw. von 2 g Na_2SO_4 bei 145°. Farblose Kristalle, F. 182°, α_D in 0,4%ig. wss. Lsg. = $+91,2^\circ$, l. in k., leichter noch in w. W., ll. in Methylalkohol, wl. in Chlf. Enthält ein Aldehydmolekül. — *Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds mit Salicin*. B. bei 190° in 2 Stdn. F. 163°, α_D in CH_3OH -Lsg. = -32° , ll. in w. W., durch verd. H_2SO_4 aufzuspalten.

Bei der Kondensation von Alkoholen, wie Mannit, Dulcit, Adonit etc., mit Benzaldehyd, ebenso wie bei der Darst. der Formaldehydderivate der Zuckers mittels Trioxymethylen wirkt P_2O_5 gerade wie H_2SO_4 oder HCl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 153—61. Mai. [Jan.] Amsterdam. Lab. du Ministère des Finances.) LEIMB.

J. Pieraerts, *Die Hydrolyse der Raffinose mittels Citronensäure*. Die Hydrolyse der Raffinose unter der Einw. von SS. läßt sich in zwei aufeinanderfolgenden u. genau von einer unterschiedenen Phasen realisieren. Die eine, durch die Gleichung:



gekennzeichnet, führt zur Melibiose u. d-Fruktose, die andere, den Charakter einer vollständigen Hydrolyse tragend, liefert drei Hexosen nach folgender Gleichung:



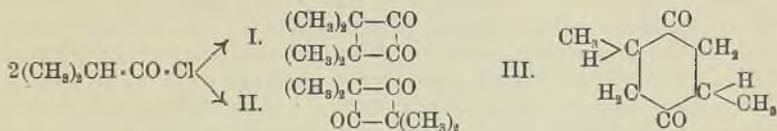
Ob die eine oder andere der beiden Phasen erreicht wird, hängt einzig und allein von den Bedingungen ab, unter denen die Säuren einwirken. Für die zweite Phase ist es indessen unmöglich, eine quantitative Ausbeute zu erzielen, einerseits durch teilweise vollständige Zerstörung der Lävulose, andererseits infolge der B. von Reversionsprodd. Die Versuchsbedingungen für die totale Umwandlung der Raffinose in Melibiose und Fruktose sind von verschiedenen Forschern festgestellt worden. Vf. hat nun seinerseits das bisher noch nicht studierte Verhalten von Raffinose gegenüber *Citronensäure* einem Studium unterzogen. Die Versuchsergebnisse sollen später in ausführlicher Form mitgeteilt werden. Vorläufig beschränkt sich Vf. darauf, die Schlüsse aus vier Versuchsreihen, bei denen die Stärke der S. und die Versuchsdauer verschiedentlich variiert wurde, kurz anzuführen: die Raffinose wird durch Citronensäure vollständig in d-Fruktose und Meliobiose (1. Phase) gespalten. Die hydrolytische Wrkg. der Citronensäure wächst proportional der Konzentration der S. u. der Dauer der Einw. Die 1. Phase (das ist B. der Meliobiose) kann unter Umständen überschritten werden; jedoch beginnt die Einw. der Citronensäure auf die Lävulose lange, nachdem die erste Phase vollständig beendigt

ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 1143—46. April. Mitteilung auf dem Pariser Kongress der association des chimistes. 20/3.) HÖNIGSBERGER.

E. Wedekind und W. Weisswange, *Über die Synthese eines Diketons der Cyklobutanreihe*. In Bezug auf das Verhalten der Säurechloride gegen HCl-abspaltende Mittel ist bisher folgendes bekannt: 1. Starke Säurechloride und starke Tertiärbasen liefern keine quartären Ammoniumchloride, sondern (neben dem Aminchlorhydrat) Cl- u. N-freie Prodd., welche die dreifache Molekulargröße haben wie der wohl primär aus dem Acylhalogenid entstehende Körper; eine Ausnahme bildet nur das Acetylchlorid, bei welchem sich 4 Mol. C_2H_5O ($= CH_3 \cdot COCl - HCl$) zu Dehydracetsäure zusammenschließen; 2. aus fettaromatischen Acylhalogeniden

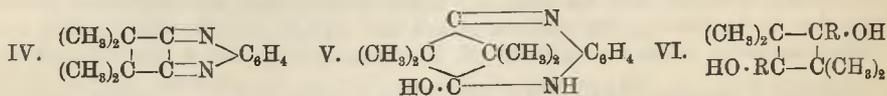
(Ausnahme Phenylacetylchlorid, das hierbei den Vierring $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ CO \end{matrix}$ liefern müßte)

spalten wasserfreie Metallchloride HCl in der Weise ab, daß 1 H-Atom aus dem Benzolkern entnommen wird u. Ringketone entstehen; 3. treten diese beiden Rkk. nur träge ein, so können sich bei Zutritt von Feuchtigkeit Säureanhydride bilden; 4. bei Ausföhrung der Rk. 2. in äth. Lsg. kann das Solvens mitwirken, wodurch man Äthylester der betreffenden SS. gewinnt. — Vff. haben sich speziell mit der Rk. I. beschäftigt; über die mit Propion-, Phenylessig- und Hydrozimtsäurechlorid erzielten Resultate soll an anderer Stelle Mitteilung gemacht werden; in der vorliegenden Arbeit berichten sie über das Verhalten des *Isobutyrylchlorids*. Dieses setzt sich mit starken Tertiärbasen, am besten Triäthylamin, äußerst heftig um; durch Verd. mit indifferenten Mitteln kann die Rk. jedoch so geleitet werden, daß sich fast die theoretische Menge Triäthylaminchlorhydrat ausscheidet und in der Lsg. eine gut kristallisierende, außerordentlich flüchtige Verb. $C_8H_{12}O_2$ von mentholartigem Geruch zurückbleibt, die mithin aus nur 2 Mol. Säurechlorid hervorgegangen ist: $2C_4H_7OCl + 2N(C_2H_5)_3 = C_8H_{12}O_2 + 2N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$. Diese Verb. liefert ein Diphenylhydrazon, Dioxim und Disemicarbazon, ist also ein Diketon; da sie gegen Brom u. $KMnO_4$ beständig ist, läßt ihre Zus. nur eine cyklische Formel zu. Von den sich nach dem Schema:



ergebenden 3 Symbolen sind I. und II. von vornherein die wahrscheinlicheren, da sie die Abspaltung eines tertiär gebundenen H-Atoms voraussetzen, während bei III. eine Mitwirkung der CH_3 -Gruppen anzunehmen wäre. Außerdem müßte dann das Prod. $C_8H_{12}O_2$ mit dem *1,4-Diketo-2,5-dimethylcyklohexan* von BAEYER, bezw. dessem von ZELINSKY und NAUMOW beschriebenen *Stereoisomeren* identisch sein, was nicht der Fall ist. Wegen der Koinzidenz der FF., sowie einiger Ähnlichkeiten im Kristallhabitus, der Sublimierbarkeit u. s. w., haben Vff. jedoch einen genauen Vergleich mit der ZELINSKY-NAUMOWschen Verb. durchgeführt; hierbei zeigte sich, daß diese beim Umlösen aus W. ihren F. auf 119—120° erhöht, mit Wasserdampf schwer flüchtig ist, mit den Kettoreagenzien Derivate von anderen Eigenschaften ergibt u. eine $FeCl_3$ -Rk. (in wss. oder alkoh. Lsg. nach einiger Zeit rosenrote Färbung, die durch gelindes Erwärmen in Bordeauxrot übergeht) aufweist, die dem Prod. aus Isobutyrylchlorid fehlt. — Der Beweis, daß Formel II. die richtige ist, wurde schließlich dadurch erbracht, daß aus dem α -Bromisobutyrylbromid, $(CH_3)_2CBr \cdot CO \cdot Br$, mittels des Kupfer-Zinkpaares das Halogen entfernt und das Rohprod. dann im Vakuum dest. wurde. Hierbei entsteht, wie inzwischen

STAUDINGER u. KLEVER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 968; C. 1906. I. 1232) nachwiesen, zunächst *Dimethylketen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$, das sich dann polymerisiert. Für die Leichtigkeit, mit welcher derartige Rkk. sich bei dem hier in Frage stehenden Ketten vollziehen, spricht auch die von den Vff. festgestellte Tatsache, daß Phenylisocyanat unter B. einer additionellen Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (F. 239°) aufgenommen wird. — Gegen die Formel I. für den Körper $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ist noch anzuführen, daß dieser mit o-Phenylendiamin kein Azin IV., wie dies von einem 1,2-Diketon zu erwarten wäre, liefert, sondern eine um 1 Mol. reichere Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, welche die



v. PECHMANNsche Osazonrk. nicht zeigt u. auch mit konz. HCl oder H_2SO_4 keine Färbungen gibt. Dagegen ist die Verb. acetylierbar, so daß ihr wahrscheinlich Formel V. zukommt. — Vff. wollen nach ihrem Verf. noch weitere Tetramethylen-derivate, unter anderem auch tertiäre Alkohole vom Typus VI., darstellen. — Das Isobutyrylbromid gab auffallenderweise weit schlechtere Ausbeuten als das Chlorid; ferner war es nicht möglich, das Triäthylamin durch das billigere Pyridin zu ersetzen — vermutlich, weil dieses, ähnlich dem Chinolin, sich mit dem Ketten additionell vereinigt.

Das 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-diketocyclobutan (II.) wurde dargestellt durch langsames Eintropfen einer CS_2 -Lsg. von Isobutyrylchlorid in eine Triäthylaminlsg. im gleichen Solvens, wobei behufs Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit ein Strom von trockenem H durch den Apparat geleitet und von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt wurde. Das sich ausscheidende Triäthylaminchlorhydrat wurde mit Ä. u. CS_2 gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate an der Luft verdunstet. Nach Zusatz von PAe. wurden die so erhaltenen Kristalle abgesaugt und durch Sublimation gereinigt. Die Ausbeute an Diketon betrug nur etwa 20% der Theorie, da gleichzeitig *Isobuttersäure* und deren *Anhydrid*, sowie noch andere Prodd. — darunter Nadeln, die bei 115° sinterten, aber erst bei 250° unter Zers. völlig geschm. waren — entstanden. Das Tetramethyldiketocyclobutan sublimiert in Prismen, die oft mehrere cm lang werden, schm. bei 115—116° und zeigt einen eigentümlichen, zugleich an Menthol und Kampher erinnernden Geruch: es ist in W. zwl., in Lg. unl., in anderen organischen Solvenzien meist ll.; Alkalicarbonate nehmen es nur schwierig auf, Ätzalkalien bilden mit ihm eine Lsg., aus welcher es durch Ansäuern nicht mehr fällbar ist. Charakteristisch für die Verb. II. ist ihre außerordentlich große Flüchtigkeit, auch mit Ä.- und CS_2 -Dämpfen: die für das Mol.-Gew. u. die Mol.-Refrakt. gefundenen Zahlen ($n_D^{15} = 1,4991$; spez. Refrakt. der Bzl.-Lsg. 0,3309; $[\text{M}]_D = 37,4$) stimmten auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. — Beim Erhitzen mit NH_3 auf 120—130° bildete sich ein geruchloses, gut kristallisierendes und gegen 108° unter Zers. schm. Derivat. — *Dioxim*, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_4:(\text{N}\cdot\text{OH})_2$. Blättchen aus verd. A.; F. 281°; unl. in Ä., W., wl. in Bzl., Chlf., ll. in Alkoholen. — *Diphenylhydraxon*, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_4:(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Blätter aus A., die sich an der Luft rötlich färben; F. 207 bis 208°; l. in Ä. — *Disemicarbazon*, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_4:(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$. Kriställchen aus Eg.; F. 296—297°; swl. — *Oxim des 1,4-Dimethyl-2,5-diketohexamethylens*. Kriställchen aus viel A.; F. 245°. — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (V.), aus Tetramethyldiketocyclobutan und o-Phenylendiamin in A.; Blättchen aus Essigester; F. 248—249°; verlor selbst bei 150—160° kein W.; unl. in W., Lg.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in Ä., CS_2 , Essigester; nicht diazotierbar; beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht ein *Acetylderivat*: Nadeln aus A., F. 150—151°.

Nach Verss. von L. Erdmann läßt sich das Tetramethyldiketocyclobutan auch

aus α -Bromisobutrylbromid darstellen, u. zwar durch Schütteln mit verkupferten Zink oder (bequemer, da alsdann das lästige Entfernen des $ZnBr_2$ fortfällt) mit mol. Silber; mit Tertiärbasen, z. B. Pyridin u. Triäthylamin reagiert das Säurebromid ebenfalls, doch bereitet die Aufarbeitung des Prod. Schwierigkeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1631—46. 12/5. [7/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

William A. Noyes u. René de M. Taveau, *Kampfersäure: Einige Derivate der Aminolauronsäure*. 15. Mitteilung. Wird das Nitrosoderivat des Aminolauronsäureanhydrids mit 1,5 Mol. NaOH in 10%ig. wss. Lsg. gekocht, so entstehen außer den früher beschriebenen, unter anderen Versuchsbedingungen erhaltenen Prodd. (vgl. Amer. Chem. J. **32**. 285; C. **1904**. II. 1221), noch einige andere Verb. In Prozenten des angewandten Nitrosoderivates wurden erhalten: KW-stoff C_8H_{14} 27,8%; mit Wasserdampf flüchtige Substanzen: Isokampfolakton, $C_9H_{14}O_2$, 21,4%, eine ungesättigte kristallinische S., $C_8H_{13}CO_2H$, 6,6%; fl. SS., hauptsächlich γ -Lauronsäure (?), 1,4%; nicht mit Wasserdampf flüchtige Substanzen: unreine Oxylauronsäure 1,7% und ein neues Lakton $C_9H_{14}O_2$ 4,0%.

Mit H_2O -Dampf flüchtige Substanzen. *Isokampfolakton* wurde durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt, Kp_{28} . 123,4°, Kp_{30} . 125,6°, F. 32—33°. Es wurde versucht, durch Einw. von CH_3J auf das nach der früher (l. c.) beschriebenen Methode dargestellte Ag-Salz der dem Isokampfolakton entsprechenden Oxysäure den Methylester dieser S. darzustellen. Dabei wurde hauptsächlich das Lakton zurückgehalten, neben einer Verb., die als *Methyläther der dem Isokampfolakton entsprechenden Oxysäure*, $C_9H_{14}(OCH_3)CO_2H$, identifiziert wurde; F. 84°; Kp_{10} . 150 bis 153°. Die B. eines Äthers unter den angewandten Versuchsbedingungen ist sehr auffallend. — Die *kristallinische ungesättigte Säure* $C_8H_{13}CO_2H$ kann nicht, da sie zu leicht l. ist, durch Kristallisation aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln gereinigt werden. Sie wurde aus sehr verd. KOH-Lsg. wiederholt durch H_2SO_4 ausgefällt und sublimiert dann unter 25 mm Druck bei 130—133°. Die aus dem Ca-Salz ausgeschiedene S. hat F. 152—154°. Sie ist in k. konz. K_2CO_3 -Lsg. langsam l. und entfärbt in Sodalsg. sofort $KMnO_4$. Ag-Salz, $C_8H_{13}CO_2Ag$. — Ca-Salz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca \cdot H_2O$, große, verwitternde Kristalle, leichter l. in k., als in h. W.

Nicht mit Wasserdampf flüchtige Substanzen. Das neue *Lakton* $C_9H_{14}O_2$ ist in konz. K_2CO_3 -Lsg. unl. u. wird durch Schütteln mit K_2CO_3 -Lsg. von beigemengten sauren Substanzen befreit, sublimiert leicht in großen Kristallen, Kp_{27} . 126°, F. 164 bis 165°, sll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, entfärbt neutrale $KMnO_4$ -Lsg. nicht. Ist rechtsdrehend, 2,0289 g, in absol. A. gel. und auf 20 ccm verd., drehen im 2-Decimeterrohr bei 22,4° 2,82°, $[\alpha]_D = +13,87^\circ$. Aus einer Lsg. des Laktons in $Ba(OH)_2$ -Lösung wird durch Säure die entsprechende *Oxysäure* $C_8H_{14}(OH)CO_2H$ gefällt. F. 189,5° unter Zers. $AgNO_3$ gibt in einer Lsg. des K-Salzes keinen Nd. Das Ba-Salz, $[C_8H_{14}(OH)CO_2]_2Ba \cdot 4H_2O$, kristallisiert gut. (Amer. Chem. J. **35**. 379—86. Mai. [Jan.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmacological Lab.) ALEXANDER.

L. Mascarelli u. A. de Vecchi, *Über einige Doppelsalze, welche die Jododerivate mit Quecksilberchlorid und -bromid bilden*. Diese Arbeit ist bereits nach der Mitteilung von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 199; C. **1905**. II. 893) referiert worden. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 217—30. 15/5. 1906. [Juli 1905.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. F. Holleman, *Über den Einfluss von Zusätzen bei der Substitution in aromatischen Kernen*. Bei der quantitativen Best. des Verhältnisses, in dem Isomere

bei der Substitution aromatischer Verb. entstehen, hat der Vf. auch den Einfluss von Zusätzen (vergl. HOLDERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1250; C. 1906. I. 1821) auf dieses näher untersucht. — Der Einfluss des Wassers bei der Nitrierung kann, da bei diesem Prozess W. gebildet wird, durch Vergleich der bei partieller und bei vollständiger Nitrierung gebildeten Prodd. bestimmt werden. Ist in beiden Fällen das Mengenverhältnis der Isomeren gleich, so hat das W. keinen Einfluss. — *Nitrobenzol* gab bei 30° bei unvollständiger Nitrierung 91,9% *m*-, 8,3% *o*- und 0,6% *p*-*Dinitrobenzol*, bei vollständiger Nitrierung 90,6% *m*-, 8,1% *o*- und 1% *p*-*Dinitrobenzol*. — Aus Acetanilid entstand bei der Nitrierung mit verd. S. fast nur *p*-*Nitroacetanilid*; mit zunehmender Säurekonzentration wurden wachsende Mengen *Dinitroacetanilid* erhalten. Letzteres stammt nicht aus primär gebildetem *o*-Nitroanilid, da *p*-Nitroacetanilid in HNO₃ von derselben Konzentration noch größere Mengen Dinitroverb. als Acetanilid gab. — Der Einfluss der Schwefelsäure auf die Nitrierung wurde an dem Nitrobenzol u. der Benzoesäure untersucht; in beiden Fällen wurde eine erhebliche Verschiebung in den Mengenverhältnissen der Nebenprodd. beobachtet. — *Nitrobenzol*, bei 0° ohne H₂SO₄ nitriert, gab 6,4% *o*-, weniger als 6,3% *p*- u. 93,2% *m*-*Dinitrobenzol*. 30 g *Nitrobenzol* in 100 ccm konz. H₂SO₄ gaben mit 11 ccm HNO₃ (von 98,58%) bei 0° 4,8% *o*-, 1,7% *p*- und 93,5% *m*-*Dinitrobenzol*. — Bei der Nitrierung der *Benzoesäure* wurden ohne H₂SO₄ bei 30° 22% *o*-, 76,5% *m*-, 1,2% *Nitrobenzoesäure*, mit H₂SO₄ 19,6% *o*-, 75,5% *m*- u. 4,9% *p*-*Nitrobenzoesäure* erhalten. — In den von HOLDERMANN untersuchten Fällen übten die Zusätze keinen Einfluss auf das Mengenverhältnis der Isomeren aus. Da seine Bestimmungsmethoden aber nur angenäherte sind, bedürfen seine Resultate noch einer Nachprüfung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1715—16. 12/6. [30/4.] Amsterdam. Org.-Chem. Lab. d. Univ.)

SCHEMIDT.

Hans Euler, *Zur Kenntnis der Pseudosäuren*. HANTZSCH hat die Bezeichnung *Pseudosäuren* von denjenigen Körpern, welche (wie Nitroparaffine) das Phänomen der langsamen Neutralisation durch Alkali zeigen, auch auf eine große Anzahl von Verb. ausgedehnt, welche dieses Phänomen nicht zeigen. Er hat dann folgende weitere Merkmale für die Pseudosäuren aufgestellt: 1. Abnorme Beziehungen zwischen Dissociationskonstante der Wasserstoffverb. und Hydrolyse der Alkalisalze. 2. Abnorme Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens. 3. Ausbleiben oder Verzögerung der Salzbildung mit NH₃. 4. Existenz abnormer Hydrate. 5. Abnorme Leitfähigkeit in wss. und absol.-alkoh. Lsg. 6. B. farbiger Ionen und farbiger fester Alkalisalze aus farblosen Wasserstoffverb. Für Verb., welche diese oder einige dieser Merkmale zeigen, nimmt also HANTZSCH ebenso wie für die ersterwähnten Pseudosäuren molekulare Umlagerung bei der Salzbildung an.

Vf. hat die Leitfähigkeit des *Phenylnitramins*, C₆H₅·NH·NO₂, bestimmt und fand für *K*. 10⁵: bei 18° 1,7, bei 10° 1,54, bei 1° 1,2. Phenylnitramin ist also bei 18° fast genau so stark wie Essigsäure. Das Alkalisalz des Phenylnitramins ist ebenso unbedeutend hydrolysiert wie dasjenige der Essigsäure; das nach HANTZSCH wichtigste Kriterium der Pseudosäuren, abnorme Beziehungen zwischen Dissociationskonstante der Wasserstoffverb. und Hydrolyse der Alkalisalze, wird also bei Phenylnitramin nicht beobachtet. Der Temperaturkoeffizient der Dissociationskonstante ist allerdings für Phenylnitramin größer als für Essigsäure, Benzoesäure etc. Dies gilt aber auch für unzweifelhaft echte Sauerstoffsäuren, wie Salicylsäure, Dichlor-essigsäure, *o*-Nitrobenzoesäure. Auch aus der Leitfähigkeit des Phenylnitramins in wss. A. hat Vf. keine Anhaltspunkte für ein anomales Verhalten dieser S. gewinnen können. Endlich zeigte sich bei einer vergleichenden Unters. des Verhaltens von Phenylnitramin und von Benzoesäure gegenüber trockenem, benzolischem Ammoniak keinerlei Unterschied der beiden SS. Vf. kommt daher zu dem Resultat, dass

physikalisch-chemische Beweise für eine Umlagerung des Phenylnitramins bei der Ionisation, bezw. Salzbildung nicht erbracht sind.

Vf. verglich ferner durch Leitfähigkeitsmessung die Hydrolyse des Anilinsalzes der *Violursäure* mit derjenigen des Anilinacetats. Es ergab sich, daß die Hydrolyse der *Violurate* gerade so groß ist, als man nach der Leitfähigkeit der freien *S.* erwarten kann, bezw. daß Hydrolyse des Salzes und Dissociationskonstante bei der *Violursäure* in derselben Beziehung stehen wie bei der *Essigsäure*.

Auf Grund seiner Beobachtungen kritisiert Vf. die oben angeführte HANTZSCHE Charakteristik der Pseudosäuren; in dieser Beziehung sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1607—15. 12/5. [18/4.] Stockholm. Hochschule.) PRAGER.

J. J. Blanksma, *Nitrierung des symmetrischen Nitro-m-xylols*. Vf. hat gefunden, daß das *symm. Nitro-m-xylol* bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,52) das *4,5-Dinitro-m-xylol* liefert u. bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 in der Hauptsache das bei 125° schm. *4,5,6-Trinitro-1,3-xylol* und daneben weniger von dem bei 90° schm. *2,5,6-Trinitro-1,3-xylol*. *Symm. Dinitrotoluol* läßt sich mit HNO_3 (D. 1,52) u. H_2SO_4 nicht weiter nitrieren, dagegen liefert das *3-Brom-5-nitrotoluol* mit HNO_3 und H_2SO_4 behandelt ein Gemisch von 3 *Trinitrobromtoluolen*, deren Trennung aber noch Schwierigkeiten macht.

Nitro-m-xylol. Darst. ausgehend von 10 g Acetylidid 1,3,4, die man in ein eiskaltes Gemisch von 12 ccm HNO_3 (D. 1,52) und 2 ccm HNO_3 (D. 1,44) einführt. Nach 10 Min. gießt man auf Eis u. gewinnt, aus A. umkristallisiert, das bei 180° schm., gelbgefärbte *Nitroacetylidid*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$ 1,3,5,4, das sich durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad mit 10 ccm H_2SO_4 in das bei 76° schm. *Nitroxylidin* überführen läßt. Der F. des hieraus dargestellten *Nitro-m-xylols* liegt bei 74°. Ausbeute 2 g. Die nachfolgenden Rkk. dienen in erster Linie zur Aufklärung der Konstitution obengenannter *Trinitroxylol*. Das bei der Nitrierung des *Nitro-m-xylols* hauptsächlich gebildete *Trinitro-m-xylol*, F. 125°, liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit Methylamin in alkoh. Lsg. gelbe Kristalle des *4,6-Dinitro-5-methylamino-m-xylols*, F. 85°, dieses mit HNO_3 (D. 1,52) behandelt. *Trinitroxylilmethylnitramin*, F. 181°, mit Brom aber in essigsaurer Lsg. *5-Methylamino-2-brom-4,6-dinitroxylol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, lange, gelbrote Nadelchen, F. 146°. Die Bromverb. in HNO_3 (D. 1,52) gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und tropfenweise mit W. versetzt, liefert farblose Kristalle von *2-Brom-4,6-dinitro-m-xylilmethylnitramin*, F. 103°. Dieselbe Verb. entsteht aus *m-Xylidin vic.*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$ 1,3,2, das man zunächst nach NÖLTING, BRAUN und THESMAR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2262; C. 1901. II. 467) in *5-Brom-2-amino-m-xylol* überführt. 4 g dieses Bromaminoxylols werden in HBr-Lsg. mit 1,4 g NaNO_2 diazotiert in eine sd. Lsg. von 3 g Cu-Bromid in 15 ccm HBr (D. 1,49) gebracht u. eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Abgekühlt u. in W. gegossen, scheidet die Reaktionsmasse ein alsbald erstarrendes Öl ab, *2,5-Dibrom-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$, farblose Kristalle, F. 28°. Die Dibromverb. liefert mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 leicht *2,5-Dibrom-4,6-dinitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$, farblose Kristalle, F. 196°, wl. in A., dieses aber mit Methylamin in alkoh. Lsg. bei 170° im Rohr *5-Methylamin-2-brom-4,6-dinitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, rotgelbe Kristalle, F. 146°, aus dem dann mit HNO_3 das bei 103° schm. *2-Brom-4,6-dinitro-5-methylnitramino-m-xylol* entsteht.

Trinitro-m-xylol, F. 90°, liefert mit Methylamin in alkoh. Lsg. *5-Methylamino-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbrote Kristalle, F. 127°, dieses mit Br in essigsaurer Lsg. *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 175°, dieses wieder mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 152°. — *5-Methyl-2,6-dinitro-m-xylol* mit HNO_3 (D. 1,52) behandelt, gibt *5-Methylnitramino-2,4,6-trinitro-m-xylol*, F. 181°.

5-Nitro-4-amino-m-xylol wird durch Behandlung mit NaNO_2 in HBr -Lsg. und $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Cu -Bromidlsg. in *4-Brom-5-nitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 56° , übergeführt, dieses mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 in *4-Brom-2,5,6-trinitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$, F. 183° , wl. in A., dieses wiederum mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad in *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbe Kristalle, F. 175° , und dieses dann mit HNO_3 (D. 1,52) in *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, F. 152° .

3,3 g *5-Brom-4-amino-m-xylol* löst man in 6 ccm 45%ig. HBr , fügt W. bis zur B. einer kristallinen M. hinzu, kühlt ab, versetzt mit 1,5 g NaNO_2 , gibt die Lsg. zu einer sd. Lsg. von 1,5 g Cu -Bromid in 10 ccm HBr (D. 1,49), erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbad, kühlt ab u. verd. mit W. Das gebildete *4,5-Dibrom-m-xylol*, sd. bei 256° , schm. bei 11° . Mit HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4 erhält man leicht *4,5-Dibrom-2,6-dinitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 193° , aus diesem mit Methylamin in alkoh. Lsg. in 2 Stdn. bei 170° *5-Methylamino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, gelbe Kristalle, F. 176° , und daraus wieder mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Methylnitramino-4-brom-2,6-dinitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$, F. 152° .

Das *4,5,6-Trinitro-1,3-xylol* 2 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr mit alkoh. Ammoniak auf 110° erhitzt, liefert *symm. 4,6-Dinitroxylylidin*, gelbe Kristalle, F. 101° , dieses in essigsaurer Lsg. mit dem berechneten Br das *symm. 2-Brom-4,6-dinitro-m-xylidin*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Kristalle, F. 183° , dieselbe Verb., die bei 2-stdg. Erhitzen von *2,5-Dibrom-4,6-dinitro-m-xylol* mit NH_3 auf 150° entsteht. Das *2,5,6-Trinitro-m-xylol* liefert ganz entsprechend das bei 94° schm. *symm. 2,6-Dinitroxylylidin*, das mit Br zu *symm. 4-Brom-2,6-dinitro-m-xylidin*, F. 186° , wird, eine Verb., die man auch aus *4-Brom-2,5,6-trinitro-m-xylol* oder *4,5-Dibrom-2,6-dinitro-m-xylol* beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr erhält. Bei der Rk. der beiden letzten Körper zeigt sich wieder, daß eine NO_2 -Gruppe in o- u. p-Stellung zu zwei anderen leichter durch eine andere Gruppe ersetzt wird als ein Br-Atom.

Die Trinitro-m-xylole schm. um so höher, je symmetrischer die NO_2 -Gruppen stehen. Den FF. entspricht auch der Gang der Löslichkeit in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 100 ccm A. lösen bei 20° 0,039 g der Verb. F. 182° , 1,205 g der Verb. F. 125° und 1,980 g der Verb. F. 90° . Ähnliche Unterschiede zeigt die Löslichkeit der 3 Verbb. im HNO_3 - H_2SO_4 -Gemisch. Verb. F. 182° darin swl., Verb. F. 125° in der Wärme gelöst, scheidet sich beim Abkühlen wieder daraus ab, Verb. F. 90° bleibt auch beim Abkühlen in Lsg.

Das *4,5,6-Trinitro-m-xylol* wird auch bei 10 Min. langem Erhitzen von *4-Jod-5-nitro-m-xylol* mit HNO_3 - H_2SO_4 erhalten; dieses aber gewinnt man aus *5-Nitro-m-xylidin* durch Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Erhitzen mit KJ -Lsg. in gelben Kristallen, F. 105° . Ebenso liefert 6-Nitro-m-xylidin *4-Jod-6-nitro-m-xylol*, hellgelbe Kristalle, F. 86° , und dieses wieder *2,4,6-Trinitro-m-xylol*, F. 182° . Das *4-Chlor-5-nitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$, dagegen, nach SANDMEYER aus 5-Nitro-m-xylidin in farblosen, bei 51° schm. Kristallen erhalten, liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit HNO_3 - H_2SO_4 auf dem Wasserbad *4-Chlor-2,5,6-trinitro-m-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$, F. 165° , das mit alkoh. NH_3 in 2 Stunden auf dem Wasserbad in *4-Chlor-2,6-dinitro-m-xylidin*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, gelbe Kristalle, F. 186° , übergeht, mit Methylamin aber *5-Chlor-2,6-dinitro-4-methylamino-m-xylol*, lange, gelbe Nadelchen, F. 157° , bildet. Daraus wieder entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) *5-Chlor-2,6-dinitro-4-methylnitramino-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 102° .

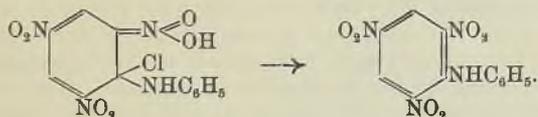
Aus *symm. Nitro-m-xylol* entsteht mit HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur *4,5-Dinitro-m-xylol*, farblose Kristalle, F. 132° , daraus mit HNO_3 - H_2SO_4 das *4,5,6-Trinitro-m-xylol*, F. 125° . *4,5-Dinitro-m-xylol* wird auch aus *Nitroacetxylylidid*, $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{NHCOCH}_3)$, 1,3,5,4, erhalten, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur durch HNO_3 - H_2SO_4 in *5,6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, gelbe

Kristalle, F. 217°, verwandelt, 5 g hiervon 4 Stdn. auf dem Wasserbad mit 8 ccm H_2SO_4 erhitzt u. in 5,6-Dinitro-4-amino-m-xylo, $C_8H_9O_4N_3$, gelbe Kristalle, F. 120°, überführt und schließlich die NH_2 -Gruppe durch Behandeln mit HNO_3 in alkoh. Lsg. eliminiert. Das 5,6-Dinitro-m-xylo liefert mit alkoh. NH_3 bei 180° in 3 Stdn. 5-Nitro-m-xyloidin, F. 76°.

Die Überführung von 4,5,6-Trinitro-m-xylo in Tetranitro-m-xylo gelang nicht. Vielmehr wurde beim Erhitzen der Trinitroverb. mit $HNO_3-H_2SO_4$ auf 150° nur eine sehr kleine Menge farbloser, bei 190° schm. Kristalle erhalten, deren saure Rk. auf die Ggw. einer $COOH$ -Gruppe hinwies. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 165—82. Mai. [Jan.] Amsterdam.)

LEIMBACH.

John Joseph Sudborough und Norman Picton, *Einfluss von Substituenten im Trinitrobenzolmolekül auf die Bildung von Additionsprodukten mit Arylaminen. s-Trinitrobenzol* und verschiedene andere Trinitroderivate bilden leicht Additionsverb. mit α - u. β -Naphtylaminen u. anderen Arylaminen. Diese B. von Additionsprodd. wird vollständig verhindert durch Einführung von 3 Methylgruppen oder 2 Methoxylgruppen oder 3 Bromatomen in das Trinitrobenzolmolekül. *s*-Trichlortrinitrobenzol besitzt dagegen noch die Fähigkeit, sich mit α -Naphtylamin zu verbinden. Die aus den Naphtylaminen mit den Chlorderivaten des Di- u. Trinitrobenzols erhaltenen Additionsprodd. verlieren leicht Chlorwasserstoff u. liefern Kondensationsprodd. vom Typus des Pikryl- β -naphtylamins, $C_8H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Die meisten dieser Verb. existieren in 2 verschiedenen Modifikationen, einer schwefelgelben u. einer glänzend roten. Diese können leicht ineinander umgewandelt werden. Sie bilden Monokaliumsalze, die leicht durch W. hydrolysiert werden, bilden aber keine Acetylverb. Einige von ihnen bilden äußerst unbeständige Additionsverb. mit Arylaminen. Es gelang nicht, eine Arylaminogruppe durch eine andere zu ersetzen. Alle angeführten Eigenschaften der Additionsprodd. erklären sich am besten, wenn man für dieselben eine chinoide Struktur annimmt. Die erwähnte Halogenwasserstoffabspaltung aus den Additionsprodd. des Pikrylchlorids und ähnlicher Halogennitroverb. erklärt sich dann folgendermaßen:



Aus *s*-Trinitroxylo und *s*-Trinitromesitylen konnten keine Additionsverb. mit Arylaminen isoliert werden. Pikrylchlorid liefert mit α -Naph-

tylamin das schon bekannte unbeständige Additionsprod., das aus A. in braunen Nadeln kristallisiert, bei 110,5—111,5° schm. und leicht HCl verliert unter B. von Pikryl- α -naphtylamin. Aus Pikrylchlorid u. β -Naphtylamin konnte kein Additionsprod., sondern nur Pikryl- β -naphtylamin erhalten werden. Pikrylchlorid u. Äthyl- α -naphtylamin liefern in äth. Lsg. eine Additionsverb., $C_8H_2Cl(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Braune Nadeln vom F. 85°; ll. in Ä. und Bzl.; wl. in k. A. Ziemlich beständig. Die Additionsverb. $C_8H_2Cl(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$ aus Pikrylchlorid und Di-äthyl- β -naphtylamin kristallisiert aus A. in dunkelpurpurroten Nadeln vom F. 77°; ll. in Bzl. Die rote Farbe der Lsg. verschwindet beim Verdünnen. Verbindung $C_8H_2Cl(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$ aus Pikrylchlorid und Dimethyl- α -naphtylamin kristallisiert in roten Nadeln vom F. 42°. — α -Naphtylamin-4,6-dichlor-1,3-dinitrobenzol, $C_8H_2Cl_2(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$. Aus den Komponenten in alkoh.-äth. Lsg. Rotbraune Nadeln aus A. F. 95°; ll. in Ä. und Bzl. Liefert beim Kochen in alkoh. Lsg. unter Abspaltung von HCl 4,6-Di- α -naphtylamino-1,3-dinitrobenzol. Gelbe Verb. von hohem F. — 4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol- β -naphtylamin, $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$. Aus den Komponenten in A. Braunrote Nadeln. F. 67—68°. Spaltet sehr leicht

HCl ab. — *4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzoldiäthyl-β-naphtylamin*. Entsteht analog. Fast schwarze Kristalle; unl. in k. A. — *2,4-Dichlor-1,3,5-trinitrobenzol* wurde hergestellt durch Kochen von 4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol mit einem Gemisch von rauchender HNO₃ u. rauchender H₂SO₄. Kristalle aus A. F. 128°. — *Dichlortrinitrobenzol-α-naphtylamin*, C₁₆H₁₀O₆N₄Cl₂. Aus den Komponenten in Ä. + A. Hellbraunrote Nadeln. F. 126—127°; ll. in Ä. und Bzl. — *2,4-Dichlor-1,3,5-trinitrobenzoldiäthyl-β-naphtylamin*, C₈HCl₂(NO₂)₃, C₁₀H₇N(C₂H₅)₂. Blauschwarze Nadeln aus A. + Ä. F. 72°; ll. in Bzl. und Ä.; unl. in k. A. Spaltet beim Erwärmen mit A. leicht HCl ab. — *s-Trinitrotrichlorbenzol-α-naphtylamin*, 2C₆Cl₃(NO₂)₃, C₁₀H₇NH₂. Aus den Komponenten in Bzl. Dunkelbraune Platten aus Bzl. oder Ä. F. 149—150°; ll. in Bzl. u. Ä. — *Methylpikratäthyl-α-naphtylamin*, 2C₆H₂(NO₂)₃OCH₃, C₁₀H₇·NHC₂H₅. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 86°; ll. in Bzl. u. Ä. — *Trinitroresorcindimethyläther* wird gut erhalten, wenn man ein Gemisch von Resorcindimethyläther und dem gleichen Vol. konz. HNO₃ in H₂SO₄ unter Kühlung einträgt. Liefert keine isolierbaren Additionsverb.

Kondensationsprodd. vom Typus des Pikrylanilins. *Pikrylanilin*, C₆H₂(NO₂)₃NHC₆H₅, liefert ein Kaliumsalz, C₁₂H₇O₆N₄K. Schwarze, metallglänzende Nadeln. Zers. sich an der Luft. — *Additionsverb.*, C₆H₂(NO₂)₃NHC₆H₅, C₁₀H₇NH₂, aus Pikrylanilin und α-Naphtylamin. Braunrote Kristalle. Wird von A. und Ä. zers. — *Pikrylmethylanilin* hat den F. 128—129° (nicht 108—110° wie früher angegeben). Liefert ebenso wie *Pikryläthylanilin* kein K-Salz. — *Pikryl-α-naphtylamin*, F. 197—198°. — K-Salz, C₁₆H₉O₆N₄K. Ähnelnd dem Salz des Pikrylanilins. — *Verb.* C₆H₂(NO₂)₃NHC₁₀H₇, C₆H₅·NH₂. Aus Pikryl-α-naphtylamin und Anilin. Rote M. F. ca. 122—123°. — *Pikryl-β-naphtylamin*. Rote Kristalle. F. 231,5°. — K-Salz, C₁₆H₉O₆N₄K. Gibt mit HCl das gelbe Kondensationsprodukt. Liefert mit Anilin ein zersetzliches Additionsprodukt vom F. 174°. — *Pikrylmethyl-α-naphtylamin*, C₁₇H₁₂O₆N₄. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid mit Methyl-α-naphtylamin. Schwarze Platten aus Eg. F. 245°; wl. in h. A. Liefert kein K-Salz. — *Di-α-naphtylaminodinitrobenzol*, C₆H₂(NO₂)₂(NHC₁₀H₇)₂. Aus 4,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol u. α-Naphtylamin beim Kochen in alkoh. Lsg. Schwefelgelbes Pulver. Geht beim Umkristallisieren aus Bzl. in die rote Modifikation über u. entsteht aus letzterer wieder durch Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit A. F. 202—203°. Auch das analoge Kondensationsprod. von Dichlordinitrobenzol und β-Naphtylamin scheint in einer orangefarbenen und einer gelben Modifikation zu existieren. Die rote Verb. entsteht beim Kristallisieren aus Eg. oder Bzl. + A. und geht bei 180° in die gelbe Form über. F. 183°. (Proceedings Chem. Soc. 22, 84—85. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89, 583—95. April. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) POSNER.

Charles Loring Jackson und Latham Clarke, *Additive Verbindungen von Arylaminen mit aromatischen Nitroverbindungen*. Die Vff. haben aufer den schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 176; C. 1904. I. 653) beschriebenen Additionsverb. auch die folgenden dargestellt, jetzt aber diese Arbeit mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von SUDBOROUGH (J. Chem. Soc. London 83, 1334; C. 1904. I. 99) unterbrochen. *4,6-Dibrom-1,2-dinitrobenzoldimethylanilin*, 2C₆H₂Br₂(NO₂)₂, C₆H₅N(CH₃)₂. Rote Prismen, F. 50°. Sehr unbeständig. — *4-Chlor-1,3,5-tribrom-2,6-dinitrobenzoldimethylanilin*, C₆ClBr₃(NO₂)₂, 2C₆H₅N(CH₃)₂. Gelbe Nadeln, F. 105°. Verschiedene andere Nitroverb. geben rote Färbung mit Dimethylanilin, ohne aber kristallinische Verb. zu liefern. — *s-Trichlornitrobenzoldimethylanilin*. Rote Platten, F. 78°. Unbeständig. — *Trinitrotoluol-p-toluidin*, C₁₄H₁₄O₆N₄. Dunkelrote Nadeln, F. ca. 68°. — *s-Trichlortrinitrobenzolpyridin*, C₆Cl₃(NO₂)₃, C₅H₅N. Rote Kristalle. Sehr unbeständig. (Proceedings Chem. Soc. 22, 83—84. 22/3.) POSNER.

A. Mulder, *Synthese einiger alkylierter Derivate des 2,4-Dinitranilins und der beiden Isopropyl-2,4,6-trinitraniline*. Die Methode von CLEMM (J. f. pr. Chem. [1] 108. 320 und [2] I. 170; C. 70. 442), nach der man zu einer siedenden Lsg. eines Moleküls 2,4-Dinitrobenzol 2 Mol. Amine gibt, liefert ohne Schwierigkeiten Methylpropyl- u. Äthylpropyl-, Methylbenzyl- u. Äthylbenzyl-, Benzyl-, Dibenzyl-, Äthylphenyl u. ähnliche Derivate, versagt aber mit Diisopropyl- u. Äthylisopropylamin, ohne Zweifel infolge des Einflusses des sekundären C-Atoms und seiner Nähe am Stickstoff. Bemerkenswert ist, daß das primäre Isopropylamin mit 2,4-Dinitrobenzol ohne Schwierigkeit Isopropyl-2,4-dinitranilin liefert, und auch, daß 2,4,6-Trinitrochlorbenzol von dem Diisopropylamin nur wie von Alkali beeinflusst wird u. Pikrinsäureäthyläther bildet, während es mit Äthylisopropylamin in n. Rk. zum Teil 2,4,6-Trinitroäthylisopropylanilin liefert.

Methylpropyl-2,4-dinitranilin, $C_{10}H_{13}O_4N_3$. Hellgelbe Prismen, F. 71—72°, ll. in w. A. und Aceton, wl. in k. A. — *Äthylpropyl-2,4-dinitranilin*, $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Gelbe Prismen, F. 54—55°. — *Methylbenzyl-2,4-dinitranilin*, $C_{14}H_{19}O_4N_3$. Aus A. gelbe Blättchen, F. 143—144°, ll. in w. A., w. Essigsäure, Benzin u. Aceton, weniger l. in Chlf. u. Ä. — *Äthylbenzyl-2,4-dinitranilin*, $C_{15}H_{21}O_4N_3$. Aus Ä. grofse, durchscheinende, gelbe Kristalle, F. 72—73°, wl. in w. CH_3OH , identisch mit dem dinitrierten Anilin von SCHULTZ, ROHDE u. BOSCH (LIEBIGS Ann. 334. 256; C. 1904. II. 900). — *Benzyl-2,4-dinitranilin*, $C_{13}H_{17}O_4N_3$. Aus einer Mischung von A. und Aceton gelbe Prismen, F. 115—116°, ll. in Aceton, Äthylacetat, Benzin, Ä., w. Methyl- u. Äthylalkohol und w. Essigsäure, unl. in PAe. — *Dibenzyl-2,4-dinitranilin*, F. 104—105°. — *Äthylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{14}H_{19}O_4N_3$, aus Aceton sehr grofse, rote Kristalle, F. 95°. — *Benzylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{19}H_{25}O_4N_3$. B. I. sehr langsam nach der CLEMMschen Methode, 2. besser durch 6-stünd. Sieden am Rückflußkühler von gleichen Molekülen Bromdinitrobenzol, Benzylanilin und Na-Acetat mit wenig A. oder durch 7-stünd. Erhitzen der Mischung in geschlossener Flasche auf dem Wasserbad. Kleine rote Kristalle, F. 168°, swl. in w. A., ll. in w. Aceton. — *Propylphenyl-2,4-dinitranilin*, $C_{16}H_{21}O_4N_3$. B. durch 23-stünd. Erhitzen von gleichen Molekülen Bromdinitrobenzol, Propylanilin u. Na-Acetat unter Druck auf 100°. Schmutzigbraune Tafeln oder Nadelchen mit grünem Widerschein, F. 73—74°, ll. in Aceton, Benzin, Essigsäure, w. Methyl- und Äthylalkohol u. Chlf., wl. in Ä. — Bei der Rk. des Diisopropylamins mit 2,4-Dinitrobenzol in alkoh. Lsg. wurden folgende 4 bromfreie Verbb. erhalten: a) lange, flache, gelbe Nadelchen, F. 81°; b) orangefarbene Prismen, F. 106—107°, mit 14,65 N (Diisopropyl-2,4-dinitranilin verlangte 15,75 N); c) orangefarbene Prismen wie b), aber F. 89 bis 90°, mit 14,77 N; d) gelbe Blättchen, F. 123°. — *Äthylisopropyl-2,4,6-trinitranilin*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$. B. bei kurzem Erwärmen von 3 g Pikrylchlorid, mit dem Amin. Ausbeute 2 g. Aus w. A. oder einem Gemisch w. A. und Essigsäure nebeneinander rote Nadelchen und gelbe Blättchen. Die roten Nadeln gehen bei ca. 90° in die gelben Blättchen über, F. 108—109°. — Mit 2,4-Dinitrobenzol reagierte Äthylisopropylamin sehr langsam unter B. eines in konz. HCl fast unl., nicht definierbaren Öles. — *Isopropyl-2,4-dinitranilin*, $C_9H_{11}O_4N_3$, aus Aceton grofse, flache, gelbe Nadelchen, aus w. A. zierliche Blättchen, F. 94—95°. Liefert beim Kochen mit HNO_3 (D. 1,52) *Isopropyl-2,4,6-trinitrophenylnitramin*, $C_9H_9O_8N_5$, aus sd. A. grofse, weißgelbe Nadelchen, F. 107°. — *Isopropyl-2,4,6-trinitranilin*, $C_9H_{10}O_6N_4$, gelbe Nadelchen, F. 106—107°, ll. in w. A., Essigsäure und Aceton, wl. in k. A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 108—16. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

A. Mulder, *Oxydation der 2,4-Dinitraniline mit Chromsäureanhydrid*. VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 249; C. 89. II. 132) hat festgestellt, daß bei der Oxydation von Dialkyl-2,4-dinitranilin mit CrO_3 in essigsaurer Lsg.

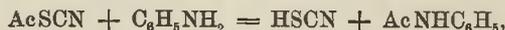
die Alkylgruppen der Reihe nach durch H-Atome ersetzt werden, und hat die B. eines Zwischenprod. wie $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5)(CHOH \cdot CH_3)$ zur Erklärung herangezogen. Vf. sucht weiteres Material für das Studium der Beziehungen zwischen Oxydierbarkeit und Zus. einer Gruppe zu erbringen. — 4 g *Äthylpropyl-2,4-dinitranilin* mit 4 g CrO_3 oxydiert, liefert in gleichen Anteilen Kristalle von *Äthyl-2,4-dinitranilin* und *Propyl-2,4-dinitranilin*. — *Methyläthyl-2,4-dinitranilin* liefert als Hauptprodukt *Methyl-2,4-dinitranilin*, in geringer Menge *Äthyl-2,4-dinitranilin*. — Aus 3 g *Methylpropyl-2,4-dinitranilin* erhält Vf. 0,8 g *Methyl-2,4-dinitranilin* und im übrigen ein bei ca. 80° schm., unbestimmtes Prod., aus 3,3 g *Methylbenzyl-2,4-dinitranilin* mit 4,6 g CrO_3 0,9 g *Methyl-2,4-dinitranilin* u. weniger als 0,2 g *Benzyl-2,4-dinitranilin*. — *Äthylbenzyl-2,4-dinitranilin* ist leicht oxydierbar und liefert die erwarteten Monoalkyl-2,4-dinitraniline. — Aus *Dibenzyl-2,4-dinitranilin* erhielt Vf. bis 45% *Monobenzyl-dinitranilin*, F. 115—116°, und nur wenig des bei 172° schm. *2,4-Dinitranilins*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 117—20. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

A. Mulder, *Darstellung einiger Hexanitrodiphenylamine*. — *Methylhexanitrodiphenylamin*, $C_{18}H_7O_{12}N_7$. B. durch allmähliches Einführen von 10 g Methylphenyl-2,4-dinitranilin in 160 ccm HNO_3 (D. 1,49) u. 15 Minuten langes Erhitzen bis zum Sieden. Ausbeute 50% der Theorie. Aus Essigsäure kleine, gelbe Blättchen, F. 236—237°, unl. in W., swl. in Ä. und w. A., ll. in Aceton. Beim Kochen mit Alkali wird Methylamin abgespalten. — *Äthylhexanitrodiphenylamin*, $C_{14}H_9O_{12}N_7$. B. wie bei der Methylverb. Ausbeute 31% der Theorie. Kleine, weiße Nadeln, an der Luft rasch braun werdend, F. 198—200°, swl. in k. Essigsäure, w. A., CH_3OH und C_2H_5OH , Bzl. und PAe., wl. in Chlf., l. in w. Essigsäure, ll. in Aceton und Äthylacetat. Mit Alkali wird Äthylamin abgespalten, schon kleine Mengen Alkali geben sehr intensive Rotfärbung. Mit CrO_3 in essigsaurer Lsg. zeigt es sich nur schwer oxydierbar. — *Propylhexanitrodiphenylamin*, $C_{15}H_{11}O_{12}N_7$. B. wie bei der entsprechenden Methylverb. Ausbeute 53% der Theorie. Kleine, hellgelbe Nadelchen, F. 136—137°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 121—23. Mai. Utrecht. Lab. de chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

John Hawthorne, *Konstitution und Eigenschaften der Acylthiocyanate*. Es ist früher gezeigt worden (DIXON u. HAWTHORNE, J. Chem. Soc. London 87. 468; C. 1905. I. 1464. 1594), daß bei der Rk. zwischen *Acetyl-,thiocyanat*“ und Anilin zwei Umsetzungen gleichzeitig vor sich gehen: 1. Doppelte Zers., indem der Schwefel als Thiocyan säure erscheint:



2. Addition, bei der der Schwefel Thiocarbidfunktion zeigt:



Bei niederer Temperatur herrscht erstere, bei höherer Temperatur letztere Rk. vor. Es zeigt sich nun, daß außer der Temperatur noch zwei andere Faktoren von Einfluß auf den Gang der Rk. sind, nämlich die Natur der reagierenden Base und die Natur des Acylradikals im Thiocyanat. Da sich bei allen diesen Rk. das „Thiocyanat“ wie ein Gemisch von Thiocyanat und Thiocarbid verhält, u. zwar in Verhältnissen, die von der Temperatur abhängen, wurde eine Reihe von Best. der Molekularrefraktion mit der reinen Substanz ausgeführt. Innerhalb der untersuchten Temperaturen war dieser Wert praktisch konstant (im Mittel 45,9), wie er von der Formel $M = \frac{(\mu - 1)m}{d}$ abgeleitet wird, und zwar nicht mit der Formel

Ac·S·C + N, sondern mit der Formel Ac·N : C : S übereinstimmend. Zum Vergleich wurde das molekulare Brechungsvermögen von *Benzylthiocarbimid* bestimmt ($M_D = 80,14$, $D^{16}_4 = 1,1246$) und für *Methylthiocyanat*, *Äthylthiocyanat* u. *Äthylthiocarbimid* nachgewiesen, daß das molekulare Brechungsvermögen von der Temperatur fast unabhängig ist.

Es wurde die Rk. zwischen Acetylthiocyanat und o-Toluidin und zwischen Propionylthiocyanat, sowie Stearylthiocyanat und Anilin untersucht. Die quantitativen Resultate sind im Original in Kurven wiedergegeben. Neu dargestellt wurde *Stearylphenylthiocarbamid*, $C_{25}H_{42}ON_2S$. 7,5 g Stearylchlorid wurden mit trockenem Bleithiocyanat und Toluol erhitzt. Die sd. klare Toluollsg. wurde mit 2,9 g Anilin versetzt. Lange, weisse Nadeln aus A., F. 63–64°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. und h. A. Wird von Silbernitrat schnell, von Bleitartrat langsam entschweifelt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 86–87. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89. 556–67. April. Cork. Queens College. Chem. Department.) POSNER.

G. Schroeter, *Über Acylierung von Anilinsulfosäuren*. Da die technischen Farbstoffe größtenteils Sulfosäuren oder Carbonsäuren sind, die Faserstoffe aber Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten, so schien bei Verwendung von geeigneten Farbstoffderivaten (Chloriden) ihre direkte Fixierung auf der Faser (Baumwolle) unter Ester- oder Amidbildung zwischen Farbstoff und Faser nicht ausgeschlossen. Die Ausführung dieses Gedankens scheiterte an der Unmöglichkeit, die Chloride aus den in Betracht kommenden Farbstoffen u. PCl_5 darzustellen. — Für die Darst. von Azofarbstoffen auf der Faser erwies sich die Erwägung als erfolgreich, zunächst die saure Komponente des Farbstoffes auf Baumwolle esterartig zu fixieren und die so vorbehandelte Faser mit Diazolsgg. zu kombinieren. — Verss. in dieser Richtung veranlaßten den Vf., die Sulfosäuren acylierter aromatischer Amine u. ihre Chloride gemeinsam mit Bösing zu studieren.

Darstellungsvorschriften für die *Acetsulfanilsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH^+ \cdot C_6H_4 \cdot (SO_3H)^-$, sind von NIETZKI und BENKISER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 707) und von JUNGHAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1366; C. 1900. I. 1276), sowie in einer Patentschrift von HOFMANN-LA ROCHE & Co. (mitgeteilt in FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenindustrie 4. 1152) angegeben worden; die nach diesen Verf. erhaltene S. war aber gar nicht oder nur in nicht ganz reinem Zustande analysiert worden. Durch Mischen von gleichen Teilen trocknen Na-Sulfanilats und Acetanhydrids, Waschen des Reaktionsprod. mit Ä., Trocknen über Natronkalk im Vakuum und 10-stdg. Erhitzen im trocknen Luftstrom auf 150–160° ist es dem Vf. gelungen, das Na-Salz der S. analysenrein zu erhalten. Die aus der konz., wss. Lsg. des Salzes durch konz. HCl gewonnene *Acetsulfanilsäure*, $C_6H_4O_4NS + 2H_2O$, bildete feine Nadelchen, war in W. und A. sl. und wurde aus der wss. Lsg. durch konz. HCl gefällt. Sie ist in verd., wss. Lsg. in der Kälte beständig und wird beim Kochen nur langsam hydrolysiert. Die Verseifung verläuft schneller in konz., wss. Lsg., sowie in absol. alkoh. Lsg. — $Na \cdot C_6H_4O_4NS$. In W. ll., in A. wl., in Ä. unl. — Das *Chlorid*, $C_6H_4ON \cdot SO_2Cl$, aus dem Na-Salz u. PCl_5 dargestellt, kristallisierte aus Bzl. in Nadelchen vom F. 149°; ll. in Ä., Essigester u. A.; wird aus der alkoh. Lsg. durch W. unverändert gefällt. — Mit Na-Alkoholat gab das Chlorid in alkoh. Lsg. den *Äthylester*, $C_6H_4ON \cdot SO_2C_2H_5$; Nadelchen aus Bzl.; F. 115°. — Aus Phenetidid und dem Chlorid in A. entstand das *Phenetidid*, $C_6H_4ON \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$; Blättchen aus wss. Aceton, F. 204°.

Das aus trockenem Na-Naphtionat und Essigsäureanhydrid gewonnene Na-Salz gab in konz., wss. Lsg. mit konz. HCl die *Acetnaphtionsäure*, $CH_3CO \cdot NH^+ \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H^-$, in Nadelchen, die in W. und A. ll., in Ä. unl. u. in konz. HCl wl. waren. Sie wird beim Kochen mit W. verseift; die aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällte

S. scheint $\frac{1}{3}$ Mol. W. zu enthalten. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NS}$. Pulver, all. in W., wl. oder unl. in A. u. Ä. — *Chlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, wie oben gewonnen; Kristalle aus Essigester, verkohlt, ohne zu schm. — *Ester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus Bzl., F. 148°. — *Amid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Blättchen aus A., F. 231°. — Bei 1-stdg. Erhitzen des trocknen 1,5-aminonaphtalinsulfosäuren Na mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade wurde das *Na-Salz der 1,5-Acetaminonaphtalinsulfosäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSNa}$, erhalten; dieses wurde in der oben beschriebenen Weise in das *1,5-Acetaminonaphtoesäurechlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSCl}$, übergeführt.

Das aus 20 g sulfanilsaurem Na in W., 28 g Benzoylchlorid und NaOH erhaltene *Na-Salz der Benzoylsulfanilsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$, kristallisierte aus W. in Nadeln. Es gab mit PCl_5 das *Chlorid* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$; gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 176°. — Durch Erhitzen von Naphthionat u. Benzoesäureanhydrid wurde das *Benzoylnaphthionat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_2\text{Na}^+$, erhalten. — Das *Na-Salz der Benzolsulfonsulfanilsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NS}_2\text{Na}$, wurde aus 10 g sulfanilsaurem Na in W., 16 g Benzolsulfochlorid und NaOH als weißes Magma gewonnen und aus A. umkristallisiert. Seine konz., wss. Lsg. gab mit konz. H_2SO_4 die freie *Säure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$; Kristalle, F. 78°, ll. in W. — Mit PCl_5 ging das Salz in das *Chlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, über; Nadeln aus Essigester; F. 177°. — Aus Naphthionat, Benzolsulfochlorid und NaOH wird das *Na-Salz* und aus diesem in konz., wss. Lsg. durch konz. HCl die *Benzolsulfonnaphthionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, in Nadelchen gewonnen. — $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NS}_2 \cdot \text{Na}$. Blättchen aus A. — *Chlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. Kristalle aus Bzl.; F. 171°.

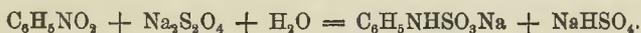
Umsetzungen der aromatischen Acylaminosulfosäuren mit Diazoniumsalzen (vergl. WITT, SCHMITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2372). *Acetnaphthionsaures Na* gab in wss. Lsg. mit äquimolekularen Mengen von *Diazolösungen* aus α -Naphthylamin gelbbraune Blättchen, aus *p-Nitroanilin* dunkelrote Nadeln von der Zus. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$, aus *o-Nitroanilin* dunkelrote Nadeln, aus *m-Nitroanilin* hellgelbrote Blättchen, aus Benzidin rote Nadeln von der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2$. Die Verb. lassen sich aus mäßig warmem W. umkristallisieren, aus ihrer Lsg. in NaOH bei vorsichtiger Zugabe von S. fällen und werden durch NH_3 aus ihren wss. Lsgg. als dunkelviolette Ndd. ausgeschieden. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Pt-Bleche. Sie entwickeln beim Kochen mit W. quantitativ 1, bzw. 2 Mol. N. — Ähnlich verhalten sich die Prodd. aus *1,5-acetaminonaphtalinsulfosäurem Na* mit diazotiertem *p-Nitroanilin* (rotbraune Blättchen von der Zus. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$) und *Benzidin* (gelbbraune Blättchen von der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). Nach ihrem Verhalten beim Kochen mit W. sind diese Verb. *Diazoniumsalze* von der Formel $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Ar}$.

Die Benzolsulfonnaphthionsäure und die Benzolsulfonsulfanilsäure gaben mit *p-Nitrophenyldiazoniumsalzen* Azofarbstoffe, mit allen anderen untersuchten Diazoniumlsgg. Diazoniumsalze. — Verb. $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_4$, aus benzolsulfonsulfanilsaurem Na u. diazotiertem Benzidin; gelbbraune Kristalle, l. in NaOH mit brauner Farbe, gibt mit NH_3 einen violett-schwarzen Nd. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$, aus benzolsulfonsulfanilsaurem Na u. diazotiertem *o-Nitroanilin*; orangegelbe Nadelchen, l. in NaOH mit roter Farbe. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$, aus dem gleichen Na-Salz wie vorige Verb. und diazotiertem *m-Nitroanilin*; gelbes, in NaOH mit roter Farbe l. Pulver. — *Azofarbstoff*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$, entsprechend vorstehenden Verb. aus diazotiertem *p-Nitroanilin*; rotgelbe Nadeln aus A., l. in NaOH u. NH_3 mit roter Farbe, spaltet beim Kochen mit W., im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verb., keinen N ab, färbt Wolle in saurer Lsg. gelb. — Das benzolsulfonnaphthionsaure Na gab mit diazotiertem Benzidin die *Diazoniumverb.* $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{N}_6\text{S}_4$ (braungelbes Pulver), mit diazotiertem *m-Nitroanilin* die *Diazoniumverb.* $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$ (gelbes Pulver) u. mit diazotiertem *p-Nitroanilin* den *Azofarbstoff* $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$, der aus A. in roten

Nädelchen kristallisierte, sich beim Kochen mit W. nicht zers. und Wolle orange färbte.

Der Vf. hat dann versucht, die p-Nitrobenzolazobenzolsulfonsulfanilsäure und -benzolsulfonnaphtionsäure auf Baumwolle als Zelluloseester: Cell·O·SO₂·C₁₈H₁₃O₄N₄S, bzw. Cell·O·SO₂·C₂₂H₁₅O₄N₄S, zu erzeugen. Wurde Baumwolle mit einer Lsg. des Benzolsulfonsulfanilsäurechlorids in Chlf. unter Zusatz von Pyridin gekocht u. nach dem Waschen mit Chlf. und W. in eine Lsg. von p-Nitrobenzoldiazoniumacetat getaucht, so färbt sie sich gelb an. Mercerisierte Baumwolle wurde durch Schütteln mit einer Chlf.-Lsg. des Benzolsulfonnaphtionsäurechlorids u. Nachbehandlung mit p-Nitrobenzoldiazoniumlsg. orangebraun gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1559 bis 1570. 12/5. [14/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Seyewetz u. Bloch, *Darstellung der aromatischen Sulfamate durch Reduktion der Nitroderivate mittels Natriumhydrosulfit*. Trägt man in eine wss. Suspension von Nitrobenzol, der zur Stabilisierung des Hydrosulfits Na₃PO₄ zugesetzt worden ist, eine genügende Menge pulverisierten Natriumhydrosulfits in der Weise ein, daß die Temperatur etwa 65° erreicht, so kristallisiert beim Erkalten Natriumphenylsulfamat aus:



Die günstigsten Bedingungen zur Darst. des *Phenylsulfamats* sind folgende. Man übergießt in einem Kolben 63 g Nitrobenzol, 75 g Na₃PO₄ und 380 g 78%iges Natriumhydrosulfit, Marke B. A. S. F., mit 1 l abgekochtem W., schüttelt kräftig, wobei die Temperatur auf 65° steigt, und überläßt die M. der Kristallisation. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 0° läßt sich die Ausbeute vermehren und durch Eindampfen der letzten Mutterlauge auf dem Wasserbade und wiederholtes Auskochen des trockenen Rückstandes mit absol. A. eine weitere Menge von Sulfamat gewinnen. Ausbeute: 100 g Sulfamat pro 100 g Nitrobenzol. — Ausgeführt wurde die Rk. außerdem bei den 3 Nitrotoluolen, beim m-Nitroxytolol und α-Nitronaphtalin. Bei den Nitrotoluolen ist die Ausbeute eine wesentlich bessere wie beim Nitrobenzol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1052—54. [7/5.*]) DÜSTERBEHN.

G. v. Georgievics, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen*. Veranlaßt durch die Abhandlung von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546) teilt Vf. einige Beobachtungen mit, die er vor zwei Jahren an der *Pikrinsäure* gemacht hat. Es zeigte sich, daß wss. Lsgg. von Pikrinsäure beim Erhitzen dunkler werden und beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Auch alkoh. Lsgg. zeigen dieses Verhalten, wenn auch in geringerm Maße. Zwei Färbeverss. wurden in folgender Weise ausgeführt. Zwei Farbflotten wurden mit gleichen Mengen Farbstoff, Wolle, W. u. H₂SO₄ angesetzt; in der einen Flotte wurde die Wolle kalt gefärbt, in der anderen wurde die Wolle zunächst in normaler Weise bei Kochhitze gefärbt, dann so lange bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen, bis die Flotten den gleichen Farbstoffgehalt besaßen, was nach einigen Tagen eingetreten war. Es erschien nun die kalt hergestellte Färbung viel heller als die, bei welcher zuerst kochend gefärbt worden war. Durch Kochen mit W. konnte die Nuance der lichter Probe ebenso dunkel gemacht werden wie die der anderen Probe. Es mußte also bei der in der Kälte hergestellten Färbung die Pikrinsäure teilweise in einer weniger stark gefärbten Modifikation aufgenommen worden sein, die erst beim Kochen in die stark gefärbte überging. — Läßt man fein gemahlene Pikrinsäure an der Luft liegen, so geht sie teilweise in eine stark gefärbte Form über, welche durch ihre Unlöslichkeit in k. Bzl. abgetrennt werden kann. Sie hat einen höheren F. als Pikrinsäure und wird noch näher untersucht

werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1536—38. 12/5. [29/3.] Prag. Lab. f. Technol. d. deutsch. techn. Hochsch.) PRAGER.

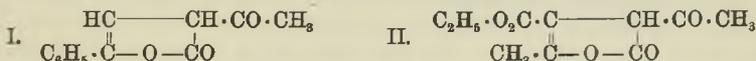
Alfred Walter Stewart und **Edward Charles Cyril Baly**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution. IV. Teil. Die Reaktionsfähigkeit substituierter Chinone.* Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen in Chinonen wird, wie KEHRMANN gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3315; J. f. pr. Chem. **39**. 399; **40**. 257), durch Ersatz der Wasserstoffatome des Chinokerns durch Methylgruppen oder Halogenatome stark beeinflusst. Es ist bisher zur Erklärung angenommen worden, daß solche Substituenten die Rkk. der benachbart stehenden Carbonylgruppe sterisch behindern. Die Vf. glauben, eine bessere Erklärung in dem Einfluß der Substituenten auf den *isorropischen* Prozeß der Carbonyle gefunden zu haben. Geprüft wurden die Absorptionsspektren folgender Chinone: *p*-Benzochinon, Toluchinon, *p*-Xylochinon, Thymochinon, Chlorbenzochinon, Brombenzochinon, 2,6-Dichlorbenzochinon, Trichlorbenzochinon, Trichlortoluchinon, Dibromthymochinon u. Dichlorthymochinon. Hieraus ergibt sich folgendes: Benzochinon hat ein isorropisches Band und zeigt keinerlei Anzeichen von benzolischer Struktur. Die Einführung von Methylgruppen oder Halogenatomen vermindert die Beständigkeit des isorropischen Bandes u. ruft ein benzolisches Band im Spektrum hervor, und zwar wirkt in dieser Beziehung Chlor stärker als Methyl. Proportional zur Abnahme des isorropischen Bandes wächst der benzolische Charakter der Verb. Benzochinon existiert also fast vollständig in chinoider Form. Toluchinon ist größtenteils in chinoider Form vorhanden, zeigt aber gewisse Benzolmerkmale und oszilliert wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie der Benzolkern. Beim Chlorchinon sind noch gewisse chinoide Merkmale vorhanden, es nähert sich aber in seinem Vibrationszustand immer mehr den intramolekularen Bewegungen des Bzls. Trichlorchinon, in dem praktisch kein isorropischer Prozeß vorhanden ist, zeigt ganz ähnliche Vibrationen wie der Benzolring. Die von KEHRMANN bei Einführung von Methylgruppen oder Halogenatomen beobachtete Behinderung der Chinonoximbildung ist nun in ihrem Betrag völlig in Einklang mit dem Resultat der spektroskopischen Beobachtungen. Die Vf. haben früher gezeigt, daß zur Hervorbringung des isorropischen Prozesses die chinoide Struktur erst erzeugt werden muß. Da die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe von dem isorropischen Vorgang abhängt, genügt der benzolische Charakter der untersuchten Verb. zur Erklärung des Mangels an Reaktionsfähigkeit, ohne Annahme der ganz hypothetischen „sterischen Hinderung“. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 85—86. 22/3.; J. Chem. Soc. London **89**. 618—31. April. London. Univ.-College. Spektroskop. Lab.) POSNER.

Paul Medinger, *Einige Derivate des Brenzkatechinmethylenäthers.* Der Vf. suchte Homopiperonylsäure u. Safrol synthetisch aufzubauen; letztere Synthese verwirklichte er bis zum Homopiperonylalkohol. Aus dem Homopiperonylaldoxim das Homopiperonal darzustellen, gelang nicht.

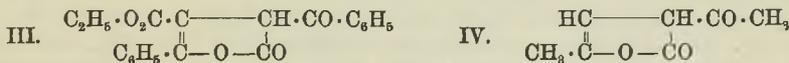
Piperonylidennitromethan, $C_9H_7O_4N = CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH : CHNO_2$ (vergl. BOUVEAULT, WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 41; C. **1902**. II. 449) löst man Piperonal in Methylalkohol, fügt Nitromethan hinzu und läßt unter Eiskühlung ein Äquivalent Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zufließen, so scheidet sich die Na-Verb. $CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : NO_2Na$ des sekundären Alkohols $C_9H_9O_5N$ als weiße, kristallinische, in W. ll., in absol. A. unl. M. aus; beim Ansäuern entsteht das freie Carbinol, zugleich durch Wasserabspaltung Piperonylidennitromethan; die Wasserabspaltung ist vollständig bei 3—4stdg. Sieden des Na-Salzes mit einer Lsg. von $ZnCl_2$ in Eg.; gelbe Nadeln, F. 159° . — Homopiperonylaldoxim, $C_9H_9O_3N = CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$; entsteht aus Piperonylidennitromethan, Zinkstaub und

NH₄Cl in wss. Lsg.; besser erhitzt man 5 g Piperonylidennitromethan, suspendiert in 250 g W., mit 7 g Eg. u. ca. 10 g Zinkstaub 15 Min. lang zum Sieden; farblose Blätter aus h. W.; F. 118°, geht mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid bei 15 Minuten dauerndem Kochen in die *Acetylverb.*, C₁₁H₁₁O₄N = CH₃O₂C₆H₃·CH₂·CH : NOCOCH₃, über (weiße Kristalle, F. 96°, K_{P14}. 177°), bei 30 Minuten dauerndem Kochen in das *Nitril der Homopiperonylsäure*, C₉H₇O₂N = CH₂O₂C₆H₃·CH₂CN; weiße Kristalle, F. 42°, K_{P14}. 159°; das Nitril entsteht auch aus der eben beschriebenen Acetylverb. bei längerem Erhitzen; sehr empfindlich gegen verseifende Mittel; gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *Homopiperonylsäure*, C₉H₇O₄ = CH₂O₂C₆H₃·CH₂·CO₂H; farblose Blätter (aus heißem W.). — *Homopiperonylamin*, C₉H₁₁O₂N = CH₂O₂C₆H₃·CH₂·CH₂·NH₂; aus Homopiperonylsäurenitril, Na u. absolut wasserfreiem A. oder Amylalkohol; farbloses Öl, K_{P17}. 145°. — C₉H₁₁O₂N·HCl, Kristalle, F. 197°, sl. in W. — *Homopiperonylalkohol*, C₉H₁₀O₃ = CH₂O₂C₆H₃·CH₂CH₂OH; aus der wss. Lsg. des HCl-Salzes des Homopiperonylamins und AgNO₃; beinahe farblose, ölige, lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Fl., K_{P18}. 164°. (Monatshefte f. Chemie 27. 237—46. 18/4. [18/1.*] Wien. Univ.-Lab. v. AD. LIEBEN.) BLOCH.

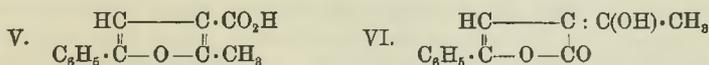
W. Borsche u. A. Fels, *Über die Bildung ungesättigter Ketolaktone aus α,β-Diacetylcabonsäureestern*. Vor längerer Zeit hat PAAL beobachtet, daß *Phenacylacetessigester*, C₆H₅·CO·CH₂·CH(CO·CH₃)·CO₂·C₂H₅, bei der Einw. von alkoh. Kalilauge eine Verb. C₁₂H₁₀O₃ liefert, welche von PAAL als *Phenylacetylenacetessigsäure*, C₆H₅·C : C·CH(CO·CH₃)·CO₂H, angesehen worden ist. Nach den Unterss. der Vff., durch welche die experimentellen Beobachtungen PAALS bestätigt werden, muß diese Konstitutionsauffassung modifiziert werden; die Verb. C₁₂H₁₀O₃ ist danach als *α-Acetyl-γ-phenyl-γ-oxy-Δβ-butensäurelaktone* (I.) anzusehen. Diese Auf-



fassung wird begründet durch das Verhalten des Diacetylbernsteinsäureesters, bzw. des Dibenzoylbernsteinsäureesters, welche mit alkoh. Kalilauge oder mit Natriumäthylat Isocarbopyrotitritsäureester (II.), bzw. den analog gebauten Ester C₂₀H₁₆O₆ (III) liefern. Mit dem Isocarbopyrotitritsäureester und mit dem daraus durch Ver-



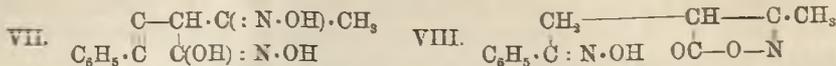
seifung und CO₂-Abgabe entstehenden Acetylangelikalakton (IV.) zeigt die Verb. C₁₂H₁₀O₃ weitgehende Übereinstimmung: sie fungiert als starke einbasische S., gibt mit FeCl₃ eine blaugrüne Färbung, reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte und wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren in das isomere Furanderivat, die



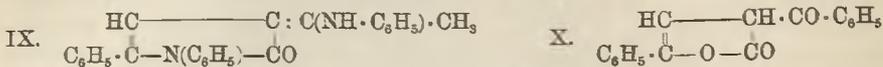
α-Methyl-α'-phenylfuran-β-carbonsäure (V.) umgelagert. Das Auftreten desmotroper Formen konnte bei dem Lakton C₁₂H₁₀O₃ bisher nicht beobachtet werden; seine Konstitution dürfte der Enolformel (VI.) entsprechen; es reagiert nämlich nicht mit Benzaldehyd + NaOH, und es bildet ein *O-Benzoylderivat*, C₁₉H₁₄O₄ (Nadeln, F. 160—161°), welches mit Ketonreagenzien (Phenylhydrazin) nur unter Abspaltung der Benzoylgruppe reagiert.

Mit überschüssigem Hydroxylamin bildet das Lakton C₁₂H₁₀O₃ die bereits von PAAL hergestellte Verb. C₁₂H₁₂O₃N₂; sie wurde von PAAL als *Phenylacetylenoximidoacethydroxamsäure* (VII.) angesehen und ist nunmehr als *γ-Methyl-β-phenacylis-*

oxazolonozim (VIII.) aufzufassen. Aus Anilin und dem Lakton $C_{12}H_{10}O_3$ erhielten



die Vff. eine Verb. $C_{24}H_{30}ON_3$ (grünlichgelbe Nadeln und Prismen aus $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$,



F. 111°), welche vielleicht die Konstitution eines β -Acetyl-N- α -diphenyl- α -pyrrolonans (IX.) besitzt.

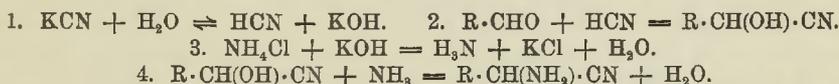
Die vorstehend skizzierten Beobachtungen der Vff. machen es wahrscheinlich, daß auch die von PAAL aus Phenacylbenzoylessigester erhaltene Verb. $C_{17}H_{14}O_3$ nicht die bisher angenommene Konstitution einer Phenylacetylenbenzoylessigsäure, sondern diejenige eines α -Benzoyl- γ -phenyl- γ -oxy- Δ - β -butensäurelaktone (X.) besitzt.

Für die Darst. des Phenacylacetessigsäureäthylesters, $C_{14}H_{16}O_4$, fanden die Vff. es zweckmäßig, die Kondensation von Natriumacetessigester mit Bromacetophenon in äth. Lsg. auszuführen. Die Umwandlung in α -Acetyl- γ -phenyl- γ -oxy- Δ - β -butensäurelaktone, $C_{13}H_{10}O_3$, erfolgt nicht nur bei der Einw. von alkoh. Kalilauge, sondern auch beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlg., sowie auch bei der trockenen Dest. des Phenacylacetessigesters, in letzterem Falle allerdings mit geringer Ausbeute. — α -Acetyl- γ -phenyl- γ -oxy- Δ - β -butensäurelaktone, $C_{13}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Bzl. + PAe. in Prismen vom F. 112—113°, aus verd. A. in wasserhaltigen Nadeln vom F. 120°; unter stark vermindertem Druck ist es unzers. destillierbar; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., CS_2 . Beim Aufbewahren zers. es sich, in geringerem Maße auch beim wiederholten Umkristallisieren aus A. Beim Erhitzen mit absol. A. auf 200° wird es in Phenacylacetessigester zurückverwandelt. Das Lakton $C_{13}H_{10}O_3$ rötet in alkoh. Lsg. Lakmus, es löst sich nicht nur in Ätzalkalien, sondern auch in Carbonaten; durch Kochen mit 2%ig. NaOH wird es nicht verändert; beim Erwärmen mit verd. HCl wird es rasch in Methylphenylfurancarbonsäure umlagert, die teilweise durch CO_2 -Abgabe in Methylphenylfuran übergeht. Beim Zusammenbringen des Laktone $C_{13}H_{10}O_3$ mit Phenylhydrazin in A., bildet sich zunächst das Phenylhydrazinsalz, $C_{13}H_{10}O_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ (Kristalle, F. 110—111°), welches beim Erwärmen mit A. in das Phenylhydrazon, $C_{13}H_{10}O_3 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (gelbe Nadeln, F. 168°) übergeht. Das Semicarbazon des Laktone, $C_{13}H_{10}O_3 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, schm., aus A. kristallisiert, bei 264°; es ist wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1809—18. 12/5. [2/5]. Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Irma Goldberg, Über Phenylierungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ULLMANN u. SPONAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2211; C. 1905. H. 321) lassen sich Phenole mittels Brombenzol in Ggw. von Cu phenylieren. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verf. zeigt die Verfasserin durch Phenylierung der Anthranilsäure und aromatischer Säureamide, sowie durch Verwendung von p-Bromnitrobenzol an Stelle von Brombenzol. — 2 g Anthranilsäure, 3,2 g Brombenzol, 3 g K_2CO_3 und ca. 0,1 g Naturkupfer C gaben bei 3-stdg. Kochen ihrer Lsg. in 12 cem Nitrobenzol die Phenylanthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ (ULLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2383; C. 1903. II. 664). — Bei Verwendung von p-Bromnitrobenzol entstand aus Anthranilsäure die bei 211° schm. 4-Nitrophenylanthranilsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. — Durch Erhitzen von 1,5 g Benzamid, 3,8 g Brombenzol, 0,5 g K_2CO_3 , einer Spur Cu und 12 cem Nitrobenzol im Rohr wurde das bei 160° schm. Benzamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. — 2 g Salicylamid, 4 g Brombenzol, 1 g Na-Acetat und 0,1 g Cu gaben das bei

135° schm. *Salicylamid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1691—92. 12/5. [21/4.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und G. Stadnikow, *Über eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α -Aminosäuren*. Gelegentlich der Überführung von Naphtakohlenwasserstoffen in Aminosäuren haben die Vff. sich mit der Synthese von α -Aminosäuren bestimmter cyklicher Struktur beschäftigt. Das Verf. von STRECKER-TIEMANN (LIEBIGS Ann. **75**. 29; Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 381) gab bei hydroaromatischen Aldehyden u. Ketonen positive Resultate, aber zu geringe Ausbeuten; die Methode von LJUBAWIN (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**. 505; **14**. 281 [vergl. dazu GULEWITSCH etc., Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1181; C. **1906**. I. 1649 d. Ref.]) kam wegen der unbequemen Darst. und Giftigkeit des $NH_4 \cdot CN$ nicht in Betracht. — Die Vff. haben ein bequemes Verf. für die Darst. der Aminosäuren gefunden, indem sie äquimolekulare Mengen KCN und NH_4Cl in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. mit Aldehyden und Ketonen der Fettsreihe, sowie der aromatischen und hydroaromatischen Reihe zur Rk. brachten. Den Verlauf der Rk. erklären sie bei der hydrolytischen Spaltung des KCN in wss. Lsg. nach folgendem Schema:



Zu 3 g KCN und 2,5 g NH_4Cl , die in möglichst wenig W. gel. waren, wurden 5 g Benzaldehyd und die zur Lsg. des Aldehyds erforderliche Menge Methylalkohol hinzugegeben. Das nach 3-stdg. Stehen abgeschiedene ölige Aminonitril wurde in sein kristallinisches Hydrochlorid übergeführt und letzteres durch rauchende HCl und W. zu der *Phenylaminoessigsäure*, $C_6H_5O_2N$ (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 382), verseift.

Bei 5-stdg. Erwärmen der wss. Lsg. von 13 g KCN u. 10,6 g NH_4Cl mit 11,6 g Aceton u. Verseifen des in der wss. Lsg. enthaltenen Aminonitrils mit HCl wurde die *Aminoisobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$ (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1972; HEBERDEY, Monatshefte f. Chemie **17**. 242), erhalten; Prismen (aus W.), sublimiert bei 280—281°; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Das aus 5,2 g KCN, 4,5 g NH_4Cl und 9 g Hexahydrobenzaldehyd (aus dem Chlorid des Naphtahexamethylens) in wss.-alkoh. Lsg. gewonnene Aminonitril gab bei der Verseifung die *Cyklohexylaminoessigsäure* (I); zu Aggregaten vereinigte Kristallkörnchen aus W., schm. bei 297° unter Zers.; swl. in W., unl. in A. und Ä. — *Pikrat*. Flache, goldgelbe Prismen, schm. bei 186—187° unter Zers. — In entsprechender Weise wurde



aus 29 g Methyl-(1)-cyklopentanon-(3) (aus der durch Oxydation des Pulegons erhaltenen β -Methyladipinsäure), 19,5 g KCN u. 16 g NH_4Cl die *Methyl-(1)-amino-(3)-cyklopentancarbonsäure-(3)* (II.) dargestellt. Sie kristallisiert aus Methylalkohol + W., schm. im geschlossenen Kapillarrohre bei 299—300° unter Zers.; ist sl. in W., wl. in A. und unl. in Ä. u. besitzt einen süßen Geschmack. — *Kupfersalz*. Veilchenblaue Kristallmasse. — 9,8 g Cyklohexanon, 6,5 g KCN u. 5,3 g NH_4Cl in Methylalkohol gaben die *Amino-(1)-cyklohexancarbonsäure-(1)* (III.); Oktaeder oder längliche Prismen aus W., F. 334—335° unter Zers.; zll. in W., schwerer in A. u. Aceton;



unl. in Ä.; besitzt süßen Geschmack. — $C_7H_{15}O_2N \cdot HCl$. Kristallisiert aus W., sintert bei 280° ; schm. bei 310° unter Zers.; ll. in W. und A. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + H_2O$. Tiefblaue Kristalle. — *Pikrat*. Hellgelbe Nadelchen, F. $209-210^\circ$ unter Zersetzung.

Aus 11,2 g Methyl-(1)-cyklohexanon-(3), 6,5 g KCN und 5,3 g NH_4Cl in wss.-alkoh. Lsg. wurde die *Methyl-(1)-amino-(3)-cyklohexancarbonsäure-(3)* (IV.), $C_8H_{15}O_2N + H_2O$, erhalten; Platten aus W.; schm. wasserfrei bei 330° unter Zers.; swl. in W., löslicher in Essigsäure, ll. in Ameisensäure; unl. in A., Aceton u. Ä. — 11,2 g

V. $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ Suberon, 6,5 g KCN und 5,3 g NH_4Cl gaben die *Amino-(1)-cykloheptancarbonsäure-(1)* (V.), $C_8H_{15}O_2N + H_2O$; zu Aggregaten vereinigte Prismen, schm. wasserfrei bei $306-307^\circ$ unter Zers.; wl. in W.;

unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; verliert das Kristallwasser teilweise beim Stehen im Vakuum; die wss. Lsg. besitzt süßen Geschmack. — *Pikrat*. Goldgelbe Prismen, F. $215-216^\circ$ unter Zers. — $2Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Es scheidet sich beim Kochen der wss. Lsg. der Aminosäure mit $CuCO_3$ in blau-violetten Tafeln aus. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)$. Es wird beim Eindampfen der wss. Lsg. des wasserhaltigen Salzes als himmelblaues Kristallpulver oder durch Eindampfen der methylalkohol. Lsg. oder Fällen derselben mit Ä. in rötlichvioletten Nadeln erhalten. — Ist eine Kondensation des als Ausgangsmaterial dienenden Aldehyds durch schwache Alkalien zu befürchten, so muß die Rk. unter Abkühlung und in der Weise geleitet werden, daß die wss. KCN-Lsg. allmählich zu der Lsg. des Aldehyds und NH_4Cl hinzugegeben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1722-32. 12/5. [23/4.] Moskau. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Erlenmeyer jun. u. C. Barkow, *Über stereoisomere Zimtsäuren*. Auf Grund der älteren Unterss. von ERLÉNMEYER sen., LIEBERMANN u. ERLÉNMEYER jun. war bereits anzunehmen, daß es vier isomere Zimtsäuren gibt, und daß demgemäß unsere theoretischen Anschauungen über geometrische Isomerie einer Erweiterung bedurften, und zwar in der Richtung, daß neben geometrisch isomeren Äthylenderivaten, deren vier Gruppen in einer Ebene liegen, auch solche denkbar seien, bei denen diese Gruppen im Raum verteilt sind. — Unter dieser Voraussetzung sollten gewisse Äthylenderivate in enantiomorphen Modifikationen existieren, welche wie die enantiomorphen Verbb. mit asymm. C-Atomen, mit demselben optisch-aktiven Alkaloid zwei verschiedene Salze geben müßten. — Diese Folgerung ist bereits durch Beobachtungen beim Zimtaldehyd (ERLÉNMEYER jun., ARNOLD, LIEBIGS Ann. **337**. 329; C. 1905. I. 340) u. bei der Allozimtsäure (ERLÉNMEYER jun., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2562. 3496; C. 1905. II. 621. 1629) gestützt; als neu ist die Tatsache zu erwähnen, daß FOCK — entgegen seiner früheren Ansicht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2050) — nunmehr auch die kristallographische Verschiedenheit der LIEBERMANN'schen Isozimtsäure u. der Allozimtsäure zugibt (die erste Mittellinie liegt bei der Isosäure in der Symmetrieebene, während sie bei der Allosäure mit der Symmetrieachse zusammenfällt). — Von der Allozimtsäure ausgehend, haben Vf. noch eine neue Zimtsäure aufgefunden, die bei 80° schm. und triklin kristallisiert. — Die *Umwandlung der Allozimtsäure in die Isozimtsäure* ist an die Anwendung einer räumlich asymm. Base, des Brucins, gebunden, denn das symm. Anilin führt umgekehrt die Isosäure in die Allosäure über. — Dieser Umstand, sowie die Tatsache, daß die LIEBERMANN'sche Isosäure nur natürlich vorkommt, machen es sehr wahrscheinlich, daß die beiden SS. räumlich isomere Modifikationen sind. — Bei der weiteren Prüfung der Hypothese, nach welcher die *gewöhnliche Zimtsäure* aus zwei enantiomorphen Modifikationen besteht, ist zunächst die Feststellung FOCK's wichtig, daß die von SOELLNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**.

3499; C. 1905. II. 1629) angenommene enantiomorphe Ausbildung der Kristalle irrtümlich und lediglich auf Wachstumserscheinungen zurückzuführen ist; da demnach noch der Beweis aussteht, daß bei den Zimtsäurekristallen entgegengesetzte Hemi-
edrie vorkommt, haben Vff. die in der früheren Mitteilung ERLÉNMEYERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 788; C. 1906. I. 1165) erwähnten drei *Brucinsalze* und die ihnen entsprechenden SS. genauer untersucht. Hierbei fanden sie, daß die *synthetische Zimtsäure von der Storaxsäure* durch größere Löslichkeit, sowie durch eine Differenz von 2° im F. *unterschieden ist*, aber keine selbständige Kristallform aufweist. Die *synthetische S.* ist demnach als ein Gemisch von zwei einander sehr ähnlichen SS. aufzufassen, deren eine die *Storaxsäure* ist.

Untersuchung der Brucinsalze. Die kristallographische Prüfung der schon beschriebenen, bei 135, 113 u. 107° schm. Brucinsalze ergab, daß alle 3 Salze voneinander verschieden sind. Aus den Salzen vom F. 135 u. 113° wurden zwei isomere, kristallographisch und in der Löslichkeit unterschiedene SS. gewonnen, die Vff. als α - u. β -Zimtsäure bezeichnen; beide SS. sind labil, lassen sich gegenseitig ineinander überführen und können deshalb nicht als Komponenten der synthetischen S. aufgefaßt werden. — Die ihnen zu Grunde liegenden Brucinsalze kristallisieren beide monoklin hemimorph, unterscheiden sich aber voneinander in gewissen geometrischen und optischen Einzelheiten. — Das Brucinsalz vom F. 107° erscheint kristallographisch als Kombination (Durchwachsungszwillinge) der beiden anderen Salze. — Bei Anwendung von absol. A. gewinnt man aus der Storaxsäure nur das Salz vom F. 135°; aus der synthetischen S. kann man dagegen bei Anwendung dieses Kristallisationsmittels entweder alle drei Salze oder nur das bei 107° schm. erhalten; benutzt man bei der Darst. des Brucinsalzes aus synthet. S. 50%ig. A., so bildet sich ausschließlich das bei 113° schm. Salz. Auch die Storaxsäure liefert in 50%ig. A. lediglich das Salz von diesem F. Beim Trocknen gibt dasselbe 1 Mol. A. ab u. beginnt dann, unscharf schon unter 113° flüssig zu werden. Einige Male konnte aus ihm — wahrscheinlich durch Umlagerung entstandenes — Salz vom F. 135° isoliert werden, während letzteres bei allen Verss. unverändert blieb. — In Übereinstimmung mit den kristallographischen Befunden liefs sich das bei 107° schm., ebenfalls alkoholhaltige Salz in die beiden höherschm. zerlegen, u. zwar durch Umlösen aus Ä.-A.

Löslichkeit der Brucinsalze in 50%ig. Ä.-A. von gewöhnlicher Temperatur:

1. Salz vom F. 135°:	1 Tl. löst sich in	16,44 Tln. =	6,08%
2. „ „ „ 113°:	1 „ „ „ „	8,23 „ =	12,17 „
3. „ „ „ 107°:	1 „ „ „ „	6,92 „ =	14,45 „

Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der Brucinsalze in absol. A. (2 dm-Rohr):

	0,5%	1%	5%	10%
1. Salz vom F. 135°	— 5°	± 0°	+10,83°	+12,5°
2. „ „ „ 113° (alkoholhaltig)	—21,7°	—12,5°	+ 0,83°	+ 3,33°
3. „ „ „ 113° (getrocknet)	—	—16,67°	—	—
4. „ „ „ 107°	—16,7°	—10°	± 0°	—

Untersuchung der Zimtsäuren. — Für die Gewinnung der freien Säuren wurden die Brucinsalze mit verd. NaOH längere Zeit stehen gelassen u. das Filtrat vom Brucin dann mit verd. HCl ausgefällt. Das Salz vom F. 135° ergab gut ausgebildete, monokline, meist tafelförmig, seltener prismatisch erscheinende Kristalle, die bei der Kombination mit Brucin in absol. A. die bei 135° schm. Verb. zurücklieferten. Die so erhaltene α -Zimtsäure ist höchstwahrscheinlich identisch mit der Storaxsäure. — Die S. aus dem bei 107° schm. Salz schied sich aus Ä. meist in schlecht ausgebildeten Blättchen ab; einmal wurden dünne verfilzte Nadelchen neben

ziemlich dicken Kristallen der α -Säure beobachtet; bei der Vereinigung mit Brucin lieferte die frisch abgeschiedene S. das Salz vom F. 107° zurück. — Die S. aus dem sich bei 113° verflüssigenden Brucinsalz gab mit Brucin in einem Falle glatt dieses Salz zurück, das andere Mal aber ein Gemisch aller drei Alkaloidsalze. Sie wird gewöhnlich zunächst in gekrümmten und verfilzten Nadelchen erhalten, geht aber beim Umlösen aus Ä. in monokline, linealartige, häufig gebogene Formen über, die eine neue, als β -Säure bezeichnete Modifikation der Zimtsäure darstellen.

Löslichkeit der Zimtsäuren in 75% ig. A.

1. Storaxsäure	1:19,80	Tln. = 5,06%
2. Säure aus dem Brucinsalz vom F. 107° .	1:18,02	„ = 5,55 „
3. Synthetische Säure	1:15,97	„ = 6,26 „
4. Storaxsäure, nach dem Kochen mit NaOH	1:15,01	„ = 6,66 „
5. Säure aus dem Brucinsalz vom F. 113° .	1:13,12	„ = 7,68 „

Der F. der Storaxsäure liegt bei 134—135°; die S. aus dem Salz vom F. 113° schm. bei 133° und die S. aus dem Salz vom F. 107° wird bei etwa 132° flüssig. — Um Gewissheit über die von ihnen vermutete Existenz einer neuen (β -)Zimtsäure zu erhalten, haben Vf. einige Naturprodd. auf die Beschaffenheit der in ihnen vorhandenen Zimtsäuren näher untersucht. Hierbei wurde eine natürliche Quelle für die β -Zimtsäure in dem sog. *Hondurasbalsam* aufgefunden, der mit dem eigentlichen weissen Perubalsam wahrscheinlich nicht identisch ist. — Die *Zimtsäure aus dem ätherischen Öl von *Alpinia malucensis** kristallisierte dagegen in Blättchen; wurden diese in Ä. gel., so kroch die Fl. an den Gefäßwänden in die Höhe u. setzte dort Kristalle ab, die der *synthetischen Zimtsäure* ähnlich waren, während sich am Boden Tafeln ansammelten, die sich als α -(*Storax*-)Zimtsäure erwiesen. — Durch Lösen in wenig h. Ä. und Fällen mit PAe. konnte die so gewonnene α -S. (ebenso wie die Storax-S.) nahezu vollständig in die β -S. übergeführt werden. — Da diese beiden Modifikationen auch unter verschiedenen anderen Bedingungen (vgl. weiter unten) leicht ineinander übergehen, glauben Vf., daß die abweichenden Resultate von MARCKWALD und METH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1176; C. 1906. I. 1422), die weder aus der synthetischen, noch aus der Storaxsäure das bei 135° schm. Brucinsalz erhalten konnten, vielleicht durch die Anwendung anderer Kristallisationsbedingungen zu erklären seien. Ihnen selbst ist es einige Male gelungen, das Salz vom F. 113° durch Erhitzen mit A. in das Salz vom F. 135° überzuführen; dagegen blieben alle Vers., die umgekehrte Umwandlung zu erzielen, erfolglos.

Über die Umwandlungen der Zimtsäuren. — Die synthetische und die Storaxzimtsäure unterscheiden sich augenfällig durch ihre Art, aus Ä. zu kristallisieren; erstere erhält man hierbei in großen dicken Tafeln mit gut ausgebildeten Flächen, letztere in meist ganz dünnen, etwas gekrümmten Lamellen. — Nimmt man die synthetische S. in h., 75% ig. A. auf, so scheidet sich beim Erkalten ein Kristallbrei ab, welcher hauptsächlich aus der β -S. besteht, aber auch einige Kristalle von α -S. enthält; bei mehrtägigem Stehen verschwinden die Formen der β -S., und nach 6—8 Tagen sind nur noch die dünnen Blättchen der α -S. wahrzunehmen. Saugt man dagegen die erste Ausscheidung von β -S. gleich ab, dampft ein und l. wieder in wenig 75% ig. A., so fällt von neuem β -S. aus, die langsam in die α -S. übergeht. — Vf. hoffen, mit Hilfe dieses Verf. die synthetische Zimtsäure in ihre Bestandteile zerlegen zu können. — Auf gleichem Wege läßt sich die α -S. in die β -Verb. überführen. — Aus absol. A. kristallisiert die α -S. unverändert aus; 95% ig. A. liefert ein Gemisch von β - und α -S., 90% ig. A. scheidet nur β -S. aus, die aber sehr rasch in die α -S. übergeht. — Auch durch Erhitzen über den F. kann die α - in die β -Form umgewandelt werden. — Bei der Behandlung mit Brucin wird wahrscheinlich derjenige Anteil der synthetischen Zimtsäure, der nicht Storaxsäure ist,

in letztere, bezw. in deren bei 113 u. 135° schm. Salze verwandelt. — Alle Verss., die Unterschiede zwischen der synthetischen u. der Storaxsäure durch Abscheidung einer etwa vorhandenen Verunreinigung zu beseitigen, verliefen völlig resultatlos. — Die aus natürlichem Benzaldehyd gewonnene S. war in allen Punkten identisch mit der „synthetischen“ S. — Bei Bemühungen, aus der Storaxsäure direkt optisch-aktive Verb. darzustellen, gaben die S. u. deren Ester inaktive Additionsprodd., während das Brucinsalz vom F. 135° ein aktives Dibromid lieferte:

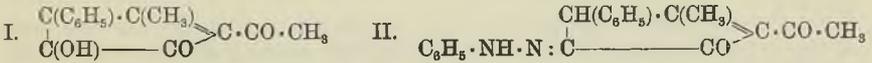
Es existieren somit sechs kristallographisch und auch sonst verschiedene Zimtsäuren, nämlich:

1. Isozimtsäure von ERLÉNMEYER sen. F. 37—38°,
2. Allozimtsäure F 68°,
3. Isozimtsäure von LIEBERMANN F. 59°,
4. Triklone Zimtsäure F. 80°,
5. α -Zimtsäure aus Storax F. 134—135°,
6. β -Zimtsäure aus Storax F. 132—133°;

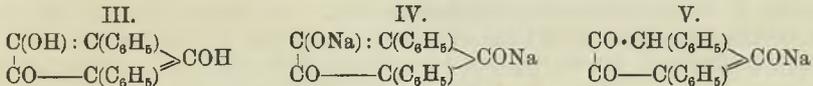
dazu kommt noch die Isozimtsäure aus dem leichter l. Brucinsalz, die sich nur wenig in der Kristallform von der LIEBERMANN'schen S. unterscheidet, u. die synthetische S., die mit der Storaxsäure nicht identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1570 bis 1585. 12/5. [10/4.] Straßburg. Chem. Inst. von ERLÉNMEYER und KREUTZ.)

STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Die Einwirkung von Phenylpropylchlorid auf Ketoverbindungen*. II. Teil. Vf. untersucht die früher (J. Chem. Soc. London 87. 1383; C. 1905. II. 1541) von ihm und MERRIMAN beschriebenen Verb. näher. Die rote Verb. $C_{14}H_{12}O_3$, welcher die Formel I. zuerteilt wurde, reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung eines *Phenylhydrazons*, welches unl. in Alkali ist und demnach die Formel II. haben muß. Die B. verläuft also unter Umlagerung der Enolgruppe



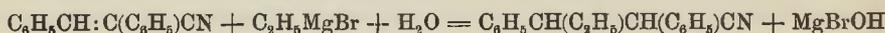
in eine Ketogruppe. Analoge Formeln besitzen das Semicarbazon und das Oxim. Die Tatsache, daß diese beiden Verb. farblos sind, zeigt, daß die rote Farbe der Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ von der Gruppierung $-CO \cdot C(OH) : C=$ herrührt u. bei dem Übergang in $-CO \cdot CO \cdot CH=$ verschwindet. Erstere Konfiguration liefert mit Alkalien blaue Salze. Diese Resultate bekräftigen die Strukturformeln der Derivate des *Oxalylidibenzylketons* (III.) (CLAISEN, EWAN, LIEBIGS Ann. 284. 245; C. 95. I. 1119), deren Eigenschaften der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ ähneln. Erstere liefern mit Alkalien blaue und gelbe Salze. Die blauen Salze (IV.) verdanken ihre B. derselben Gruppierung der Keto- und Enolgruppen wie in der roten Substanz $C_{14}H_{12}O_3$, während in den gelben Salzen (V.) die Ketogruppe in β -Stellung zur Enolgruppe steht.



Phenylhydrazon des Acetylloxalylphenylmethylpropens, $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (II.). Durch Zusatz einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure zu einer k. methylalkoh. Lsg. der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$. Gelbe Platten aus A.; F. ca. 169—171° unter Zers.; sl. in Chlf., wl. in Ä., ll. in h. A., unl. in Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe. — *Oxim des Acetylloxalylphenylmethylpropens*, $C_{14}H_{12}O_3N$. Eine alkoh. Lsg. der roten Verb. $C_{14}H_{12}O_3$ wird mit wss. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda versetzt. Farblose Prismen aus Ä. + PAe.; F. ca. 129—130°; ll.

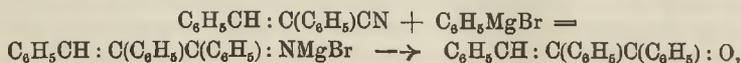
in A. und Ä., wl. in sd. W., l. in Soda. Gibt mit FeCl_3 olivgrüne Färbung. — *Semicarbazon des Acetyloxyalylphenylmethylpropens*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, entsteht analog. Kristalle aus Eg. + W.; F. 208° unter Zers., unl. in W., Bzl., Ä., l. in sd. A. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die gelbe Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ entsteht eine Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_4$. Fast farblose Nadeln aus A.; F. $161\text{--}162^\circ$. Wird mit konz. H_2SO_4 erst gelbrot, löst sich dann blaugrün u. wird schließlich gelb. (Proceedings Chem. Soc. 22. 89—90. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89. 682—87. April. Cambridge. GONVILLE u. CAIUS College.) POSNER.

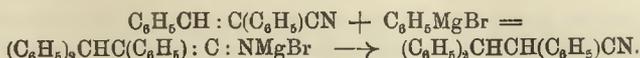
E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. VIII. Reaktionen mit α, β -ungesättigten Nitrilen.* KOHLER und REIMER (Amer. Chem. J. 33. 333; C. 1905. I. 1389) haben gezeigt, daß bei der Rk. zwischen α -Cyanzimtsäureestern und GRIGNARDSchem Reagens die CN-Gruppe nicht mit an der Rk. teilnimmt. Bei der Fortsetzung dieser Unters. mit α -Cyancinnamylidenakrylsäureestern hat Vf. sehr komplizierte Resultate erhalten u. hat deshalb die Rk. zwischen GRIGNARDSchem Reagens u. ungesättigten Nitrilen eingehender untersucht. In der vorliegenden Abhandlung werden Verss. mit Cinnamonitril, α -Phenylcinnamonitril und β -Phenylcinnamonitril beschrieben. Mit der ersten und letzten dieser Verbb. wurden analoge Prodd., wie bei den gesättigten Nitrilen, d. h. Prodd. erhalten, bei denen nur die CN-Gruppe in Rk. getreten ist. Die Resultate sind aber für den Reaktionsverlauf nicht vollkommen maßgebend, weil die Ausbeuten nicht befriedigend sind. Beim α -Phenylcinnamonitril dagegen ist der Reaktionsverlauf meist quantitativ. Wirkt $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf dieses Nitril ein, so entsteht als Endprod. ein Gemisch zweier stereoisomerer Nitrile, die entsprechend der Gleichung:



gebildet worden sind. Das Reagens muß sich demnach entweder mit den ungesättigten C-Atomen oder mit C u. N in 1,4-Stellung vereinigt haben. Für das Mg-Derivat sind deshalb die beiden Formeln $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})\text{MgBr}$ (I.) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{C}:\text{NMgBr}$ (II.) möglich. Da sich GRIGNARDSches Reagens nicht mit ungesättigten KW-stoffen vereinigt und nach Analogie der bei den ungesättigten Estern und Ketonen erhaltenen Resultate ist die letztere Formel von vornherein die wahrscheinlichere. Die Mg-Derivate aus Nitrilen unterscheiden sich aber wesentlich von den Mg-Derivaten aus Estern und Ketonen. Die letzteren reagieren nicht mit den gewöhnlichen Halogenalkylen u. geben nur mit dem außerordentlich reaktionsfähigen Diphenylbrommethan O-Alkylderivate. Die ersteren dagegen reagieren mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in der Kälte unter B. von C-Alkylderivaten. Diese Rk. entspricht vollkommen der Einführung von Alkyl in Substanzen wie Cyanessigester, Malonitril, Benzylecyanid mit Hilfe von Metallderivaten, denen NEF der Formel II. vollkommen analoge Formeln zuerteilt. Die meisten Rkk. des Mg-Derivates lassen sich mit beiden Formeln erklären, doch hält Vf. die Formel II. für die wahrscheinlichere. Dieses Mg-Derivat verhält sich nicht wie GRIGNARDSches Reagens. Beim Kochen mit Acetaldehyd, Aceton, Essigester, Benzaldehyd und Benzophenon entstehen glänzend gefärbte Ndd., die bei Einw. von Eiswasser den Aldehyd, Keton oder Ester wieder abspalten.

Mit Phenylmagnesiumbromid gibt α -Phenylcinnamonitril zwei Prodd., ein ungesättigtes Keton und ein gesättigtes Nitril:





Dieses Resultat steht mit der THIELESchen Theorie der Partialvalenzen nicht im Einklang.

Experimentelles. I. α -Phenylcinnamonitril u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Wird festes Nitril in kleinen Mengen einer sd. äth. Lsg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ zugesetzt, bis die Lsg. schwach, aber bleibend gefärbt ist, und die Lsg. mit eishaltiger HCl behandelt, so erhält man α, β -Diphenylvaleronitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$, in zwei stereoisomeren Modifikationen. Die eine Modifikation ist fest (kleine Kristalle, aus A., F. 115°, ll. in Aceton und sd. A., wl. in k. A. und Ä., $K_{p_{20}}$, 235—240°), die andere stellt ein farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl ($K_{p_{20}}$, 210—212°) dar. Bei 4-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 180° werden beide Substanzen zu einem Gemisch stereoisomerer α, β -Diphenylvaleriansäuren, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, verseift, die durch wiederholte Kristallisation aus Lg. getrennt werden können. Die höher schmelzende S., F. 178°, ist wl. in Ä. und swl. in Lg., die niedriger schmelzende (Kristallkrusten, F. 152—153°) ist ll. in A. und Ä. u. etwas leichter l. in Lg., als die andere Modifikation. Bei 24-stünd. Erhitzen auf 180° geht jede der beiden Modifikationen in ein Gemisch beider SS. über. — Wird die äth. Lsg. des Mg-Derivates aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ u. α -Phenylcinnaminonitril mit etwas mehr als der ber. Menge $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ einige Stunden lang gekocht, und die erhaltene Lsg. mit Eiswasser zers., so kann in der üblichen Weise α -Äthyl- α, β -diphenylvaleronitril, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$, isoliert werden. Große tafelförmige Platten (aus A. oder Lg.), F. 105°, ll. in Aceton, A., Ä., Chlf., l. in Lg. E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 194. 262) und VICTOR MEYER (LIEBIGS Ann. 250. 157) haben bei ähnlich konstituierten Substanzen eine schwere Verseifbarkeit beobachtet. Die vorliegende Verb. konnte überhaupt nicht, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, verseift werden. Die Struktur der Verb. wurde schliesslich durch Reduktion mit Na in sd. Amylalkohol sichergestellt. Dabei wird HCN abgespalten und 3,4-Diphenylhexan, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$, gebildet; F. 92°, $K_{p_{20}}$, 175°; ll. in organ. Lösungsmitteln. Das analog wie die Äthylverb. dargestellte Methyl-diphenylvaleronitril, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ (Prismen, F. 99°; ll. in A. u. Ä.) konnte gleichfalls nicht verseift werden. Mit Benzylbromid reagiert das Mg-Derivat etwas langsamer, als mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, doch konnte Benzyl-diphenylvaleronitril, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$, gleichfalls in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. Nadeln (aus Bzl. + $1\text{C}_6\text{H}_6$), F. 140°, ll. in Bzl., Aceton, sd. A., wl. in k. A. und Lg. V. MEYER und dessen Mitarbeitern gelang es nicht, in Benzylcyanid, bei dem 1H durch CH_3 , C_2H_5 oder $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ersetzt war, die Benzylgruppe einzuführen. — Alle diese Alkylderivate enthalten zwei ungleiche asymmetrische C-Atome und könnten deshalb in zwei inaktiven Modifikationen existieren. Doch wurde in jedem Falle nur eine Substanz erhalten. Daraus folgt, dass bei der Vereinigung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und Phenylcinnamonitril nur ein Mg-Derivat gebildet wird, u. dass die beiden stereoisomeren Diphenylvaleronitrile erst bei der Zers. des Mg-Derivates mit W. entstehen. Es gelang nicht, die Versuchsbedingungen bei der Zers. so zu modifizieren, dass nur eine der beiden Verb. entsteht.

Wird die äth. Lsg. des Mg-Derivates mit der äquimol. Menge $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ eine Stunde lang gekocht und die Lsg. in Eiswasser gegossen, so wird, gleichfalls nur in einer Modifikation Benzoyl-diphenylvaleronitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}:\text{NOC}_6\text{H}_5$, gebildet. Große Nadeln (aus A.), F. 137°, ll. in Chlf., Aceton, sd. A., wl. in k. A., Ä., swl. in Lg. Reduziert KMnO_4 -Lsg. nicht und ist gegen Brom indifferent. Durch SS. und Basen wird es sehr leicht verseift, wobei nur Diphenylvaleronitril und Benzoesäure gebildet werden. Das

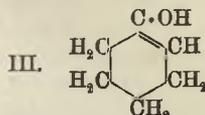
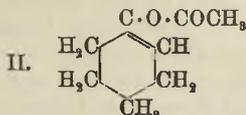
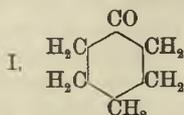
Verhalten bei der Verseifung und der niedrige F. läßt dem Vf. die erstere Formel als die wahrscheinlichere erscheinen. — Sowohl die feste, wie die ölige Modifikation des Diphenylvaleronitrils reagiert leicht mit Methylmagnesiumjodid. In beiden Fällen wird *3,4-Diphenylhexanon-2*, $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COCH_3$, in zwei stereoisomeren Modifikationen erhalten. Die eine scheidet sich in fester Form aus, wenn das Reaktionsprod. in eishaltige HCl gegossen wird (gedrungene Nadeln, aus A., F. 116°, ll. in Ä., Aceton, l. in k. A., wl. in Lg.), die andere erstarrt im Kühler, wenn der ölige Rückstand der äth. Lsg. des Zersetzungsprod. unter vermindertem Druck destilliert wird. F. 56° (aus Lg.). — Ganz analog wird bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die beiden Modifikationen des Diphenylvaleronitrils *Diphenylvalerophenon*, $C_2H_5CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, in zwei Modifikationen gebildet. Das hochschmelzende Keton bildet Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 170°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in A., Ä. Die andere Modifikation kristallisiert in Platten (aus Lg. + Ä.), F. 92°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Diese und analoge bei früheren Unters. erhaltene Resultate lassen es wahrscheinlich erscheinen, daßs bei der GRIGNARDSchen Rk. immer alle möglichen racemischen Modifikationen gebildet werden.

Das bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α -Phenylcinnamonitril entstehende Gemisch von *Benzaldehyd* u. *Triphenylpropionitril* kann nur schwierig getrennt werden. Am besten gelingt dies, wenn das Reaktionsprod. mit dem 2–3-fachen Volumen Ä. verd. und in eishaltige HCl gegossen wird, die sich in einem Schütteltrichter befindet. Das Mg-Derivat des Nitrils wird sofort zers., und die Hauptmenge des Nitrils geht in den Ä. über, während das das ungesättigte Keton liefernde Mg-Derivat in Form einer dicken Paste am Eis u. an den Wänden des Trichters haften bleibt. Wird nun die äth. Lsg. schnell abgezogen, so wird eine ziemlich gute Trennung bewirkt. Die Paste löst sich langsam beim Schütteln mit Ä. und verd. HCl. Aus der äth. Lsg. wurde die hoch schmelzende Modifikation des Benzaldehyds erhalten, die durch Analyse und durch Vergleich mit einer aus Benzil dargestellten Probe identifiziert wurde. — *Triphenylpropionitril*, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CN$, kristallisiert in Platten, F. 102°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Bei 4-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 160° geht es in *Triphenylpropionamid*, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CONH_2$, über. Nadeln (aus verd. A.), F. 213°, ll. in A., l. in Ä., swl. in sd. W. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 200° wird es zur *Triphenylpropionsäure* verseift. — Wird die Lsg. der Mg-Derivate aus C_6H_5MgBr u. Phenylcinnamonitril mit C_2H_5J 2 Stdn. lang gekocht und das Gemisch in der oben beschriebenen Weise getrennt, so wird neben Benzaldehyd *Äthyltriphenylpropionitril*, $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)(C_2H_5)CN$, erhalten. Nadeln (aus A. + Lg.), F. 134°, ll. in A., Ä., wl. in Lg. Wird beim Erhitzen mit konz. HCl auf 200° nicht verändert.

III. Verss. mit Cinnamonitril und β -Phenylcinnamonitril. Cinnamonitril reagiert leicht mit CH_3MgJ und mit C_6H_5MgBr . Dabei wird Benzalacetone, bezw. Benzalacetophenon in geringer Ausbeute gebildet. Aus β -Phenylcinnamonitril u. C_6H_5MgBr wurde analog als einziges Prod. β -Phenylbenzalacetophenon erhalten. (Amer. Chem. J. 35. 386–404. Mai. [Jan.] Bryn Mawr College. Chem. Lab.)
ALEXANDER.

C. Mannich, *Über Tautomerie des Cyklohexanons*. Im Gegensatz zu dem bei Di- u. Triketonen längst Bekannten fehlte es bisher an dem Nachweis, daßs cyclische Monoketone tautomer reagieren können (vgl. hierzu auch SEMMLER u. MAC KENZIE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1158; C. 1906. I. 1428). — Vf. zeigt nun, daßs *Cyklohexanon* (I.) beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat II. übergeht, in diesem Fall also als Δ^1 -*Tetrahydrophenol* (III.) fungiert. — Das käufliche *Cyklohexanon* enthält etwa 30% *Cyklohexanol*, $C_6H_{11}\cdot OH$; es wurde deshalb durch Schütteln mit $NaHSO_3$ in die Disulfiterb. umgewandelt u. aus dieser durch Zers. mit NaOH regene-

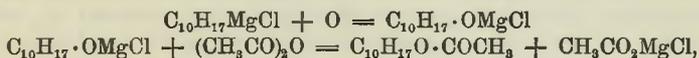
riert. — 10 g des nunmehr konstant bei 153° destillierenden Ketons wurden mit 30 g Acetanhydrid + 6 g Na-Acetat 50 Stdn. gekocht; das braune, mit W., KOH und



2⁰/₁₀ig. Soda behandelte Prod. lieferte beim Schütteln mit Disulfid 5 g Doppelverb.; die Hauptmenge des so von unangegriffen gebliebenem Ausgangsmaterial befreiten Prod. ging bis 184° über. Die Ausbeute an reinem *Δ*¹-Tetrahydrophenolacetat betrug 5,5 g. Angenehm fruchtätherartig riechendes Öl; Kp. 180—182°; liefert bei 1/2-stdg. Kochen mit alkoh. KOH glatt das Cyclohexanon zurück; wird in schwach alkal. Lsg. von KMO₄ zu *Adipinsäure*, HOOC·[CH₂]₄·COOH, oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1594—95. 12/5. [11/4.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) STELZNER.

J. Houben, *Über die Darstellung von Borneol und Bornylacetat aus Pinenchlorhydrat*. Der Vf. hat (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3801; C. 1906. I. 32) bereits angegeben, daß sich aus der Mg-Verb. des Pinenchlorhydrats durch Luft-sauerstoff ein Borneolat bilde, aus dem durch SS. erhebliche Mengen Borneol zu gewinnen seien. Da sich auch A. HESSES Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1127; C. 1906. I. 1423) auf diesem Gebiet bewegen, so veröffentlicht der Vf. folgende Darstellungsweise von Borneol aus Pinenchlorhydrat.

Man löst 10,4 g festes Pinenchlorhydrat in 4 ccm absolut. Ä., fügt 1,4 g Magnesiumband und 0,5 ccm Methyljodid zu, läßt gut verschlossen unter Kühlung mit W. stehen, bis die Hauptmenge des Metalls aufgezehrt ist (ca. 24 Stdn.), gibt die Emulsion in einen ca. 600 ccm fassenden Rundkolben, in welchem sich 100 g Chlorhydrat, 12,6 g Magnesiumband und 75 ccm Ä. befinden; nach 3—4tägigem Stehen in kaltem W. unter gutem Verschluss und öfterem Schütteln gibt man 150 ccm Ä. zu, leitet dann trockene Luft oder besser O zu, erhitzt so lange am Rückfluskühler auf dem Wasserbad, bis keine Absorption von O mehr zu erwarten ist, und zers. nach dem Erkalten mit Eis und H₂SO₄. Aus den getrockneten äth. Schichten wird Borneol durch Fraktionierung von mitentstehendem Hydrodikampfen u. Kampfan, durch Kristallisation aus Lg. von unverändertem Pinenchlorhydrat getrennt; glänzende Tafeln (aus Lg.). — *Bornylacetat*, C₁₀H₁₇O·COCH₃; man zers. die durch Einw. von O auf Hydriphenmagnesiumchlorid erhaltene Emulsion mit Essigsäureanhydrid (vgl. DRP. 162863).



Kp_{11,5}. 100—102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1700—2. 12/5. [19/3.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

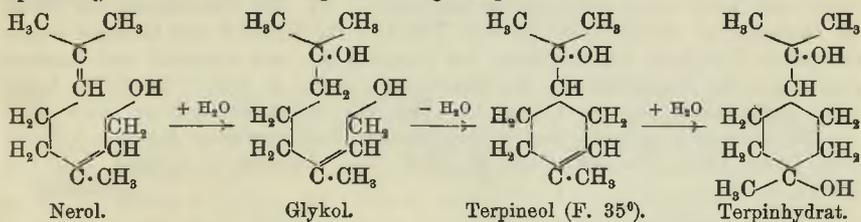
J. Houben, *Über ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen*. (I. Mitteilung; vgl. D.R.P. 162863; C. 1905. II. 1060.) Vf. bespricht zunächst die bekannten Schwierigkeiten, denen die gebräuchlichen Esterifizierungsmethoden bei ihrer Übertragung auf Phenole und empfindliche Alkohole, namentlich ungesättigte und tertiäre, begegnen, und zeigt, daß hier auch die Anwendung von Alkoholaten an Stelle von freien Alkoholen keine Abhilfe schafft, weil in diesen Fällen meist stark gefärbte Prodd. resultieren. Er ist deshalb zu den *Halogenmagnesiumalkoholaten*, R·O·MgHlg., übergegangen, die sich schon in der Kälte bilden und sich mit Säureanhydriden oder -chloriden leicht umsetzen. Doch auch hierbei waren noch

zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden: Die Anwendung der *Säurechloride* verbietet sich bei ungesättigten Alkoholen, die rasch HHlg addieren, und bei leicht veränderlichen Terpenalkoholen, wie Linalool, Terpeneol etc. liefsen sich die Jod- u. Brommagnesiumalkoholate nicht in gewünschter Weise mit *Säureanhydriden* umsetzen. Dagegen erwiesen sich die Alkylmagnesiumbromide u. -jodide bei gesättigten primären Alkoholen der Fettreihe, z. B. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol*, verwendbar. Durchweg gut brauchbar, auch bei Phenolen u. Terpenderivaten, ferner bei wl., mehrwertigen Alkoholen, sind dagegen die *Chlormagnesiumalkoholate*. Vf. gibt zahlreiche Beispiele, wie man in diesen Fällen zu arbeiten hat; aufangs bediente er sich bei seinen Verss., um Störungen durch die Ggw. von Brom oder Jod zu vermeiden, des Benzylmagnesiumchlorids; die Ester (Acetate) erwiesen sich dann aber gewöhnlich etwas chlorhaltig. Er verfuhr deshalb später so, dafs er Mg mit Äthylbromid, bezw. -chlorid, oder Methylchlorid in Ä. reagieren liefs, wobei er die Umsetzung durch Zufügen kleiner Mengen von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ in Gang brachte. In Fällen, wo die Anwesenheit auch nur kleiner Mengen der Benzylderivate im Prod. nachteilig wirkte, gebrauchte er als Anregungsmittel bereits fertige $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ - oder $\text{CH}_3\cdot\text{MgCl}$ -Lsgg., die ihrerseits unter Zuhilfenahme ständig verkleinerter Mengen Benzylmagnesiumchlorid in mehrfach wiederholten Operationen gewonnen waren. — Die Brauchbarkeit des $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ wurde für die Zwecke des Vfs. auch dadurch eingeschränkt, dafs in diesem Fall die sonst so bequeme Zers. der Halogenmagnesiumalkoholate durch trocknen Salmiak (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3019; C. 1905. II. 1243) nicht anwendbar war, weil die Kontrolle über das Fortschreiten der Rk., die bei aliphatischen Mg-Derivaten in der Entw. von Methan oder Äthan gegeben ist, hier fortfällt.

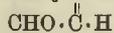
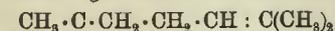
Von Verb., die Vf. zum ersten Male dargestellt, bezw. in reiner Form erhalten hat, sind die folgenden zu erwähnen: *Terpinylacetat*. Kp_{15} . 115—118°; unterscheidet sich vom Terpeneol leicht durch seine wasserähnliche Beweglichkeit und seinen lilienartigen Geruch. — *Linalylpropionat*, aus Linalool, Äthylmagnesiumchlorid und Propionsäureanhydrid; nach Maiglöckchen riechende Fl., Kp_{12} . 108—111°. — *Terpinylpropionat*. Angenehm riechendes Öl; Kp_{15} . 119—121°. — Als Beispiel für die Brauchbarkeit seines Verf. bei Phenolen beschreibt Vf. die *Darst. von Thymylacetat* aus Thymol, Methyl- oder Äthylmagnesiumchlorid und Acetanhydrid; der in annähernd quantitativer Menge erhaltene Ester sd. bei 242—243°. — Die Umwandlung des *cis-Terpins* in *Terpindiacetat* gelang mit $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgCl}$; schwach und keineswegs angenehm riechende Fl.; Kp_{10} . 140—141°. Der Ester dieses zweiwertigen A. wurde ebenfalls in nahezu theoretischer Menge gewonnen, was um so bemerkenswerter ist, als sonst die Alkylmagnesiumsalze kräftig wasserentziehend wirken, und deshalb die gleichzeitige Entstehung gröfserer Quantitäten Terpinylacetat zu befürchten stand. — Bei der bekannten Umwandlung von Terpin in Terpeneol scheint es sich mithin um eine spezifische Wrkg. der verd. Mineralsäuren zu handeln. — Das von OPPENHEIM beschriebene, aus Terpin und Essigsäureanhydrid bei 140° erhaltene Terpindiacetat kann nicht rein gewesen sein, denn der Kp. ist zu hoch angegeben, und auferdem soll das Präparat nach Orangen und Essigsäure riechen, was darauf hindeutet, dafs bereits ein teilweiser Zerfall in *Dipenten*, *Terpinylacetat* und *Essigsäure* eingetreten war — Prodd., die auch Vf. beobachtete, als er den einheitlichen Ester unter gewöhnlichem Druck destillierte. Das so gewonnene Terpinylacetat zeigte einen etwas anderen Kp. u. Geruch als das direkt aus dem Handelsterpeneol dargestellte Acetat; vielleicht ist es ein Isomeres oder aber im Gegensatz zu letzterem eine einheitliche Verb. Die Verseifung gab allerdings wieder ein ähnliches, fl. Terpeneolgemisch, wie es im Handel vorkommt. Verss. einer nur halbseitigen Verseifung schlugen fehl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1736—53. 12/5. [30/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

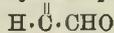
O. Zeitschel, *Über das Nerol und seine Darstellung aus Linalool*. Bei der Einw. von Acetanhydrid auf *Licareol*, das Linalool aus dem äth. Öl des Holzes von *Licari canali*, hatte BARBIER 1893 ein Acetat erhalten, dessen Verseifung zu einem vom Linalool verschiedenen und deshalb als *Licarhodol* von diesem unterschiedenen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ geführt hatte. Durch Arbeiten von BOUCHARDAT, BERTRAM und GILDEMEISTER, sowie STEPHAN ist jedoch festgestellt worden, daß das „*Licarhodol*“ nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von *Linalool*, *Geraniol* u. *d-Terpineol* ist. — Da nun das *Nerol*, ein primärer, aliphatischer Alkohol von rosenartigem Geruch, ebenfalls die Formel $C_{10}H_{18}O$ hat und im Orangenblütenöl (HESSE, ZEITSCHSEL, J. f. pr. Chem. [2] 66. 502; C. 1903. I. 516) und Petitgrainöl (v. SODEN, ZEITSCHSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 265; C. 1903. I. 585) sich neben den gleichen 3 Alkoholen findet, so schloß Vf., daß auch zwischen dem Linalool und dem Nerol genetische Beziehungen bestehen müßten. Und in der Tat ergab dann die Einw. des Essigsäureanhydrids, sowie anderer saurer Agenzien auf Linalool, daß hierbei nicht nur Geraniol und Terpeneol, sondern auch Nerol durch Isomerisation gebildet wird (über die Identität dieses künstlichen Nerols mit dem natürlichen vergl. das folgende Ref.). Die konstitutiven Unterschiede zwischen Geraniol und Nerol konnten nun entweder durch verschiedene Lage der Doppelbindungen, wie dies von SEMMLER, sowie von v. SODEN und TREFF angenommen wird, oder durch verschiedene räumliche Lagerung der Substituenten an der dem endständigen Hydroxyl zunächst liegenden Doppelbindung bedingt sein. Vf. entscheidet sich für die letztere Eventualität: Da es gelingt, das Citral zu Nerol zu reduzieren u. andererseits das Nerol zu Citral zu oxydieren, müssen diese im Verhältnis Aldehyd : Alkohol zueinander stehen. Das Citral existiert aber, wie bekannt, in 2 raumisomeren Formen a u. b, und es war deshalb zu entscheiden, welche von diesen dem Nerol entspricht; die übrigbleibende Formel mußte dann dem Geraniol eigen sein, das ebenfalls unter den Reduktionsprodd. des Citrals auftritt. Eine Entscheidung trifft Vf. auf Grund des Verhaltens von Geraniol, Linalool u. Nerol beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 ; die Geschwindigkeiten, mit welchen die 3 Alkohole hierbei in *Terpineol* und *Terpinhydrat* übergehen, verhalten sich wie 1 : 5 : 9. Diese Rk. erfolgt demnach beim Nerol überraschend leicht, beim Geraniol nur träge; die Konfiguration des ersteren Alkohols muß deshalb eine im Sinne der BAEYERSCHEN Spannungstheorie für den Ringschluß begünstigte sein:



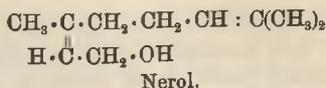
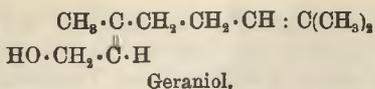
Die intermediäre Entstehung eines Glykols erscheint hierbei notwendig, da das Terpinolen, welches sich bei direkter H_2O -Abspaltung aus dem Nerol bilden sollte, unter den Versuchsbedingungen nicht in Terpineol oder Terpinhydrat übergeht. Dagegen vollzieht sich, wie Vf. feststellte, die Umwandlung des fl. wie auch des festen Terpineols in Terpinhydrat beim Schütteln mit verd. Mineralsäuren außerordentlich glatt. Hiernach erscheinen zur Zeit die folgenden sterischen Formeln am besten begründet:



Citral a = Gerianal.



Citral b = Neral.



Das Nerol ist demnach ein Stereoisomeres des Geraniols, Citral b ist mit dem Neral, Citral a mit dem Geranial identisch. — Hierbei muß jedoch daran erinnert werden, daß nach Beobachtungen von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsber., Oktober 1905. 42; C. 1905. II. 1340) im Lemongrassöl sehr kleine Mengen eines Aldehyds vorkommen, der vielleicht das schon wiederholt vermutete, „dritte isomere Citral“ darstellt. — Mit dem *Neral* müßte das (zweite) „isomere Citral“ identisch sein, dessen Gewinnung im DRP. 118 351 (C. 1901. I. 651) beschrieben ist. — Für die Richtigkeit der oben gegebenen Formeln spricht andererseits der Umstand, daß die Menge des Nerols, das hiernach als die labilere, zu Ringschlüssen geneigtere Form erscheint, tatsächlich bei allen natürlichen Vorkommen, sowie auch bei den synthetischen Darstellungen hinter der des stabileren Geraniols ganz erheblich zurückbleibt.

Experimenteller Teil. I. Bezüglich der *Umwandlung von Linalool und dessen Estern in Nerol durch saure Agenzien* (Essigsäureanhydrid, Ameisensäure, Eg. + H₂SO₄ u. verd. Mineralsäuren) ergänzt Vf. die Angaben der DRPP. 165 894 bis 165 896 (C. 1906. I. 423—24) von HEINE & Co. durch ausführliche Mitteilungen über die Rk.-Bedingungen, die Isolierung der Prodd. u. die erzielten Ausbeuten. — II. Für die *Reduktion des Citrals zu Geraniol u. Nerol* diente ein aus Lemongrassöl mit Hilfe der labilen Dihydrodisulfonsäure nach TIEMANN isolierter Aldehyd; als 50 g desselben in 700 g absol. A. gel. und innerhalb zweier Tage langsam 800 g gepulvertes, 5%ig. Na-Amalgam eingetragen wurden, wobei man durch Zutropfen von Essigsäure die Fl. stets sauer erhielt, ergaben sich 12% reines Geraniol, etwa 7% Nerol und einige % *Citronellol*. — III. Die *Oxydation des Nerols zu Citral* wurde mit Chromsäuremischung ausgeführt; zur Isolierung der Aldehyde aus dem so gewonnenen Gemenge diente wiederum die labile Dihydrodisulfonsäure, wobei ein Mitreagieren event. gleichzeitig entstandenen Methylheptenos nicht zu befürchten war; ein Parallelvers. mit reinem Geraniol zeigte, daß der Prozeß in beiden Fällen ganz gleichartig verlief, und lieferte Citrale, die sich weder im Geruch, noch in anderen Eigenschaften voneinander unterschieden; das Mengenverhältnis zwischen Citral und Neral wurde jedoch nicht bestimmt. — IV. Die *Überführung des Nerols in Terpinhydrat* wurde nach der von TIEMANN für Linalool und Geraniol ausgearbeiteten Vorschrift durchgeführt; bei Parallelverss. mit Geraniol und Linalool ergab sich das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten zu 1(G) : 5(L) : 8(N), bezw. unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das angewendete Nerol noch etwa 25—30% Geraniol enthielt, die im theoretischen Teil verwertete Relation 1 : 5 : 9. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1780—92. 12/5. [2/5.] Dresden. — Leipzig. Lab. von HEINE & Co.)

STELZNER.

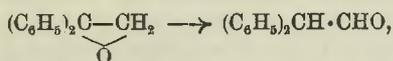
H. v. Soden und W. Treff, *Über die Identität des künstlichen und natürlichen Nerols*. Bei ihrer Beweisführung, daß das von ZEITSCHEL (vgl. das voranstehende Ref.) aus Linalool durch Umlagerung gewonnene Nerol mit dem in einigen äth. Ölen vorkommenden Naturprod. identisch ist, konnten sich Vf. auf den Nachweis beschränken, daß sich das künstliche, noch geraniolhaltige Nerol in derselben Weise wie das natürliche reinigen läßt, und daß die Eigenschaften der so erhaltenen Präparate die gleichen sind. — Ein durch Umlagerung von Linalool mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat dargestelltes Rohnerol wurde mit CaCl₂ möglichst geraniolfrei gemacht und dann nach der von den Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 906; C. 1906. I. 1252) gegebenen Vorschrift mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin

behandelt. Das Diphenylurethangemisch wurde dann mit Pae. zerlegt, das Nerolurethan verseift, der freie Alkohol über den sauren Phtalsäureester gereinigt und schliesslich mehrfach im Vakuum fraktioniert. Das so erhaltene, im Geruch von natürlichem Nerol nicht zu unterscheidende Präparat war optisch-inaktiv; D_{15}^{20} 0,8812; Kp_{745} 224—225°, Kp_{95} 124—125°; F. des Diphenylurethans 52—53°, des Tetrabromids 118—119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1792—93. 12/5. [2/5.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.) STELZNER.

Alexander Mc Kenzie u. **Henry Wren**, *Studien über asymmetrische Synthese. V. Asymmetrische Synthesen aus Brenztraubensäure-l-bornylester*. Die Vff. haben die Reduktion des Brenztraubensäure-l-bornylesters durch Aluminiumamalgam studiert und finden, daß auf diese Weise die Synthese der *l*-Milchsäure gelingt. Ausserdem wurde die Einw. von Magnesiumäthyljodid, Magnesiumisobutyljodid, Magnesiumphenylbromid u. Magnesium- α -naphthylbromid auf denselben Ester untersucht. Die Resultate werden mit den früher (J. Chem. Soc. London **89**. 365; C. **1906**. I. 1613) erhaltenen verglichen und so der Einfluss festgestellt, den erstens die aktive Menthyl- oder Bornylgruppe u. zweitens die verschiedenen Alkyl- oder Arylhaloide auf den Betrag der *asymmetrischen* Synthese in Bezug auf die resultierenden substituierten Glykolsäuren ausüben.

Brenztraubensäure-l-bornylester, $CH_3 \cdot CO \cdot COOC_{10}H_{17}$. Durch Einleiten von HCl bei 100° in ein Gemisch von Brenztraubensäure u. l-Borneol. Farbloses Öl. Kp_{13} 143—144°. $D_{16,9}^{19,9}$ 1,0467. $[\alpha]_D^{19,9} = -52,4^\circ$. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 107. 12/4.; J. Chem. Soc. London **89**. 688—96. April. Birmingham. Univ.) POSNER.

August Klages und **Johannes Kessler**, *Über asymmetrisches Diphenyläthylenoxyd*. Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1969; C. **1905**. II. 130) gezeigt, daß Methylphenyläthylenoxyd leicht in Hydratropaaldehyd umzulagern ist; inzwischen haben FOURNEAU und TIFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1458. 1595; **141**. 662; C. **1905**. II. 235. 237. 1628) nachgewiesen, daß die Isomerisation der Äthylenoxyde durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird, und daß auch alkylierte Äthylenoxyde in Aldehyde übergehen, wenn man sie bei Ggw. metallischer Katalysatoren auf höhere Temperaturen erhitzt. — Vf. haben nunmehr das asymm. Diphenyläthylenoxyd dargestellt und es in den Diphenylacetaldehyd umgelagert:

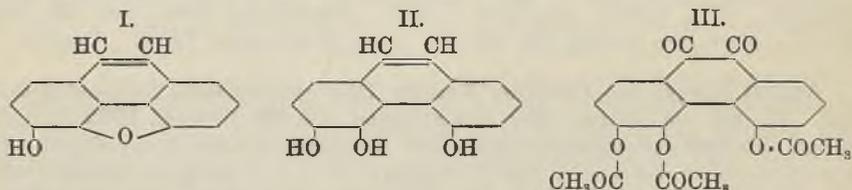


über welchen inzwischen auch von BÉHAL und SOMMELET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 307; C. **1904**. I. 1133) eine Mitteilung erschienen ist. — Das *asymm. Diphenylchlorhydrin*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$, bildet sich leicht bei der Einw. von 3 Mol. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Chloressigester; Kristalle aus Lg., F. 66°; ll. in Ä., A., mäsig l. in Lg.; die Dämpfe reizen die Augenschleimhäute sehr stark. — Reagiert mit alkoh. Diäthylaminslg. bei 100° unter B. von *Diäthylaminomethyl-diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, wobei die Ausbeute jedoch gering ist, da sich gleichzeitig grössere Mengen einer N-freien, bei 154—155° schm. Substanz bilden. Das im Vakuum fraktionierte Carbinol erstarrt zu in A. und Ä. ll. Blättern vom F. 49°. — Das Pikrat, $C_{18}H_{23}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, schm. bei 140°. — Durch kurzes Erwärmen mit Natriumäthylatslg. geht die Chlorverb. in *1,1-Diphenyläthylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O$, über; Kristalle aus A., F. 56°; ll. in A., Bzl., Aceton; ist mit Wasserdämpfen flüchtig; riecht stechend; färbt sich an der Luft gelblich und verharzt langsam. — Durch Dest. im Vakuum, ferner durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit konz. Dilsulfätslg. geht das Oxyd in *Diphenylacetaldehyd*, $C_{14}H_{12}O$ über; in letzterem Fall

erstarrt die abgekühlte Fl. nach Zugabe von Ä. zur kristallinischen Disulfitverb. des Aldehyds, aus welcher man diesen selbst durch Kochen mit sehr verdünnter Pottaschelsg., besser jedoch durch Zerlegen mit verd. H_2SO_4 , gewinnen kann. Schwach riechendes Öl; Kp_9 . 166°; D^{21}_4 = 1,1061; n_D^{21} = 1,5920; Mol.-Refr. 59,96. — *Oxim*, $C_{14}H_{13}NO$. Kristalle aus Lg., F. 106°. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{15}ON_3$. Nadeln aus A., F. 160°. — *Diphenylacetaldehyd*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH : N : N : CH \cdot CH(C_6H_5)_2$, wird durch längeres Schütteln des Aldehyds mit einer schwach angesäuerten wss. Hydrazinsulfatlsg. bereitet; Kriställchen aus A., F. 165°; wl. in A., Ä., Lg. — *Benzhydrazon des Diphenylacetaldehyds*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Nadeln, F. 182°; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1753—56. 12/5. [24/4.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

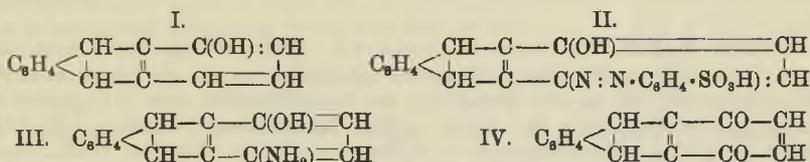
E. Vongerichten u. O. Dittmer, *Überführung von Morphenol in Trioxyphenanthren*. Die Aufspaltung des O-haltigen Ringes im Morphenol (I) war bisher nur bei der Behandlung des Morphenolmethyläthers mit Na + A. gelungen, die zum Methylmorphol (3-Methoxy-4-oxyphenanthren) geführt hatte. — Versuche, die Sauerstoffbrücke im β -Methylmorphimethin auf gleiche Weise zu sprengen, schlugen fehl; dagegen gelang es, durch Verschmelzen des Morphenols mit Atzkali bei ca. 250° das 3,4,5-Trioxyphenanthren (II) zu erhalten. Beim Schütteln der äth. Lsg. des Prod. mit Soda geht nur das 3-wertige Phenol in Lsg., während das unveränderte Ausgangsmaterial im Ä. zurückbleibt. Verb. II. ist in W. weit leichter l.



als Morphenol und kristallisiert daraus in Blättchen, die gegen 120° erweichen und bei 148° schm.; ll. in A., Ä., Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot ohne die für Morphenol so charakteristische Fluoreszenz; färbt sich an der Luft allmählich dunkelgrau und in alk. Fl., ähnlich wie Pyrogallol, rasch intensiv gelbbraun. — Füllt man ein Einschmelzrohr nacheinander mit Trioxyphenanthren (in Methylalkohol gel.), Methyljodid und einer methylalkoh. $NaOCH_3$ -Lsg., so hat sich nach 3-stünd. Erhitzen auf 100° das 3,4,5-Trimethoxyphenanthren gebildet, das man über das Pikrat reinigt. Wetzsteinförmige, oft zu Sternen und Drusen vereinigte Gebilde aus Methylalkohol, die gegen 90° schm. und vom isomeren Methylthebaol ganz verschieden sind. — Pikrat, $C_{17}H_{13}O_3 \cdot C_8H_5O_7N_3$. Gelbbraune Blättchen aus A.; F. 166°. — Die Oxydationsprodd. des Trioxyphenanthrens kristallisieren schwer u. entstehen nur in geringer Menge. Ebenso wenig gelang es, ein kristallisiertes *Acetylderivat* zu erhalten. Das betreffende Prod. blieb harzig oder amorph, lieferte aber bei der Verseifung das Trioxyphenanthren zurück. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. entstand aus ihm ein orangegelbes, acetyliertes Chinon, das aus Eisessig nicht direkt kristallisierte, sich aber zum größeren Teil in $NaHSO_3$ löste. Die Fällung dieser Lösung mit H_2SO_4 lieferte braune, kristallinische Körner, in welchen aber offenbar nicht mehr alle 3 Acetylgruppen des 3,4,5-Triacetoxyphenanthrenchinons (III.) vorhanden sind, denn das so gewonnene Chinon l. sich in alkoh. NaOH mit intensiv violetter Farbe, während das ursprüngliche Chinon hierbei eine karminrote Färbung gab, die aber rasch infolge Abspaltung auch der übrigen Acetylreste in Violett überging. — Da von den Oxyphenanthrenchinonen sich nur das 3-Oxyderivat in Alkalien mit roter Nuance l., so wird wahrscheinlich bei dem

Triacetoxyphenanthrenchinon die in Stellung 3 haftende CH_3CO -Gruppe zuerst abgespalten. — Kattun oder Wolle, die mit Chromoxyd gebeizt sind, werden von dem Trioxyphenanthrenchinon stark rotstichig blau, von Morpholchinon dagegen rein blau angefärbt. — Beim Kondensieren des acetylierten Chinons mit *o*-Phenylendiamin in Eg. bildete sich ein gelbes, kristallinisches *Azin*: Lsg. in konz. H_2SO_4 intensiv blau, nach dem Verdünnen mit W. karmoisinrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1718—22. 12/5. [24/4.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

K. Lagodzinski, *Zur Entdeckung des 1,4-Anthrachinons*. Die Mitteilung von DIENEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 926; C. **1906**. I. 1255) über den gleichen Gegenstand veranlaßt Vf. darauf hinzuweisen, daß er bereits kurz nach der Entdeckung des *1-Anthrols* (I.) durch R. E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 70; C. **1904**. I. 665) sich mit der gleichen Aufgabe beschäftigt und hierüber auch in einer früheren Publikation (LIEBIGS Ann. **342**. 59; C. **1905**. II. 1593) einige Andeutungen gemacht hat. — Vf. stellte fest, daß sich das 1-Anthrol mit Diazoniumsalzen zu blutroten Azofarbstoffen kombinieren läßt. Wird die so erhaltene *1-Anthranol-p-azobenzolsulfosäure*-(4) (II.) in alkal. oder saurer Fl. mit fein verteilten



Metallen oder Salzen derselben reduziert, so entsteht das *4-Aminoanthrol*-(I) (III.), wobei allerdings die gleichzeitige B. größerer Mengen von gelben bis braunen Nebenprod. nicht zu vermeiden ist. — Lsgg. des Chlorhydrats dieser Base färben sich mit FeCl_3 vorübergehend gelbrot und scheiden nach einiger Zeit das *1,4-Anthrachinon* (IV.) als gelben Nd. ab. Gelbbraune Nadeln aus verd. A., die gegen 208° schm. — Das α -Anthrol läßt sich gleich der isomeren β -Verb. nitrosieren u. mit Hilfe dieses *2-Nitrosoderivates* in das *1,2-Anthrachinon* umwandeln; letzteres entsteht auf diesem Wege sogar etwas leichter als aus dem 1-Nitroso-2-anthrol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1717—18. 25/5. [April.] Warschau. Polytechn. Institut.) STELZNER.

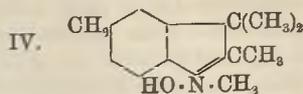
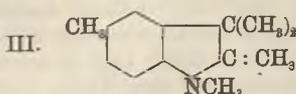
Arthur Koeschegg, *Zur Konstitution der aus dem p-Tolyldiazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase*. (Forts. v. Monatsheften f. Chemie **26**. 931; C. **1905**. II. 1183.) Die Base *B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (I.) ist nunmehr sicher als sekundär erwiesen; sie gibt ein N-Acetylprod., das sich sehr leicht zur Base zurückverseifen läßt, und dann entstehen — nach



PINNER u. FRANZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1539; C. **1905**. I. 1561) ein Charakteristikum einer sekundären Base — bei der Methylierung sowohl das HJ-Salz der tertiären, methylierten Base als auch das HJ-Salz der Ausgangsbasis selbst; die Salze der Base leiten sich vielleicht von der Form II. ab, die aus der methylierten Base III. von der Form IV. — *B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin* (I.); HJ-Salz, braunrote Kristalle, sl. in W. — *Acetylverbindung* $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$; aus der Base, gelöst in Ä., nicht entwässertem Natriumacetat und wenig überschüssigem Acetylchlorid; ll. in Ä. und A., unl. in W.; sehr leicht verseifbar. — *B-3-Methyl-*



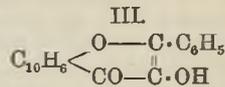
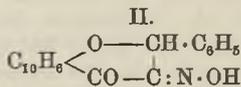
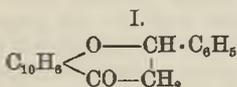
Pr-1-N-methyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin, C₁₃H₁₇N (III.); das Jodid entsteht aus B-3-Methyl-Pr-3-dimethyl-2-methylenindolin, gelöst in Methylalkohol, bei 14-stünd.



Erhitzen mit CH₃J auf dem Wasserbad; man trennt vom HJ-Salz der sekundären Base durch Fällung der alkoh. Lsg. mit viel Ä. und versetzt mit KOH; farbloses Öl, K_P₁₀. 134°, l. in Ä., A. und SS.; färbt sich an der Luft rot; gibt mit FeCl₃ u. HCl ein Doppelsalz. — C₁₃H₁₇N·HJ; gelbliche, seidenartig glänzende Nadelchen, F. 228°. — Pikrat; gelbe, durchsichtige Plättchen (aus Bzl.), F. 122°. (Monatshefte f. Chemie 27. 247—54. 18/4. [15/2.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

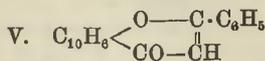
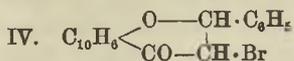
W. Plotnikow, *Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektrisches Leitvermögen in Äthylbromid, Chloroform und Benzol.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1794—1804. 12/5. [20/3.] — C. 1905. I. 184. 1708; 1906. I. 368.) PRAGER.

Gertrud Woker, *Über das α-Naphtoflavonol.* Während sich vom Flavon und Flavonol zahlreiche gelbe Pflanzenfarbstoffe ableiten, scheinen die entsprechenden Naphtalinderivate nur zu den Farbstoffen des Lapachoholzes, dem β-Lapachon u. β-Lapachan, in Beziehung zu stehen. — Das 2-Benzalaceto-1-naphtol, C₆H₅·CH:CH·CO·C₁₀H₇·OH, dessen Dibromid v. KOSTANECKI schon 1898 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 705; C. 98. I. 1189) in Naphtoflavon übergeführt hat, diente auch der Vfn. als Ausgangsmaterial. Kocht man dieses Chalkon 24 Stdn. mit alkoh.-wss. HCl, filtriert von dem roten, harzigen Rückstand ab und behandelt diesen nochmals in gleicher Weise, so erhält man das α-Naphtoflavonon (I.) in befriedigender Ausbeute.



Häufig zu Rosetten gruppierte Nadelchen, bei langsamem Erkalten kompakte Prismen, aus A., F. 126°; färbt sich mit konz. H₂SO₄ orangegelb und bildet eine gelbe oder gelbgrüne Lsg. Die alkoh. Lsg. ist farblos und fluoresziert blauviolett; sind jedoch noch Spuren Chalkon beigemischt, so erscheint die Lsg. gelb bis orange, und die Fluoreszenzfarbe wird durch Komplementärwirkung aufgehoben. — Gibt man zur 40° w. alkoh. Lsg. von I. abwechselnd Amylnitrit und konz. HCl so langsam hinzu, daß die Temperatur der Fl. nicht über 52° steigt, gießt dann in W., extrahiert mit 1/2 0/0 ig. KOH u. fällt mit verd. Essigsäure, so gewinnt man bis 80% des Ausgangsmaterials an α-Isonitrosonaphtoflavonon (II.). Letzteres scheidet sich aus der gelbroten, grün fluoreszierenden alkoh. Lsg. in gelben Blättchen, bei ganz langsamem Kristallisieren in würfelförmigen Prismen, ab; F. 173—174°; in verd. KOH mit orangegelber Farbe II., in NaOH dagegen wl., da das entstehende Na-Salz von dieser Lauge nur schwierig aufgenommen wird: Färbt sich mit konz. H₂SO₄ purpurn; die von den Kristallen ablaufende Lsg. ist ebenso gefärbt, wird aber auf Zusatz von mehr S. gelb; färbt Co-Beize orange, Ni-, Zn-, Cd- u. Pb-Beize kanariengelb, Mn- u. Cr-Beize schmutzig grüngrau, Fe- u. Cu Beize bräunlich, die seltenen Erden blafs gelb an. — Beim Zufügen h. 10% ig. H₂SO₄ zur sd. Eg.-Lsg. des Isonitrosoderivates scheidet sich das Naphtoflavonol (III.) direkt kristallinisch aus. Irisierende Blättchen, bezw. bei langsamem Ausfallen keilförmige Kristalle, aus A.; F. 210°; färbt sich mit konz. H₂SO₄ gelblich, während der Ablauf gelbgrün gefärbt

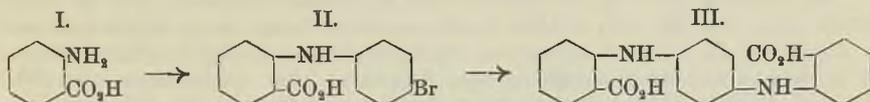
ist u. grün fluoresziert; färbt, da in W. u. A. nur wl., gebeizte Stoffe nur schwach (auf Al-Beize hellgelb) an; das intensiv gelbe Na-Salz ist in W. swl. — *Acetat*, $C_8H_5 \cdot C_{13}H_9O_2(O \cdot COCH_3)$. Dünne Blättchen aus A.; F. 194—195°. — Beim Schütteln von I. mit einer Lsg. von Brom in CS_2 entsteht α -*Bromnaphthoflavonon* (IV.); häufig



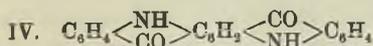
zu blumenkohlähnlichen Gebilden gruppierte Kristalle aus A.; F. 134°; ll. in A. — Fügt man zu der h. alkoh. Lsg. 40%ig. NaOH bis zur Trübung, so scheidet die gelbrot gewordene Fl. reichliche Mengen *Naphthoflavon* (V.) aus; schimmernde Blättchen oder lange Nadeln aus verd. A.; F. 154—156°; die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert intensiv grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1649—53. 12/5. [9/4.] Bern. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Fritz Ullmann u. Rudolf Maag, Über Chinakridon. (Vorläufige Mitteilung. 8. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) Aus Anthranilsäure (I) und p-Dibrombenzol entsteht in Ggw. von Cu-Salzen die *p*-Phenyldianthranilsäure (III.); als Zwischenprod. bildet sich *Bromphenylanthranilsäure* (II). — Die *p*-Phenyldian-



thranilsäure gibt mit H_2SO_4 das Chinakridon (IV.); dieses wird zu dem rotgefärbten Chinhydroakridin reduziert, das blaue Salze bildet und zu einem gelben, dem von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 76) beschriebenen isomeren Chinakridin oxydiert wird. — Man erhitzt 9 g Anthranilsäure, 7,7 g Dibrombenzol, 9 g K_2CO_3 , 0,3 g Cu_2Cl_2 , 0,2 g Naturkupfer und 15 ccm Amylalkohol unter Rückfluß auf 140 bis 150°, verdünnt nach beendigter Umsetzung mit W., filtriert die Lsg. nach dem Verjagen des Amylalkohols von dem besonders bei zu hoher Einwirkungstemperatur erhaltenen *Diphenyl-p-phenyldiamin*, $C_{13}H_{13}N_3$, ab u. fällt in dem Filtrat die SS. mit HCl. Durch Lösen des Gemisches in sd. A. und NH_3 und Fällen mit Eg. in der Siedehitze wird die *p*-Phenyldianthranilsäure (III.) erhalten. Silberglänzende, grünliche Blättchen aus Pyridin, färben sich bei 276° dunkel, schm. bei 286° unter Zers., fast unl. in A., Ä., Aceton, Bzl. und Lg.; wl. in sd. Anilin und Nitrobenzol, ll. in sd. Pyridin mit grüner Farbe; die rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit Salpeter oder $K_2Cr_2O_7$ kirschrot. — Aus dem Filtrate der Phenyldianthranilsäure wird durch Einengen und Fällen mit W. die *p*-Bromphenylanthranilsäure (II.) gewonnen. Gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.-Lsg., F. 182°; ll. in der Wärme in Bzl., A., Ä. u. Eg.; unl. in W. und Lg. Die schwach blaugefärbte Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen gelbgrün und fluoresziert dann blaugrün (Akridonbildung). — Die S. gibt mit Anthranilsäure, K_2CO_3 , Cu_2Cl_2 u. Amylalkohol die Phenyldianthranilsäure. — Beim Erwärmen der Lsg. von 17 g Phenyldianthranilsäure in 340 ccm konz. H_2SO_4



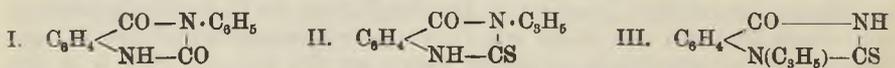
auf 98—100° entsteht das *Chinakridon* (IV.). Gelbe Nadeln aus alkoh. KOH durch W., F. 394°. swl. in sd. Chlf., Bzl. und Toluol, ll. in sd. Anilin, sd. verd. Essigsäure und Eg.; wl. in sd. A., reichlich auf Zusatz von starker Alkalilauge mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. Die gelbgefärbte und blaugrün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 dunkler unter gleichzeitigem Verschwinden der

Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1693—96. 12/5. [21/4.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. Bernthsen, *Über die chemische Natur des Methylenazurs*. Das Methylenazur ist kürzlich von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1403; C. **1906**. I. 1667) als Dimethyl-, bezw. Trimethylthioninchlorid erkannt worden. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit **Lohse u. Villiger** ausgeführten Unters. bestätigen dieses Resultat. — Man erhält Methylenazur leicht in guter Ausbeute, wenn man Methylenblau in verd. wss. Lsg. mit sauren Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumdichromat und H_2SO_4 , in der Wärme behandelt, so lange, bis der Farbstoff in k., verd. wss. Lsg. mit Alkali vollständig gefällt wird.

Gelegentlich der Unters. wurde auch das *Diphenylaminsulfon*, $C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NH \\ SO_2 \end{smallmatrix} > C_6H_5$, durch Erhitzen von Methyl-diphenylaminsulfon mit HJ dargestellt. Nadeln aus Xylol, F. 257—259°, ll. in A., wl. in KW-stoffen. Durch Einw. von Salpetersäure wird das Diphenylaminsulfon nitriert, die durch Reduktion der Nitroverb. entstehende Base liefert aber mit $FeCl_3$ kein dem Thionin oder Methylenazur ähnliches Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1804—9. 12/5. [20/4.]) PRAGER.

Br. Pawlewski, *Über die Synthesen der Ketochinazolinderivate*. Wie Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 130; C. **1905**. I. 459) nachwies, liefern monoalkylierte Harn- u. Thioharnstoffe bei der Kondensation mit Anthranilsäure 3-Alkyl-2,4-diketo-, bezw. -2-thio-4-ketotetrahydrochinazolinderivate; KUNCKELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1213; C. **1905**. I. 1262) bestätigte dieses Resultat und fügte hinzu, dafs auch Diphenylharnstoff mit Anthranilsäure ein Monophenyldiketochinazolin bildet. Diese Beobachtung scheint nun für dialkylierte Harnstoffe ganz allgemein zutreffen, denn beim Erhitzen von *symm. Allylphenylthioharnstoff* mit o-Aminobenzoesäure auf 140° entstand unter Abspaltung von W. und Allylamin das bereits bekannte, bei 304—305° schm. *3-Phenyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (I.). — Das gleiche Prod. ergab sich, als Anthranilsäure mit einem komplizierteren Thioharnstoff, dem *Hydrazindicarbonthiophenylimid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, erhitzt wurde. — Zu isomeren N-Alkylthiochinazolinen gelangte Vf., indem er einerseits seine eigene, andererseits die MAC COYSche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1688; C. **1897**. II. 411) anwandte. Als molare Mengen Anthranilsäure und *Thiosinamin* (N-Allylthioharnstoff) auf 150—160°, schliesslich noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 170—180°, erhitzt wurden, entstand *3-Allyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (II.); rechtwinklige, rhombische oder auch unregelmässige Blättchen vom F. 303—304°. — Geht bei der



Einw. von Hydroperoxyd auf die schwach alkal. Lsg. in *3-Allyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, über; derbe Nadeln aus A.; F. 276—278°. — Von MAC COY, später auch von FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 882; C. **1904**. II. 672) ist gezeigt worden, dafs Anthranilsäure und Phenylsenföl sich zu *3-Phenyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* kondensieren; die Rk. mit Allylsenföl, die bei 135° beginnt u. bei 170—180° zu Ende geführt wird, nimmt aber einen anderen Verlauf: Aus der Aminobenzoesäure allein tritt W. aus, das Senföl spaltet sich teilweise, bezw. lagert sich um, und man erhält *1-Allyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin* (III.); Säulchen aus A.; F. 208—210°. — Wird von H_2O_2 in *1-Allyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, umgewandelt; unregelmässige Blättchen aus A.; F. 187 bis 189°. — Entsprechend früheren Beobachtungen zeigten nur die Diketoderivate Fluoreszenz; im Einklang mit älteren Erfahrungen von BUSCH (J. f. pr. Chem. [2]

52. 121; C. 95. I. 637) wurde durch die Alkylierung der NH-Gruppe in Stellung 1 der F. der Prodd. erheblich erniedrigt. — Mit *o*-Tolylsenföl reagiert die Anthranilsäure wieder n. unter B. von *3-o*-Tolyl-2-thio-4-ketotetrahydrochinazolin, $C_{16}H_{13}ON_2S$; Blättchen aus A.; F. 270—271°. — Wird von H_2O_2 in *3-o*-Tolyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, umgewandelt; Blättchen aus A.; F. 254—255°, während BUSCH 241—242° beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1732—36. 12/5. [27/4.] Lemberg.) STELZNER.

Emil Fischer u. Karl Raske, *Beitrag zur Stereochemie der 2,5-Diketopiperazine*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 340. 180; C. 1905. II. 310.) Bei Abkömmlingen der aliphatischen Aminosäuren ist die Existenz der beiden der Theorie nach möglichen voneinander verschiedenen, inaktiven Formen von Diketopiperazinen, $RCH \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ NH \cdot CO \end{array} \right\rangle CHR$, bisher nicht beobachtet worden. Ihr Nachweis gelingt, wenn man die beiden stereoisomeren α -Aminobutyryl- α -aminobuttersäuren (*A* u. *B*) durch Behandlung der Ester mit alkoh. NH_3 in die Diketopiperazine verwandelt, nicht, wie früher geschehen, durch Schmelzen der Dipeptide selbst. Die beiden Isomeren seien vorläufig durch die Bezeichnung *A* u. *B* unterschieden; beim Schmelzen gehen sie bis zu einem Gleichgewichtszustand ineinander über, das früher beschriebene Anhydrid ist wahrscheinlich ein Gemisch aus beiden Formen. Beim Aufspalten mit verd. wss. Alkali gehen beide Diketopiperazine fast ausschließlich in dasselbe Dipeptid (*A*) über, so dafs man im Stande ist, das Dipeptid *B* über das Anhydrid in Dipeptid *A* überzuführen. Welches von beiden Anhydriden die racemische cis-Form ist, mufs noch unentschieden bleiben. — Von den Diketopiperazinen aus Alanin waren bis jetzt das aktive d-Alanylalanhydrid u. ein inaktives Anhydrid (E. FISCHER, KAUTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2395; C. 1905. II. 543) bekannt, welch' letzteres anscheinend die Racemform ist. Zur Darst. der Mesoform wurde l- α -Brompropionsäure mit aktivem d-Alanin gekuppelt, das Prod. mit NH_3 behandelt u. das bisher unbekannte l-Alanyl-d-alanin mittels des Esters in Anhydrid verwandelt; letzteres ist optisch gänzlich inaktiv u. gibt mit wss. Alkalien völlig inaktive Aufspaltungsprodd.; es bildet eines der wenigen Beispiele, in denen ein optisch-aktives System durch einfache chemische Verwandlung in eine nicht spaltbare inaktive Mesoform mit der gleichen Anzahl von asymmetrischen C-Atomen übergeht. Noch gar nicht dürfte beobachtet sein, dafs optische Aktivität durch Ringschluss vernichtet werden kann. — Von Alanin sind bis jetzt bekannt zwei optisch-aktive Dipeptide, d-Alanyl-d-alanin und l-Alanyl-d-alanin, ferner ein inaktives Prod. (aus dem alten inaktiven Anhydrid durch Aufspaltung entstanden), das, falls es einheitlich ist, nach seinem Verhalten gegen Pankreassaft wahrscheinlich die Racemverb. von d-Alanyl-d-alanin u. l-Alanyl-l-alanin vorstellt; vom Anhydrid des Alanins kennt man nunmehr die reine aktive d-Verb., die reine inaktive trans-Verb. und das alte inaktive Anhydrid, welches aber, wie alle direkt aus racemischen α -Aminosäuren oder deren Estern bei hoher Temperatur erhaltenen Diketopiperazine, möglicherweise nicht homogen ist.

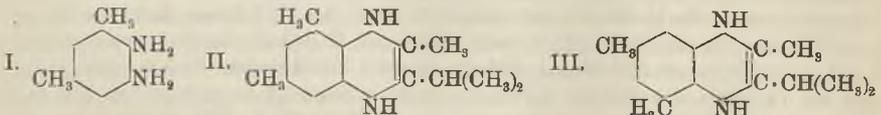
Experimenteller Teil. α -Aminobutyryl- α -aminobuttersäure; Verb. *A*; entsteht aus α -Aminobuttersäureanhydrid *A* oder auch *B* und wss. NaOH bei 37°. — F. 265—268° (272—275° korr.). — Verb. *B*; F. 253—255° (260—262° korr.). — Der Äthylester von *A* (farbloser Sirup) entsteht in Form des HCl-Salzes (farbloser Sirup, ll. in W.) aus der Säure, absol. A. und trockenem HCl-Gas; das Salz wird mittels K_2CO_3 u. NaOH unter Abkühlung zerlegt; er geht bei längerem Stehen oder, wenn man das HCl-Salz des Esters, das man aus 15 g Säure *A* hergestellt hat, im Gemisch mit wenig absol. A. in 400 cem stark gekühltes alkoh. NH_3 einträgt u. noch 100 cem alkoh. NH_3 zugibt, in α -Aminobuttersäureanhydrid, Diäthyl diketopiperazin,

$C_8H_{14}O_2N_2$, Verb. *A*, über; zentimeterlange, schmale, schräg abgeschnittene Tafeln oder rhombenähnliche Blättchen (aus 40 Tln. h. W.), F. 270—271° (277—278° korr.) zu einer schwach bräunlichen Fl., hat schwach bitteren Nachgeschmack; 100 g W. lösen bei 20° 0,32 g, bei 24° 0,33 g. — Verb. *B*. Darst. wie bei *A*, aber aus der α -Aminobutyryl- α -aminobuttersäure *B*; zentimeterlange, dünne, schräg abgeschnittene, schlecht ausgebildete Prismen (aus alkoh. NH_3), büschel- u. sternförmig verwachsene Nadeln (aus W.), F. 259—260° (266—267° korr.) zu einer schwach bräunlichen Fl.; 100 g W. lösen bei 20° 0,91 g bei 24° 1,03 g.

l-Brompropionsäure; bei ihrer Darst. (E. FISCHER u. WARBURG, LIEBIGS Ann. 340. 171; C. 1905. II. 308) entfernt man das nach dem Luftdurchblasen noch verbleibende Br besser mit schwefeliger S. als mittels Hg u. trocknet die äth. Lsg. mit $CaCl_2$ statt mit Na_2SO_4 . — *l*-Brompropionyl-*d*-alanin; beim abwechselnden Eintragen von 14 g *l*-Brompropionylchlorid und 100 ccm gekühlter $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in 7,3 g *d*-Alanin, gelöst in 82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nahe der Gefriertemperatur der Lsg.; kristallinisch aus 4 Tln. W., die nicht ganz reine Verb. hat F. 165° unter Gasentw. und Bräunung, $[\alpha]_D^{20} = -60,4$ bis $-63,6^\circ$; sl. in Methylalkohol, l. in A. u. Aceton, wl. in Essigester und Ä., fast unl. in PAe. — *l*-Alanyl-*d*-alanin, $C_8H_{12}O_3N_2 = NH_2CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)CO_2H$; man löst 7 g *l*-Brompropionyl-*d*-alanin in 35 ccm wss. NH_3 von 25% u. bewahrt 4 Tage bei 25° auf; man erhält eine gelbe, sirupöse, alkohollösliche Modifikation, welche bei mehrmaligem Verreiben und Verdampfen mit absol. A. in die in A. fast unl. farblose Modifikation übergeht; diese verwandelt sich beim Reinigen mittels h. W. und absol. A. zum Teil in die alkohollösliche Form zurück. — Die feste Form bildet schmale, lanzettförmig zugespitzte, fast geschmacklose Blättchen, F. 262—263° (269—270° korr.) unter geringer Gasentw. zu einer schwach gelben Fl. (unter B. eines Anhydrids?); $[\alpha]_D^{20} = -68,22$ bis $-68,5 \pm 0,4$; sl. in W.; swl. in A., fast unl. in Ä. u. PAe., die wss. Lsg. reagiert schwach sauer, die alkal. Lsg. färbt sich mit Cu-Salz rein blau. — Cu-Salz; kristallinische oder hellblaue, amorphe Masse (aus h. A. + Ä.), sl. in W., l. in h. A. — *trans*-Alaninanhydrid, $C_8H_{10}O_2N_2$ (s. nebenstehend); man führt *l*-Alanyl-*d*-alanin mittels absol. A. und HCl-Gas in das HCl-Salz des Äthylesters über und läßt dieses mit bis zur Lsg. des entstehenden Nd. nötigen Mengen von kaltem, ammoniakal. NH_3 20 Stunden stehen; grobe, sechsseitige, rhombisch holoedrische Tafeln mit Zuschärfungen der Kanten durch Domen und Pyramiden (nach F. v. WOLFF) aus h. W.; F. 270—271° (277—278° korr.) zu einer gelblichen Fl., zwl. in k. W., l. in 10 Tln. h. W., wl. in A., optisch-inaktiv, gibt mit wss. NaOH optisch-inaktives Alanylalanin. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 371—83. 19/4. [5/4.*])

BLOCH.

John B. Ekeley, Über ein zweites α, δ -Dihydrochinoxalin. Durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Aceton oder Mesityloxyd mittels HCl-Gas haben EKELEY und WELLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2259; C. 1905. II. 496) das erste α, δ -Dihydrochinoxalin gewonnen; bei Vers., diese Methode auf andere aromatische *o*-Diamine auszudehnen, gaben *o*-Toluyldiamin und *p*-Äthoxy-*o*-phenylendiamin dem Vf. negative Resultate, dagegen liefs sich im 1,2,3,5-*o*-Xylyldiamin (I.) eine Base



auffinden, welche unter den schon bekannten Bedingungen analog reagierte. Die

erhaltene Verb. $C_{14}H_{30}N_2$, für welche noch die Wahl zwischen den Formeln II. u. III. bleibt, ist als demgemäÙ 2,6,8(2,5,7)-Trimethyl-3-isopropyl-1,4-dihydrochinoxalin zu bezeichnen. Gelbe Nadeln aus wss. Aceton; F. 82—83°; ll. in SS. und organ. Solvenzien. — Leitet man in die äth. Lsg. der Base trocknes HCl-, bezw. HBr-Gas ein, so fallen zunächst gelbe Monohalogenhydrate aus, die aber bald in die weissen Dihalogenhydrate der Zus. $C_{14}H_{30}N_2 \cdot 2HHlg$ übergehen; Chlf.-Lsgg. der Base werden durch HCl- und HBr-Gas rasch in einen dicken, stärkekleisterähnlichen Brei verwandelt, der kolloidale Lsgg. der schon erwähnten Salze darstellt. Fügt man W. hinzu, so nimmt die kolloidale Lsg. die Form einer Kugel an, und durch die schützende Chlf.-Hülle werden die Kerne mehrere Tage vor der Auflösung bewahrt. — Pikrat, $C_{14}H_{30}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. — Die konz., wss. Lsgg. der Salze sind farblos, werden aber beim Verdünnen infolge von Dissociation gelb; dieser Farbenschlag ist so scharf, daß bei der Titration mit Alkalien ein Zusatz von Indikatoren entbehrlich wird. — Im Unterschied zu der Base aus o-Phenylendiamin wird die Verb. $C_{14}H_{30}N_2$ durch H_2PtCl_6 nicht gefällt, da das Pt-Doppelsalz ebenso wie die anderen, oben erwähnten Salze in W. all. ist. — KNO_3 fällt aus einer essigsäuren Lsg. des Trimethylisopropyldihydrochinoxalins eine Nitroverb. als strohgelben Nd., der bald hellgelb und gummiartig wird. — Aus alkoh. Lsgg. der Base scheidet Kupfersulfat einen hellgrünen, beim Erwärmen schwarz werdenden Nd. aus, während die $HgCl_2$ -Fällung weiß ist, aber allmählich gelb wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1646—49. 12/5. [4/3.] Univ. von Colorado.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

A. D. Hall und C. G. T. Morison, *Über die Funktion der Kieselerde in der Ernährung von Cerealien. I. Teil* (vgl. auch Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 1; C. 1906. I. 153 und Proceedings Chem Soc. 22. 11; C. 1906. I. 1454). Kiesel-erde, obgleich kein wesentlicher Bestandteil der Pflanzennahrung, spielt doch eine Rolle bei der Ernährung der Cerealien, die, wie Gerste, normalerweise beträchtliche Mengen SiO_2 in ihrer Asche enthalten. Der Effekt einer Zufuhr von 1. Silikat äußert sich in der erhöhten und früheren B. von Korn und ist demnach ähnlich der Wrkg. von Phosphorsäure. Kieselerde wirkt, indem sie eine vermehrte Assimilation von Phosphorsäure, auf die die beobachteten Wrkgg. zurückzuführen sind, von seiten der Pflanzen anregt. Es spricht nichts dafür, daß die Kieselsäure innerhalb der Pflanze eine intensivere Nutzbarmachung der Phosphorsäure, die bereits assimiliert wurde, hervorruft, oder sie selbst eine Wanderung der Nahrungsstoffe von dem Halm zu dem Korn fördert. Der Sitz der Wrkg. ist innerhalb der Pflanze und nicht in dem Boden. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 455—75. 18/5. [1/2.*] Lawes Agricultural Trust Committee.) RONA.

Max Müller, *Untersuchungen über die bisher beobachtete eiweißsparende Wirkung des Asparagins bei der Ernährung*. Die Verss. ergeben, daß die Pansenbakterien das Asparagin als N-haltige Nahrung den Eiweißkörper anfangs vorziehen; demnach wirkt Asparagin eiweißschützend und erhaltend. Die Pansenmikroben haben ferner die Fähigkeit, sowohl Asparagin als auch weinsaures Ammonium zur Synthese höherer molekularer N-haltiger Körper zu verarbeiten, die sich gewissen Fällungsmitteln gegenüber wie Pepton und Reineiweiß verhalten. Diese außerhalb des Tierkörpers gemachten Beobachtungen lassen sich zum großen Teil auf die Verdauungsvorgänge der Herbivoren, namentlich der Wiederkäuer übertragen u. stützen die von ZUNTZ aufgestellte Hypothese (PFLÜGERS Arch. 49. 483) der von den ll. Amiden ausgeübten Ablenkung der Mikroorganismen von der Zerstörung des vor-

handenen Eiweißes und zeigen außerdem, daß die von den Bakterien aufgebauten Eiweißkörper nur zum geringen Teile als Körperplasma aufzufassen sind, während der größte Teil wahrscheinlich als Stoffwechselprod. von den Mikroben in den Nährboden ausgeschieden wird. Mittels Pansenmikroben kann man in geeigneter Nährsg. aus Ammoniaksalzen eiweißähnliche Körper gewinnen; diese Eiweißmengen weisen auf eine ganz beträchtliche Eiweißfabrikation hin, die wahrscheinlich die ganze Ernährung mehr oder weniger günstig zu beeinflussen vermag. — Beim Verfüttern dieser von Pansenmikroben aufgebauten Eiweißkörper an eine Hündin wurde eine Nährwrg. gefunden, die derjenigen des im Parallelvers. verfütterten Blutalbumins als mindestens ebenbürtig zur Seite steht, soweit N-Umsatz u. das Lebendgewicht des Tierkörpers allein darüber zu entscheiden vermag. (PFLÜGERS Arch. 112. 245 bis 291. 7/5. Berlin. Zootechn. Inst. der kgl. landw. Hochschule.) RONA.

Arthur Scheunert, *Beiträge zur Kenntnis der Zelluloseverdauung im Blinddarm und des Enzymgehaltes des Caecalsekretes*. Die Verss. ergaben, daß die aus dem alkal. Caecuminhalt des Pferdes, des Schweines und des Kaninchens zu gewinnende Fl. Zellulose in nicht unerheblicher Menge löst. Durch Kochen geht diese Fähigkeit verloren; durch Fäulen mit A. konnte daraus ein Zellulose lösender Nd. nicht gewonnen werden. Die Menge der gel. Zellulose hängt von dem Reichtum an Mikroorganismen, von der Dauer der Einw. u. von der Quantität der zu den Digestionsverss. benutzten Caecalfl., sowie von der Art u. der Herst. der Zellulose ab. Die an Mikroorganismen reiche Caecalfl. löst mehr Zellulose als die an Mikroorganismen arme, aber auch bei völliger Abwesenheit dieser werden noch gewisse Mengen von Zellulose gelöst. Die aus dem sauren Caecalinhalte gewonnene Fl. löst nur sehr wenig Zellulose. — Wasser und 1% Sodalsg. vermögen unter denselben Versuchsbedingungen Zellulose nicht zu lösen, in den in Frage kommenden Nahrungsmitteln ist ein Zellulose lösendes Enzym nicht vorhanden, auch war in den Extrakten u. Sekreten der Caecalschleimhaut u. der Caecaldrüsen ein Zellulose lösendes Enzym nicht zugegen. Die Blinddarmfl. enthält ein proteolytisches, ein amylolytisches, ein Milchsäure- und ein invertierendes, aber kein lipolytisches Ferment. Im Sekret, bezw. Extrakt der Caecalschleimhaut ist dagegen kein proteolytisches Enzym vorhanden, sondern ein schwach wirksames, saccharifizierendes Enzym. Dextrose wird in Milchsäure gespalten. Erepsin und Enterokinase sind darin nicht enthalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 9—26. 19/5. [29/3.] Dresden. Physiol.-chem. Abt. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Arthur Scheunert u. Walther Grimmer, *Zur Kenntnis der in den Nahrungsmitteln enthaltenen Enzyme und ihrer Mitwirkung bei der Verdauung*. Die Unterss. bezweckten die Mitwirkung der Nahrungsmittelenzyme bei den Verdauungsvorgängen in Magen u. Darm festzustellen. Als die Hauptergebnisse derselben seien folgende hervorgehoben. In vielen Nahrungsmitteln, wie Hafer, Mais, rohe Kartoffeln, Reis, Erbsen, Gerste, Roggen, Weizen, Roggenstroh, Wiesenheu, Lupinenkörner, Buchweizen, Wicken, Pferdebohnen, befindet sich mindestens ein durch Siedehitze zerstörbares, bei Bluttemperatur Stärke zu Dextrinen und Zuckerarten abbauendes Ferment. Ein großer Teil der im Magen unserer Haustiere ablaufenden Vorgänge ist auf die Wrkg. dieser Nahrungsmittelenzyme zurückzuführen. Gewisse Nahrungsmittel, wie Hafer, Mais, besitzen amylolytische Enzyme, die befähigt sind — im Gegensatz zum Ptyalin — Stärke bei einer relativ hohen (0,2%) HCl-Konzentration zu verzuckern. Das Vorhandensein eines Milchsäurefermentes in oder an den Nahrungsmitteln ist durch die Verss. ebenfalls als erwiesen zu betrachten. — In Hafer, Mais, Pferdebohnen, Lupinen, Wicken u. Buchweizen konnte das Vorhandensein mindestens eines proteolytischen Enzyms nachgewiesen werden, das in den Nah-

rungsmitteln enthaltene Eiweißkörper bei Bluttemperatur zu peptonisieren vermag. Diese Enzyme wirken teilweise nur bei alkal. oder saurer Rk., teilweise ist die Rk. des Verdauungsgemisches auf sie ohne Einfluß. Ein zelluloselösendes Enzym konnte in keinem daraufhin untersuchten Nahrungsmittel nachgewiesen werden. Auch bei der Darmverdauung kommt die die Verdauung fördernde Mitwirkung der Nahrungsenzyme in Betracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 27—48. 19/5. [29/3.] Dresden. Physiol.-chem. Abt. d. sächs. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Paul Mey, *Zur Kenntnis der Pepsinverdauung*. Die Verss. zeigen, daß man mit Hilfe der Tanninmethode (vgl. KUTSCHER und LOHMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 383; C. 1906. I. 195) die bei der Pepsinverdauung gebildeten Albumosen bis auf Spuren beseitigen kann. Dagegen scheinen bei der Pepsinverdauung auch reichliche Mengen peptonartiger Körper, die mit Tannin keine wl. Verbb. eingehen und daher durch dieses Fällungsmittel sich nicht entfernen lassen, zu entstehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 81—84. 19/5. [15/4.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leopold Nathan u. Willy Fuchs, *Über die Beziehungen des Sauerstoffs und der Bewegung der Nährlösung zur Vermehrung und Gärtätigkeit der Hefe*. Nach Wiedergabe der das Thema betreffenden Literatur berichten Vf. über ihre eigenen Verss., die sie in sogen. Hansenapparaten vornahmen. Im Einklang mit BUCHNER (Zymasegärung, München 1903) fanden Vf., daß die reichliche O-Zufuhr keinen erweislich günstigen Einfluß auf die Gärtätigkeit der Hefe ausübt, sondern nur deren Sproßtätigkeit anregt. In einer O-freien Nährlg. kann geringe O-Zufuhr die Hefe zu neuer Gärtätigkeit anregen, ohne daß Sprossung beobachtet werden konnte. Gleichmäßige, zweckentsprechende Bewegung der Nährfl. beschleunigt die Gärung durch Erzeugung großer Kontaktflächen zwischen Würze und Hefe und erzeugt eine vermehrte Menge gut genährter, kräftiger Hefe. Das von einer Nährlg. absorbierte O-Quantum ist ein Vielfaches der zur Vergärung nötigen Menge. Es kann durch Verminderung der Lüftung, bezw. der O-Abgabe der Nährfl. die durch die Bewegung stärkere Vermehrung paralyisiert und auf der Normalen erhalten werden. Die Vergärung geht dann in kurzer Zeit ohne großen Extraktverlust an die Hefe vor sich. Die bei der Gärung entstandene CO_2 ist im Stande, die Sproßtätigkeit um ein geringes zu vermindern; dagegen hat sie keinen Einfluß auf die Gärtätigkeit der Zellen bei genügender Ernährung derselben. Die Hefe stellt bei einer über eine Grenze hinausgehenden, dauernden Erschütterung ihre Gär- und Sproßtätigkeit ein und stirbt ab. (Z. f. ges. Brauw. 29. 226—34. 14/4. 243—52. 20/4. 282—89. 4/5. 299—304. 12/5. 312—21. 18/5.) PROSKAUER.

Roman Gloger, *Kalium tellurosum in der Medizin und Hygiene*. Die Verwendung von Kaliumtellurit zum Nachweis von Bakterien, bezw. der Sterilität in fl. und festen Nährböden nach GOSIO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 188; Z. f. Hyg. 51. 65; C. 1905. II. 922; 1906. I. 68) ist nur dann sicher, wenn Bakterien anwesend sind, die aus den organischen Verbb. des Nährbodens H_2S absondern; die GOSIOSche Rk. kann mit der Wrkg. des letzteren auf die Tellurverbb. und mit deren Reduktion erklärt werden. Der auffallende graue, braune oder schwarze Nd. hängt nicht nur von der Sättigung des gebrauchten Tellurits ab, sondern auch von den Eigenschaften der zu prüfenden Kultur, sowie von der Rk. u. Zus. des Nährbodens. Kaliumtellurit gibt keine Rk. in Ggw. von latenten, wenn auch lebendigen Bakterien, und eben dieser Umstand verringert die An-

wendung des Mittels. In festen und fl. Nährböden gaben folgende Mikroben mehr oder weniger deutliche Resultate: *Vibrio cholerae* asiat., *Proteus vulg.*, *Bakt. coli* com., *Bac. typhi* abdom., *Vibrio Metschnikowi*, *berolinensis*, *phosphorescens*, *Bac. cholerae gallinarum*, *lactis aërogenes*, *cyanogenes* (schwache Rk.), *fluorescens* non liquef. (schwache Rk.), *Bakt. proteus* Zopfi, *Bac. typhi murium*, *pyocyan.*, *Sarcina lutea*, *Bakt. paratyphi*, *supeptifer*, *Bac. suisepticus*, *rubefaciens*, *pyogenes*, *Microc. pyogenes aureus* und *citreus*. Positive Rkk. gaben auch: *Penic. glaucum*, *Oidium albicans*, *Asperg. fumigatus*, *Mucor mucedo*. Negativ verhielten sich: *Bac. tuberculosis hominis*, *pseudotuberculosis Pfeiffer*, *lactici*, *Spirillum rubrum*, außerdem in der ersten Periode ihrer Entw. auch *Bac. diphtheriae* und *pseudodiphtheriae*. Die Ergebnisse stimmen demnach nicht vollständig mit denen GOSIOS überein. — Auch kann eine Reduktion des Tellurits ohne Bakterien, nur durch chemische Vorgänge bewirkt, auftreten.

Für die Zwecke der Bakteriendifferenzierung sowohl auf Platten, als auch in Probierrgläsern hat das Kaliumtellurit keinen größeren Wert als alle anderen Indikatoren. Zur Prüfung von Desinfektionsapparaten kann es wegen des Einflusses der hohen Temperatur nicht verwendet werden, dagegen wohl bei der Prüfung der Wrkg. von Desinfektionsmitteln durch eine H_2S ausscheidende, in einem durch hohe Temperaturgrade zu desinfizierenden Raum gestellte Kultur (besonders *Proteus*). Eine geringe Bedeutung hat die Rk. bei Unters. auf Bakteriurie, weil sie erst nach mehreren Tagen eintritt, u. Bakterien, nachdem sie sich im Harn schon außerhalb des Organismus vermehrt hatten, die positive Rk. sogar in solchen Fällen geben können, wo keine wirkliche Bakteriurie besteht. Die Prüfung der Sterilität der Nährböden und der Mittel zur subkutanen Injektion durch das Tellurit ist eine unsichere. Bei Ggw. von Traubenzucker wird durch die entstehenden Gärprodd. die Rk. empfindlicher. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 584—90. 8/2. Lodz. Chem.-bakt. Lab. von SERKOWSKI.)

PROSKAUER.

T. A. Venema, *Über eine Anreicherung von Bakterium coli im Wasser*. Das Verf. beruht auf dem zuerst von RINGELING zur Anreicherung der Colibakterien in Milch benutzten (Tijdschr. v. toegep. Hyg. 1903. 367). Das W. wird mit saurer Bouillon bei 37° 16 Stunden stehen gelassen. Die zum Wachstum gelangten Bakterien werden auf DRIGALSKI-CONRADISCHEN und Endoplaten isoliert u. mit Hilfe aller Merkmale als Colibakterien identifiziert. Je nach dem Ursprung des W. kann man 0,1—5 ccm u. noch mehr auf 50 ccm saurer Bouillon für die Probe anwenden. Die Temperatur von 37° eignet sich besser für diesen Zweck als die von 46°, welche EIJKMAN für sein Verf. empfiehlt. Vf. fand in 85% der untersuchten Flusswässer *Bakt. coli* an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 600—7. 8/2. Straßburg. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Christian, *Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung des Wasserstoff-superoxyds in statu nascendi*. BONJEAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 50; C. 1906. I. 396) hat die desinfizierende Wrkg. von H_2O_2 mit derjenigen von CaO_2 verglichen und die Überlegenheit des letzteren dem ersteren gegenüber festgestellt. Vf. prüfte diese Angaben nach, zieht aber aus dem Ausfall seiner Verss. den Schluß, daß der Desinfektionseffekt mit dem H_2O_2 -Gehalt in keiner Beziehung steht, während er sich proportional dem nachweisbaren Kalkgehalt verhält. Damit dürfte bewiesen sein, daß der Hauptanteil an der Wrkg. des CaO_2 dem $Ca(OH)_2$ zukommt u. nicht dem entstehenden H_2O_2 . Mit der Versuchsanordnung BONJEAN'S

kann also die Hypothese von der stärkeren Wrkg. des H_2O_2 in statu nascendi nicht glaubhaft gemacht werden. Ob die Hypothese richtig ist oder nicht, darüber gaben die Unterss. noch keinen endgültigen Aufschluss; dazu wird man einen Körper verwenden müssen, der H_2O_2 abzuspalten vermag, ohne daß ein so stark desinfizierendes Nebenprod. wie $Ca(OH)_2$ entsteht. (Vgl. hierzu HETSCH, v. LEUTHOLDS Gedenkschrift 1; C. 1906. I. 1671.) (Hygien. Rdsch. 16. 409—13. 15/4. Berlin. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Guido Timeus, *Die der Stadt Triest gelieferte Milch und die Vorkehrungen zur hygienischen Kinderernährung.* (Vgl. Vf., C. 1904. I. 202.) Im ersten Teil der umfangreichen Arbeit macht Vf. Mitteilungen über die Versorgung von Triest mit Milch, die in hygienischer Beziehung viel zu wünschen übrig läßt. Der Konsum beträgt in Triest pro Kopf etwa 88 l Milch im Jahre, in Deutschland etwa 87,75 kg mit 5 kg Butter u. 5,13 kg Käse. Vf. macht Vorschläge zur Besserung der Triester Verhältnisse in sanitärer Hinsicht, zur Hebung der Viehzucht u. Milchgewinnung. Der zweite Teil der Arbeit enthält in zahlreichen Tabellen die Analysen Triester Milchproben. Bei 533 Stallproben fand Vf. D^{15} der Milch 1,0287—1,034, Mittel 1,0324, D^{15} des Serums 1,027—1,032, Mittel 1,0296, D^{15} des Trockenrückstandes bis zu 1,359, Trockenrückstand 11,38—15,9, Mittel 13,81%, fettfreien Trockenrückstand 8,0—10,0, Mittel 9,26% und Fettgehalt 3—5,8, Mittel 4,64%, W. 84,2—88, Mittel 86,08%, Fett im Trockenrückstand 20,58—40,0, Mittel 33,2%, Acidität 6,5 bis 9° nach SOXHLET-HENKEL und Schmutzgehalt 8—55, in Einzelfällen bis 135 mg im l. In 60 Milchproben beim Melken von 150 Kühen fand Vf. 2,87% Kasein, 0,58 Albumin, 4,5 Laktose und 0,75% Asche. Im dritten Teile der Arbeit beschäftigt sich Vf. eingehend mit der Frage der Kindersterblichkeit infolge schlechter Ernährung und den dagegen in den verschiedenen Städten Europas und Amerikas, neuerdings auch in Triest getroffenen Maßnahmen. (Aus Rapporto sanitario per l'anno 1905. 48 S. Triest. Städt. chem. Lab.)

ROTH-Cöthen.

Oldřich Miskovský, *Über die Stickstoffsubstanzen im Biere.* Vf. bestimmte die N-Substanzen im Biere von Pilsener Typus mit 39,96 g Trockensubstanz und 0,308 Gesamt-N im l und fand folgende Zahlen (mg im l):

Eiweiß-N nach RÜMLER	188 mg	Cholin	78 mg
„ „ STUTZER	112 „	Betain	33 „
NH_3 -N	10 „	Arginin	ca. 5 „
Mit MgO koagulierbar	45 „	Histidin	ca. 2 „
Amid-N	15 „		
Amidosäure-N nach STANĚK	36 „	Für 100 g Trockensubstanz waren vorhanden:	
Xanthin-N	13 „	Eiweißstoffe nach RÜMLER	3185 mg
Cholin-N	9 „	„ „ STUTZER	1899 „
Betain-N	4 „	Cholin	211 „
Arginin-N	2 „	Betain	89 „
Histidin-N	1 „	Arginin	ca. 15 „
Lysin-N	— „	Histidin	ca. 6 „
Eiweißstoffe nach RÜMLER	1175		
„ „ STUTZER	700		

(Z. f. ges. Brauw. 29. 309—12. 18/5. [16/2.*] Prag. Böhm. Franz-Josef-Akad. Lab. böhm. techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

E. J. Watkins, *Die Erscheinung des Fadenziehens an Mehl und Brot, Nachweis und Verhütung dieser Krankheit.* Vf. hat die Umstände, unter denen Mehl u.

Brot die bekannte Verderbnis des Fadenziehendwerdens zeigen, eingehend studiert u. resumiert sich dahin: Ursache der Erscheinung sind Abarten des *Bacillus mesentericus*-Flügge, die sich oft massenhaft im Mehl vorfinden. Kleiehaltiges Brot neigt besonders zum Fadenziehendwerden. Die Sporen dieser Bakterien können ohne Beeinträchtigung längere Zeit über höhere Temperaturen vertragen. Die Entw. der Bakterien im Brote hängt teils von der Rk. des Brotes ab, teils von atmosphärischen Umständen. Eine nur schwach saure Rk. des Brotes befördert die Entw. der Bakterien, die durch Ansäuern, etwa durch Zusatz von Essigsäure, merklich gestört wird, ebenso durch niedrige Temperaturen (nicht über 18°) u. Trockenheit.

Sobald sich in einem Betriebe die Erscheinung des Fadenziehendwerdens der Backwaren zeigt, sind alle Mehlvorräte bakteriologisch zu untersuchen. Das infizierte Mehl ist auszusondern, unter Bedingungen aufzuheben, die der Pilzentw. möglichst ungünstig sind und nur zur kalten Jahreszeit zu verbacken. Den Brotteig säure man an, lasse ihn möglichst schnell gären, kühle das Brot schnell ab u. bewahre trocken und kalt auf. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 350—57. 30/4. [2/4.] London. Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Loewinson-Lessing, *Über eine mögliche Beziehung zwischen Viskositätskurven und Molekularvolumina bei Silikaten*. Auf DOELTERS Viskositätskurven (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 114. 1905) hat eine Mineralgruppe (Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Diopsid) einen deutlichen Knickpunkt, der einer anderen (Feldspäte und Eläolith) fehlt. Bei letzterer Gruppe ist nun das Molekularvolumen größer als die Summe der Molekularvolumina der einzelnen Oxyde, während bei der ersteren Gruppe das Entgegengesetzte der Fall ist. Die Feldspäte etc. weisen also bei der B. oder dem Zerfall (Dissociation) eine Kontraktion, die andere Gruppe eine Dilatation auf. Bei den Feldspäten wird die Dilatation in der Nähe des F. durch die vielleicht eintretende Dissociationskontraktion aufgehoben, beim Olivin und den Pyroxenen summieren sich zwei Dilatationen, daher der Knickpunkt auf den Viskositätskurven. Bestätigt sich dieser Gedankengang, dann ist bei den Feldspatschmelzen die Viskosität die Beeinträchtigung, welche die beim Schmelzen zu erwartende Dilatation durch die von Kontraktion begleitete Dissociation erleidet. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 289—90. 15/5. Petersburg.) HAZARD.

Federico Millosevich, *Notizen zur Mineralogie Sardiniens*. *Bournonit* von *Sarrabus*. (Vgl. LOVISATO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. II. 357; C. 1903. I. 416) *Bornonit* von *Canale Figu* (Bergwerk Giovanni Bonu) findet sich daselbst auf kompaktem Quarz in feinen Kriställchen in Gesellschaft mit *Blende*, *Argentit*, *nativem Silber*, *Pyrit* und vielleicht auch *Tetrahedrit*. Vf. beobachtete folgende Formen: $a\{100\} \infty P \infty$; $b\{010\} \infty P \infty$; $c\{001\} 0P$; $m\{110\} \infty P$; $1\{320\} \infty P^{3/2}$; $n\{011\} P \infty$; $y\{111\} P$; $u\{112\} 1/2 P$; $q\{121\} 2P2$. Bezüglich der auftretenden Kombinationen sei auf das Original verwiesen. $a:b:c = 0,93415 : 1 : 0,89410$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. I. 457—61. 22/4.* Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. C. Mc Neil, *Die Konstitution gewisser natürlicher Silikate*. Vf. berichtet über Verss. zur Aufklärung der Konstitution natürlicher Silikate, die sich an frühere Unterss. von CLARKE und dessen Mitarbeitern anschließen. Die Verss. zerfallen in solche zur Aufspaltung des Moleküls in Fraktionen und in Substitutionsverss. Bei der ersteren Art von Verss. wurden die untersuchten Mineralien nacheinander mit 25%iger Sodalsg. u. mit konz. HCl (25 ccm ganz konz. HCl + 5 ccm W.) behandelt und die Mengen SiO_2 und Al_2O_3 bestimmt, die unter wechselnden

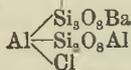
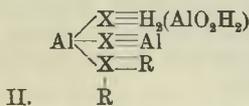
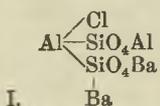
Bedingungen aus dem Mineral im natürlichen Zustande, nach der Entwässerung bei niedrigen Temperaturen und nach der Erhitzung unter dem Gebläse entfernt werden.

Talk. Die Resultate bestätigen die Beobachtung von CLARKE u. SCHNEIDER, daß unter dem Gebläse scharf geglühter Talk aufgeschlossen wird und ein Viertel seiner SiO_2 an Sodalsg. abgibt. Der in Sodalsg. unl. Anteil wird als Ganzes von HCl aufgeschlossen, nicht etwa nur ein Teil entfernt. Dies spricht gegen die Metasilikatformel, die durch große Beständigkeit gegen HCl charakterisiert ist. Die Resultate stehen am besten mit der Annahme im Einklang, daß Talk ein Ortho- und ein Trisilikatradikal enthält, welches letzteres unter dem Gebläse in eine Si_2O_5 -Gruppe umgewandelt wird.

Kaolin. Sodalsg. übt nur einen geringen Einfluss aus. Wird der geglühte Rückstand zuerst mit S. behandelt, so nimmt diese nur wenig Al_2O_3 auf, beim darauffolgenden Kochen mit Sodalsg. geht aber eine beträchtliche Menge SiO_2 in Lsg. Das geglühte Material gibt bei direkter Behandlung mit Sodalsg. nur wenig SiO_2 an diese ab, die Löslichkeit des Al_2O_3 in dem sauren Reagens ist aber nach der Behandlung mit dem Alkali bedeutend größer, als vorher. Unter dem Gebläse geglühte Gemische von Al_2O_3 und SiO_2 geben nahezu keine SiO_2 an Sodalsg. und eine fast dreimal so große Menge Al_2O_3 an HCl ab. Dies spricht dafür, daß beim Glühen von Kaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und nicht ein Gemisch von Al_2O_3 und SiO_2 gebildet wird. Die B. einer solchen Verb. ist bei Annahme der CLARKE'schen Konstitutionsformel des Kaolins, $\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4\text{H}_3)(\text{SiO}_4\text{Al})$, leicht erklärlich. Die Annahme von VERNADSKY (Z. f. Kristall. 34. 37), daß das W. im Kaolin halb an SiO_2 und halb an Al_2O_3 gebunden sei, und daß bei geringer Rotglut nur das an Al_2O_3 gebundene W. entfernt werde unter Zurücklassung eines partiell hydratisierten, von HCl zersetzbaren Moleküls, erwies sich als unzutreffend. Kaolin wird bei gelinder Rotglut praktisch vollkommen entwässert. Daß Kaolin, der nur auf Rotglut erhitzt worden ist, von HCl vollkommen zers. wird, während im Gebläse geglühter nur wenig angegriffen wird, könnte durch die Annahme erklärt werden, daß im letzteren Falle der Rückstand sich polymerisiert.

Halloysit geht, wie Kaolin, beim Glühen im Gebläse in $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ über. Dieser Rückstand ist in HCl bedeutend löslicher, als der von Kaolin stammende. Die vom Halloysit bekannten Tatsachen rechtfertigen die Annahme einer der des Kaolins entsprechenden Formel + 1 Mol. W. — *Pyrophyllit* ist gegen die angewandten Reagenzien äußerst beständig. Er kann als wirkliches saures Metasilikat betrachtet werden.

Der zweite Teil der Unterss. erstreckt sich auf Substitutionsverss. mit Zeolithen. Im *Analcit* konnte Na durch Schmelzen mit den entsprechenden Chloriden vollkommen durch Ba oder Sr ersetzt werden, doch treten dabei gleichzeitig Zerss.



Schmelzen mit NaCl ist nicht so vollständig, als der Ersatz durch Ba. Analog sind die Resultate beim *Stilbit* und *Thomsonit*. Die beobachteten Tatsachen lassen sich am besten erklären, wenn man dem Thomsonit, Stilbit und Chabazit die allgemeine Formel II. zuerteilt. X stellt im Thomsonit hauptsächlich die Gruppe SiO_4 , im Stilbit die Gruppe Si_3O_8 u. nahezu gleiche Mengen beider im Chabazit dar.

Gelegentlich dieser Verss. wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß SiO_2 u. Aluminiumhydroxyd unter bestimmten Bedingungen in geschmolzenem BaCl_2 l. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 590—602. Mai 1906. [1905.] George Washington Univ.)
ALEXANDER.

Guido Timeus, *Beitrag zu den hydrologischen Studien der Regione Giulia. Chemische und bakteriologische Wasseranalysen.* Vf. teilt Wasseranalysen (60) aus den Provinzen dieser Gegend, dem klassischen Lande der unterirdischen Wässer, mit. Der größte Teil der analysierten Quellwässer stammte aus Kalkboden. Von den Seen, Flüssen u. verunreinigten Wässern abgesehen, betrug die Schwankungen im Gehalt an den einzelnen Bestandteilen, in mg im l ausgedrückt:

Rückstand bei 110°	154—371	CaO	55,72—197,6
Zur Oxydation verbrauchter O	0,11— 3,06	MgO	4,18— 21,39
Cl	2,0 —16	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,4 — 18,0
SO_3	2,54—19,9	Deutsche Härtegrade	8,12— 18,6
SiO_2	1,33—18,7	Temperatur	+2 bis +18,4°.

Die Wässer waren frei von N_2O_3 , N_2O_5 , NH_3 und H_2S und enthielten pro ccm 7 bis über 1500 Bakterienkolonien, die Gelatine nicht schm., bezw. 3—110, die sie schm. (Aus Rapporto sanitario per l'anno 1905. 19 SS. Triest. Städt. chem. Lab.; Sep. vom Vf.)
ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Thomas Gray, *Eine neuartige Form des Wm. Thomsonschen Kalorimeters.* Dieses Kalorimeter wurde von GRAY und ROBERTON (J. Soc. Chem. Ind. 23. 704; C. 1904. II. 614) geprüft und für technische Heizwertbestimmungen von Kohlen brauchbar gefunden. Vf. hat nun an dem App. einige Verbesserungen angebracht. Die Verbrennungskammer wurde durch ein starkes weiteres Glasrohr ersetzt, statt der ursprünglichen Drahtgeflechte wurden dauerhaftere perforierte Messingscheiben genommen u. ein dünner Platindraht zur elektrischen Zündung der Kohle eingeführt. Der Strom zur Zündung kann entweder von Akkumulatoren erzeugt oder von der Lichtleitung genommen werden, für welch letzteren Fall Vf. die Verwendung eines einfachen Flüssigkeitswiderstandes (NaOH) empfiehlt. Der Wasserwert des Kalorimeters wird durch eine Anzahl von Verbrennungen einer Kohle von bekanntem Heizwert ermittelt. 12 verschiedene Kohlen wurden mit Hilfe dieses Kalorimeters untersucht und ergaben Werte, die nur um 0,04—1,1% niedriger waren als die mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe bestimmten. Der App. (der von THOMSON, SKINNA und HAMILTON, Sauchiehallstreet, Glasgow, hergestellt wird), ist also, wo keine große Genauigkeit erforderlich ist, brauchbar u. wegen der billigen Herstellbarkeit für solche Zwecke der kalorimetrischen Bombe vorzuziehen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 409—11. 15/5. [27/3.*] Glasgow.)
BRILL.

Paul Haas, *Das Vorkommen von Methan in den Zersetzungsprodukten gewisser stickstoffhaltiger Substanzen als Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung nach der absoluten Methode.* Bei der Unters. der vor kurzem beschriebenen stickstoffhaltigen Basen (J. Chem. Soc. London 89. 187. 387; C. 1906. I. 1419. 1697) zeigte sich bei der Stickstoffbest. auf dem gewöhnlichen Wege mit Kupferoxyd in vielen Fällen ein Gehalt von Methan in dem aufgefangenen Stickstoff und infolgedessen zu hohe Werte. Der Fehler liefs sich vermeiden, wenn an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat genommen wurde. Bei den Chlorhydraten derselben Basen zeigte sich der

Fehler nicht. Die Ursache der angegebenen Fehlerquelle ist anscheinend in dem hydroaromatischen Komplex, und zwar in der Bindung zweier Methylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom, denn die unten beschriebene Verb. von sonst analoger Konstitution, die diese Gruppe nicht enthält, verhält sich bei der Verbrennung normal.

5-Hydroxy-3-m-aminophenylimino-1-methyl- $\Delta^{3,5}$ -dihydrobenzol, $C_{13}H_{16}ON_2$, von nebenstehender Konstitution entsteht beim Erhitzen von 3,5 g Methylidihydroresorcin mit 3 g m-Phenylendiamin in alkoh.

$$CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \\ CH \quad \quad \quad C(OH) \end{array} \right\rangle CH$$
 Lsg. Farblose Prismen aus A. + PAe.; F. 178,5—179,5°; ll. in A., wl. in Bzl., unl. in Chlf. und PAe. (Proceedings Chem. Soc. 22. 81—82. 22/3.; J. Chem. Soc. London 89. 570—78. April. London. Chem. Lab. St. Thomas Hospital.) POSNER.

Bertram Blount, *Analyse einer Luftmenge, in der Flammen erlöschen*. In einem Kühlraum war schlechte Luft vorhanden, so dafs eine brennende Kerze darin erlosch. Wie Analysen von an verschiedenen Stellen entnommenen Luftproben zeigten, war diese Erscheinung nicht der Ggw. von CO_2 , sondern einem Mangel an Sauerstoff zuzuschreiben. Gefunden wurden 17,6, am Schacht aber nur 8,7 Vol.-% O (gegen 20,9 in normaler Luft). Die Ursache dürfte die gewesen sein, dafs in der Nähe des Kühlraums Tunnelarbeiten mit komprimierter Luft vorgenommen wurden, und diese Luft auf dem Wege zu dem Schacht durch oxydable Substanzen ihres Sauerstoffs beraubt wurde. Die Unters. ergab, dafs im Boden Pyrite in erheblicher Menge vorhanden waren, und ein Vers. mit gewöhnlicher Luft, die mit dem Bodenschlamm längere Zeit in Berührung gebracht wurde, zeigte, dafs durch die Oxydation der Pyrite Verarmung an O eintrat. (The Analyst 31. 144—47. Mai. [7/3.*])

BRILL.

Alfred Daniel Hall, Norman Harry John Miller u. Numa Marmu, *Die Bestimmung von Kohlenstoff im Erdboden und in ähnlichen Substanzen*. Die meist für die Best. von Kohlenstoff in Bodenarten benutzte feuchte Verbrennung mit Chromsäure liefert immer um 10—20% zu niedrige Werte, weil die Oxydation der Kohlenstoffverb. nicht bis zur B. von CO_2 fortschreitet. Vf. schalten daher eine kurze Schicht von rotglühendem CuO ein. Sie absorbieren CO_2 in einem REISETSCHEN Turm mit Alkali und bestimmen die Menge durch doppelte Titration mit Phenolphthalein u. Methylorange. (Proceedings Chem. Soc. 22. 103. 12/4.; J. Chem. Soc. London 89. 595—97. April. Lawes Agricultural Trust. The Rothamsted Experimental Station.)

POSNER.

Andrea Corsini, *Über eine Modifikation des Methylviolettverfahrens in der Bestimmung der freien Mineralsäuren in der Bromatologie*. Vf. schlägt statt des Methylvioletts die Anwendung des Tropeolins 00, am besten in alkoh. Lsg., bei der Best. der freien Mineralsäuren vor. Der Farbenumschlag von schönem Gelb in ein deutliches Rotviolett ist auffallender und empfindlicher als beim Methylviolett. Er tritt ein in wss. Lsgg. von H_2SO_4 von 1:20000 (bei Methylviolett 1:10000), von HNO_3 1,1:10000, von HCl 2,5:10000 (bei Methylviolett ca. 4:10000, bzw. 5:10000). In Essig gibt der Farbenumschlag Mengen an, die etwas geringer sind als 0,5:1000 von H_2SO_4 , 1,5—2:1000 von HNO_3 , 2—2,5:1000 von HCl. (Giorn. Farm. Chim. 55. 200—5. 15/5. [Dez. 1905.] Florenz. Hygien. Inst. des R. Istituto di Studi Superiori.)

RONA.

Arthur A. Noyes, *Ein System der qualitativen Analyse, das fast alle metallischen Elemente in sich begreift*. Die bisher üblichen Analysensysteme versagen mehr oder weniger bei den „seltenen“ Elementen, namentlich wenn diese nur in

kleinen Mengen zugegen sind. Vf. hat mit jüngeren Forschern zusammen ein neues System ausgearbeitet, dessen vorläufige Veröffentlichung hier erfolgt.

Teil I behandelt das Inlösungbringen, II die Analyse der Wolfram- und Niobgruppe, III die Selen- und Silbergruppe, IV die Platingruppe und die Auffindung von Tellur und Blei, V die Analyse der Ruthenium-, Iridium-, Kupfer- und Molybdängruppe, die folgenden Abschnitte die seltenen Erden, Aluminium und Eisen, die alkalischen Erden und die Alkalimetalle.

Die Operationen werden bis in die Einzelheiten beschrieben, der Gang wird in Tabellenform zusammengestellt, diskutiert und mit Beispielen belegt. Als Grenze, bis zu der die angegebenen Methoden zuverlässig sein sollen, wird 2—3 mg angenommen.

Herstellung der Lösung. Als erstes Lösungsmittel wird HNO_3 von der D_{15} 1,20 angewendet. Die Lsgg. werden im Porzellantiegel eingedampft und auf 120° erhitzt. Verwendet man alkal. Schmelzen oder konz. H_2SO_4 oder HF, so fallen die Oxyde von Si, Ta, W, Nb beim Neutralisieren oder schwachen Ansäuern oder Verdünnen leicht aus und stören die systematische Unters. Vf. zieht die HNO_3 der HCl vor, weil die Chloride zu flüchtig sind. Die HNO_3 ist so verdünnt genommen, daß eine Oxydation der Sulfide zu Sulfaten kaum eintritt. Als nächstes Lösungsmittel wird (40%ig.) HF verwendet; der Überschuss wird nach Zugabe von HNO_3 verdampft. Die HF wird nicht durch H_2SO_4 , sondern durch HNO_3 vertrieben. Bleiben unl. Fluoride zurück, so wird mit konz. HNO_3 und fein verteiltem SiO_2 erhitzt. Die Wrkg. der SiO_2 , die frei gemachte HF zu binden, steht mit dem Massenwirkungsgesetz vollständig im Einklang. Bleibt ein Rückstand, so wird er nochmals mit HF behandelt. Das ungel. zurückbleibende (MnO_2 , PbO_2 , HgS , Au, C, die Pt-Metalle u. dgl.) wird mit HCl von der D_{15} 1,20, dann mit Königswasser gekocht. Nach dem Filtrieren und Verdampfen wird mit HCl (D_{15} 1,02) versetzt und filtriert. AgCl , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 bleiben zurück. Das beim Behandeln mit Königswasser nicht Gel. wird, wenn der Rückstand hell und nichtmetallisch ist, mit Na_2CO_3 geschmolzen, ausgelaut, der Rückstand mit HCl versetzt und das dann noch Zurückbleibende mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ geschmolzen. Ist das in Königswasser Unl. dunkel oder metallisch, so wird mit Na_2O_2 geschmolzen, W. und HCl zugegeben und in NaOH destilliert. Im Destillat befindet sich eventuelles OsO_4 . Zu der Schmelze mit Na_2O_2 wird ein Ni-Tiegel verwendet.

Besondere Verss. zeigen, daß sich metallisches Ir nur unmerklich löst, wenn man es mit Br_2 oder $\text{HBr} + \text{Br}_2$ in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt.

Zum Lösen müssen die Substanzen äußerst fein verteilt sein. Vf. läßt 1 g zur Analyse verwenden, bei Metallen 0,5 g. Wenn Os vorhanden sein kann, wird von vornherein darauf geprüft, um Verluste zu vermeiden (Dest. der salpetersauren Lsg. in NaOH). Das einzige Fluorid, das teilweise bei der Behandlung mit SiO_2 und HNO_3 zurückbleibt, ist ThF_4 . CaF_2 gibt mit verd. HNO_3 eine kolloidale Lsg. Das Erhitzen aller Verdampfungsrückstände auf 120° ist nötig, um die Oxyde von Si, Sn, W, Ta in HNO_3 ganz unl. zu machen. — Es wird stets darauf aufmerksam gemacht, daß vollständige Löslichkeit bei gewissen Prozeduren die Abwesenheit mancher Elemente in größerer Menge anzeigt, daß aber kleinere Mengen durch andere gegenwärtige Stoffe in Lsg. gehalten werden können. — Geschmolzenes Na_2O_2 oxydiert selbst die Pt-Metalle und Substanzen wie Carborundum, wenn sie fein verteilt sind. Wenn die Lsg. der Schmelze mit HCl neutralisiert wird, muß sie gut gekühlt werden, da sich sonst OsO_4 verflüchtigt. Ru bildet unter den vorgeschriebenen Bedingungen kein flüchtiges Oxyd, sondern RuCl_3 . Os im Destillat verrät sich beim Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und vorsichtiges Ansäuern mit HCl, selbst wenn nur 0,5 mg vorhanden ist. Der Destillationsrückstand wird bei 120° getrocknet und mit HCl von der D. 1,02 ausgezogen, der Rückstand mit HF behandelt. Was

ungel. zurückbleibt (Pt_2O_3), wird zu der salzsauren Lsg. gefügt und mit ihr zusammen mit H_2S behandelt. Der dabei entstehende Nd. wird mit Königswasser gel.

Der beim Behandeln mit verd. HCl verbleibende Rückstand aus der Lsg. in konz. HCl und in Königswasser ($AgCl$, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BrSO_4$, $SrSO_4$, die in konz. HCl l., in verd. unl. sind) wird mit kaltem NH_4OH vom $AgCl$, mit Ammoniumacetat vom Pb befreit. Dabei geht etwas $SrSO_4$ ebenfalls in Lsg. und entgeht hier dem Nachweis, wird aber bei früheren Prozeduren gefunden, da es relativ l. ist. Was zurückbleibt, wird zusammen mit dem Rückstand von der $K_2S_2O_7$ -Schmelze mit konz. Sodalsg. gekocht und in heißer HCl gel.

Auf die Beleganalysen u. die sehr zahlreichen Hilfsverss., in denen eine Fülle von zahlenmäßigem analytischen Material niedergelegt ist, kann nur hingewiesen werden. Dabei werden selbst die seltensten Elemente berücksichtigt:

Herst. der Lsg. und Auffindung von Os, Ag und Pb.

Nichtmetallische Substanz: 1 g mit HNO_3 (1,20) erhitzen, verdünnen, filtrieren.

Metallische Substanz: 0,5 g mit HNO_3 (1,20) erhitzen, eindampfen, auf 120° erhitzen.

Rückstand: Mit HF erhitzen, mit HNO_3 (1,05) zuzufügen (event. mit SiO_2 digerieren), eindampfen, erhitzen auf 120° .

Lösung: Eindampfen, auf 120° erhitzen.

Entwässerten Rückstand mit HNO_3 (1,20) erhitzen, verdünnen, filtrieren.

Lsg.: Enthält alle Elemente außer Si, Nb, Ta, W, Sn, Os u. das meiste Sb und Ti.	Rückstand mit HF erhitzen, verdünnen, filtrieren.			
	Lsg.: Nb- u. W-Gruppe (Nb, Ta, Ti, W, Sn, Sb), mitunter auch P, As, Bi, Se, Te, V, Mo, Ge.	Rückstand mit HCl (1,20), dann mit Königswasser kochen, verdünnen, filtrieren		
		Lösung: Eindampfen, HCl (1,02) zugeben, filtrieren.	Hellgefärbter, nichtmetallischer Rückstand ($BaSO_4$, Silikate, Al_2O_3 , TiO_2 , $ZrSO_4$, SnO_2 , ThF_4 , Monazit) mit Na_2CO_3 schmelzen, mit W. erhitzen u. filtrieren.	Dunkler oder metallischer Rückstand (C, SiC, MoS_2 , $FeCr_2O_4$, $Fe_3(CN)_{12}$, Pt, Ir, Os, Rh, Ru, $FeSi_x$, $FeCr_x$ etc.) Mit Na_2O_2 schmelzen, W. u. HCl zuzufügen, in NaOH destillieren.
		Lsg.: Chlorid von Pb, Mn, Hg, Au, Pt.		
Lsg. Rückst. mit HCl versetzen, filtrieren.		Destillat OsO_4	Rückständige Lsg.	
Lsg.	Rückst. m. $K_2S_2O_7$ schmelz.			

(Chem. News 93. 134—36. 23/3.; 146—49. 30/3.; 156—60. 6/4.; 171—75. 12/4.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Cecil H. Cribb und F. W. F. Arnaud, *Eine einfache Methode für die angenäherte Bestimmung der Borsäure*. Die Vf. haben das Verf. von CASSAL und GERRANS zur Best. der Borsäure mit Curcumapapier abgeändert, indem sie statt Oxalsäure Weinsäure bei der Herst. des Papiers anwenden. Man digeriert 2 Teile Curcuma und 2 Teile Weinsäure mit 100 Teilen h. A., bis alle Weinsäure gel. ist, sättigt dann Filtrierpapier mit der filtrierten Lsg. und trocknet es im Dunkeln. Derartige Papier gibt mit starken Borsäurelsgg. eine Rosafärbung und auch mit Legg. von ca. 0,0025%. Das Papier muß frisch sein, gibt mit Borsäure sehr gute Resultate und mit Borax, wenn man mit HCl (2%iger) ansäuert. Die Methode läßt sich auch zur quantitativen Best. benutzen, indem man die kleinste Menge Borsäure an einer Normallgg. ermittelt, die noch eine Änderung des Papiers bewirkt,

und dann eine Vergleichsprobe mit der zu untersuchenden Substanz vornimmt. (The Analyst 31. 147—50. Mai. [7/3.]) MEUSSER.

A. Mouneyrat, Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Eisenmengen. Versetzt man eine stark verd. Lsg. eines anorganischen Eisensalzes, z. B. 1:800000, mit überschüssigem NH_3 , so entsteht kein Nd.; leitet man jedoch in diese Fl. 10—12 Minuten lang H_2S ein, so erscheint eine schön grüne Färbung, die bei Luftabschluss ziemlich beständig ist, bei Luftzutritt aber bald unter Abscheidung von S in Gelb übergeht. Das Maximum der Färbung wird durch einen Zusatz von 3 ccm einer 6,2%ig. Ammoniakfl. zu 50 ccm einer Eisenslg. 1:800000 erzielt. Das Ammoniak kann durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Pyridin oder Chinolin ersetzt werden; die Alkalilaugen sind indessen nur äusserst schwer eisenfrei zu erhalten. Das Fe ist in dieser grünen Fl. in kolloidaler Form enthalten, da es nicht dialysierbar ist. Mineralsäuren und konz. wss. Lsgg. von Ammoniumsulfat, Na_2SO_4 und NaCl zerstören die grüne Färbung sofort, während viele organische Substanzen ihre Beständigkeit erhöhen. So wird z. B. durch einen Zusatz von Eiweiss die Empfindlichkeit der Rk. über 1:1000000 gesteigert. Versetzt man eine derart verd. Eisenslg. mit reinem NH_3 und 4—5 mg eisenfreiem Eiweiss und leitet H_2S ein, so färbt sich die Fl. zwar nicht deutlich grün, scheidet aber, wenn man sie mit dem gleichen Volumen 90%ig. A. versetzt und 10—12 Stdn. stehen lässt, einen grünen, fadenförmigen Nd. ab. Die kolloidalen, eiweisshaltigen Eisenslgg. werden durch Hitze und salzfreie Tierkohle nicht zers.

Hg, Pb, Ag, Cr, Ni, Co, Cu und Erdalkalien geben unter den gleichen Bedingungen keine analoge Färbung. Cu stört indessen die grüne Eisenfärbung und muss zuvor entfernt werden, am besten durch H_2S in saurer Lsg. — Die Intensität der grünen Färbung ist innerhalb der Grenzen 1:1000 bis 1:1000000 proportional dem Eisengehalt, so dass das Fe auf diesem Wege kolorimetrisch bestimmt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1049—51. [7/5.*]) DÜSTERBEHN.

Ralph Nelson Maxson, Die kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Gold. (Z. f. anorg. Ch. 49. 172—77. — C. 1906. I. 1574.) MEUSSER.

Ch. Arragon, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der organischen Phosphorsäure in Mehlen und Teigwaren. Unter Umgehung des langen Auskochens im Soxhletapparat gibt Vf. zu der für die Beurteilung der Eierteigwaren wichtigen Phosphorsäurebest. 50 g von einem gemahlenden und gut gemischten Durchschnittsmuster, sowie 150 ccm A. in einen 300 ccm-Kolben, wägt diesen mit Inhalt und erwärmt ihn 1 Stunde mit Steigrohr im Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird der verdampfte A. ersetzt, alles durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm in einer Platinschale, welche 2 g KNO_3 , 3 g wasserfreies Na_2CO_3 und 20 ccm W. enthält, verdunstet und verascht. Der Rückstand wird in kochendem W. gel. und darin die Phosphorsäure nach dem Molybdatverf. bestimmt. Die Resultate sollen genau sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 11. 520—21. 1/5. Basel. Lab. des Verb. Schweiz. Konsumvereine.) DITTRICH.

F. Utz, Milchuntersuchung mittels des Refraktometers. Vf. verweist zur Wahrung der Priorität auf seine Arbeit Österr. Chem. Ztg. 5. 22; vgl. Apoth.-Ztg. 16. 742; C. 1901. II. 1130; er benutzte ein Eintauchrefraktometer ABESCHER Konstruktion. A. VILLIERS u. W. BERTAULD dürften die ersten gewesen sein, welche das Refraktometer zur Ermittlung von Milchverfälschungen durch Wasserzusatz verwendeten, indem sie den Brechungsindex der Molken bestimmten; VALENTIN

u. JÜRGENSEN bestimmten vorher den Brechungsindex der Milch selbst. (Chem.-Ztg. 30. 380. 25/4. Würzburg. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Versuchstation.) BLOCH.

Louis Paulmyer, *Verfahren zur Bestimmung fremder Beimischungen zum Kokosöl*. Kokosöl ist im Gegensatz zu den meisten anderen in der Seifenfabrikation verwendeten Ölen in Essigsäure l. Beim Erwärmen einer trüben Mischung von Fettsäuren mit Essigsäure klärt sich diese momentan auf, und zwar ist dieser Löslichkeitspunkt für eine jede Fettsäure ein konstanter. Man kann daher auf diese Weise Fettsäuren im Kokosöl nachweisen u. verfährt folgermaßen: 10 g einer verd. Essigsäure, die 81,18% Essigsäure u. 18,82% W. enthält, werden mit 5 g der zu prüfenden Fettsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Ggw. von reiner Kokosölfettsäure wird die Fl. bei 33° plötzlich klar. Man erwärmt noch weiter bis auf 36—37°, nimmt das Reagenaglas aus dem Wasserbad heraus und läßt es sich an der Luft abkühlen, wobei man öfter mit dem Thermometer umrührt. Sobald die Temperatur auf 33° zurückgegangen ist, tritt die Trübung wieder auf. Man notiert diesen Temperaturgrad als die kritische Löslichkeitstemperatur (vgl. Tabelle):

Kritische Löslichkeitstemperaturen der Fettsäuren.

Kokosöl	33°	Olivenöl	93°
Erdnußöl	90°	Kottonöl	82,5°
Sesamöl	89°	Maifuratalg	88°
Nigeröl	85°	Palmkernöl	49°
Rhizinöl	13,5°	Stearinsäure des Handels	94°
Rapsöl	107°	Ölsäure des Handels	98°
Leinöl	72°		

Bei Gemischen dieser Fettsäuren ist die Differenz in den Löslichkeitstemperaturen proportional den vorhandenen Quantitäten der einzelnen Fettsäuren. So hat beispielsweise ein Gemisch von 50% *Kokos-* u. 50% *Erdnußölfettsäure* die kritische Löslichkeitstemperatur von 61,5°. Selbstverständlich muß man bei Anwendung einer Essigsäure von anderer Konzentration eine eigene neue Tabelle über die Löslichkeitskonstanten der Fettsäuren aufstellen. (La Savonnerie Marseillaise 6. Nr. 62; Seifensiederzeitung 33. 286. 11/4. Marseille.) ROTH-Cöthen.

Stockmeier und Wolfs, *Beitrag zur Extraktbestimmung in Gersten und zur Abhängigkeit des Extraktgehaltes vom Gehalte an Stickstoffsubstanzen*. Vf. bestimmten in einer großen Anzahl verschiedener Gerstensorten den Extraktgehalt nach der von G. GRAF (Z. f. ges. Brauw. 29. 25—26; C. 1906. I. 600) angegebenen Methode mit der Modifikation, daß sie die Maische nach eingetretener Verzuckerung noch etwa 10 Min. bei 75° hielten, und fanden, daß in fast allen Fällen mit steigendem N-Gehalt der Extraktgehalt der Gerste abnimmt; sie beabsichtigen, die Unters. an weiterem Material fortzusetzen. (Z. f. ges. Brauw. 29. 252. 20/4., aus dem Bayer. Brauerjournal Jahrg. 1906, Nr. 13.) DITTRICH.

Kutscher und Lohmann, *Der Nachweis toxischer Basen im Harn*. Wurde Katzen subkutan *Oblitin* (vgl. Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 504; C. 1905. II. 1549) eingeführt, so erschien im Harn reichlich *Novain*, aber kein *Oblitin*; verfütterte man es an Katzen, so war im Harn unverändertes *Oblitin* nachweisbar, im Kot hingegen *Novain*. — Um den nach Verfütterung von LIEBIGS Fleischextrakt gelassenen Harn auf die ausgeschiedenen Harnbasen näher zu untersuchen, verfütterten Vf. an einen 7150 g schweren Hund pro Tag 20 g Fleischextrakt, im ganzen 140 g. Die aus der Phosphorwolframsäure erzeugten freien Basen (cf. Original) wurden mit HCl stark angesäuert, zum Sirup eingeeengt, mit absol. A. aufgenommen. Die alkoh.

Lsg. wurde mit alkoh. Platinchloridsg. ausgefällt, die Platinfällung in h. W. gel., mit H_2S zers., das zum Sirup eingeengte Filtrat mit 30% wss. $AuCl_3$ -Lsg. gefällt. Das zuerst ölige, bald kristallisierende (kurze, vierseitige Säulen) Goldsalz (0,8 g) erwies sich nach Zus. und nach dem biologischen Vers. als *Novaingoldchlorid*. — Um zu entscheiden, ob der n. Hundeharn Novain enthält, wurden 17 l mit HCl angesäuertes Harn nach Entfernung der Kynurensäure mit Phosphorwolframsäure gefällt, die Basen wie üblich dargestellt, deren Chloride in absol. A. aufgenommen und wie oben weiter verarbeitet. Es wurden 0,65 g eines in dünnen Nadeln kristallisierenden Goldsalzes erhalten, das aus einem Gemenge besteht. Die aus der Goldverb. (0,095 g) dargestellten Chloride (feine Nadeln), einer Maus subkutan injiziert, wirkten rasch tödlich. Die Unters. ergibt, daß in der Norm, wenn überhaupt, sich nur geringe Mengen von Novain im Hundeorganismus bilden. — Bei der Unters. von n. Menschenharn (10 l) erhaltene Goldfällung bestand wenigstens aus 4 verschiedenen Basen, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen ließen. Zunächst schied sich ein wl., in hellgelben, glänzenden Blättchen kristallisierendes Goldsalz aus. F. 248° unter Zers. und lebhaftem Aufschäumen. Nach F.- u. Au-Best. liegt *Neuringoldchlorid* vor (0,17 g). Die Muttersubstanz des Neurins ist wohl das Lecithin. Aus der Mutterlauge liefs sich weiter ein dem Novaingoldchlorid sehr ähnliches Goldsalz (0,156 g), zunächst als Öl, dann dimorph in Blättchen und Säulen kristallisierend, erhalten. F. $155-160^\circ$ ohne Zers. zu einer klaren, roten Fl. — Die Mutterlauge dieses Körpers lieferte bei weiterem Einengen *Kreatiningoldchlorid* (0,5 g), dessen Mutterlauge noch ein in kleinen, glänzenden, in Drusen vereinigten Nadeln kristallisierendes, in W. ll. Goldsalz lieferte. F. 200° ohne Zers. zu einer klaren, roten Fl., nachdem es vorher stark gesintert war. (0,45 g) Au 46,6%. — Durch den Nachweis toxischer Basen im Hunde- wie im Menschenharn ist die Frage nach der Giftigkeit des Harnes ihrer Lösung näher gebracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 1—8. 19/5. [28/3.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Emilio Gabutti, *Beitrag zur Kenntnis der analytischen Reaktionen des Coniins*. Bei Zusatz einer sehr verd. Nitroprussidnatriumsg. zu einer sehr verd. *Coniin*sg. entsteht allmählich, schneller beim Schütteln, eine intensive Rotfärbung, die langsam beim Stehen in Gelb übergeht, beim Kochen verschwindet und in der Kälte wieder erscheint. Bei Ggw. von A. tritt die Rk. nicht ein; in äth. Lsg. färbt sich nur die untere wss. Schicht. Auf Zusatz von SS., besonders konz., verschwindet die Rotfärbung, die durch Alkalien, aber nicht NH_3 oder Alkalicarbonate, in Gelb übergeht. Auf Zusatz von Aldehyd verwandelt sich die Rotfärbung in ein Violett, dann bei weiterem Zusatz des Aldehyds in ein Blau, um beim Überschufs des letzteren zu verschwinden. Im letztgenannten Falle oder bei Zusatz ungenügender Mengen Aldehyd tritt beim Eindampfen der Fl. auf dem Wasserbade ein charakteristischer, blauer Ring auf. Die Violett- oder Blaufärbung verschwindet beim Kochen der Lsg., ohne beim Abkühlen wieder aufzutreten, geht beim Stehen sehr schnell in Grün, dann allmählich in Gelb bei Einw. von Alkalidisulfiten, durch Mineralsäuren in Rosa und durch Essigsäure in Blau über. — *Piperidin*, *Piperazin*, *Amine* der Fettreihe, sowie *Nikotin* geben keine derartige Farbenrk. mit Nitroprussidnatrium. (Boll. Chim. Farm. 45. 289—90. April. Siena. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. J. J. Vandeveld, *Untersuchungen über chemische Hämolyse*. Im Verfolg seiner Verss. (vgl. Bull. de la Soc. chim. de Belgique 17. 253. 269; C. 1904. I. 592; Bull. du Service de Surveillance de la Fabr. et du Comm. des Denrées chim. 1904; C. 1904. II. 162; Chem.-Ztg. 29. 975; C. 1905. II. 1135; Chem.-Ztg. 30. 296;

C. 1906. I. 1678) hat Vf. weitere Reihen chemischer Körper — Alkohole, Aldehyde, Säuren, Äther, Essenzen — durch Bluthämolyse auf ihre Giftigkeit untersucht. Die Unterss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß die Methode das Auffinden und Dosieren gewisser Stoffe mit größerer Genauigkeit als auf gewöhnlichem Wege gestattet. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 288—337. Okt.-Nov.-Dez. 1905. [30/11. 1905.] Gent. Privatlab.) ROMA.

Technische Chemie.

Rudolf Mewes, *Über elektrolytische Metallgewinnung*. Vf. bespricht eingehend das Hauptverf. nach DRP. 157615 (C. 1905. I. 194). Bei der Darst. der Silicide, Boride und Aluminide muß es als ein besonderer Vorteil angesehen werden, daß man statt der schwer zu gewinnenden Elemente Si, B und Al ihre leicht darstellbaren Legierungen mit Fe, Na etc. benutzen kann. Um das Verf. auch bei Verarbeitung von Metalloxyden an Stelle der Metalle verwerten zu können, scheidet man in dem mit einem geeigneten Metall- oder Metalloidalhaloid beschickten ersten Teil eines zweiteiligen elektrischen Ofens Metall oder Metalloid und Halogen gesondert ab, leitet das Halogen in den zweiten Teil des Ofens, in dem man ein Gemisch aus dem Oxyd oder Carbonat eines Metalls oder Metalloids, auch aus einer Doppelverb. wie Na-Aluminat, Mg-Aluminat, Eisenspinell, Dolomit etc. und Kohle mit einem Metallhaloid als Flufsmittel glühend erhält. Das Halogen verbindet sich hier mit dem Metallradikal der Sauerstoffverb., der Sauerstoff aber vereinigt sich mit der Kohle zu CO oder CO₂. Da die beiden Teile des Ofens miteinander in Verb. stehen, so ist für einen stetigen Ersatz des Metallhaloids gesorgt. (Elektrochem. Ztschr. 13. 11—15. April. Berlin.) LEIMBACH.

Carl Millberg, *Kupfervitriolgewinnung aus Kiesabbränden und minderwertigen Kupfererzen*. Da die Verhüttung der für die Schwefelsäurefabrikation in Frage kommenden Pyrite auf Kupfer auf gewöhnlichem Wege nicht lohnend, und der Bedarf an Kupfervitriol gestiegen ist, wird versucht, das letztere direkt aus den Laugen, unter Umgehung der chlorierenden Röstung und der nachfolgenden Zementierung, darzustellen. Berücksichtigt wurden nur gut abgeröstete Abbrände, welche das Kupfer als Sulfat, Oxyd, Oxydul, Sulfid enthalten, und zunächst das zur Entfernung des Eisens aus metallhaltigen Laugen in der Technik bereits verwandte Verf. — Oxydation des Eisenoxydulsulfats durch Luft bei Ggw. von Alkali — zur *Trennung des Kupfers vom Eisen* angewandt. Da Kupferoxyd und sein Hydrat von Eisenoxydulfat nach der Formel:



gel. wird und bei der Oxydation das Alkali zu vertreten vermag, liefs sich der Prozefs so leiten, daß nach 4—6 Stunden alles Eisen als basisches Ferrisulfat niedergeschlagen, und das Kupfer bis auf unmerkliche Spuren gel. war, indem nur ca. $\frac{2}{3}$ der theoretisch nötigen Menge Alkali zugesetzt wurde. Verdünnen auf 18—20° Bé. und Erwärmen auf 35—40° begünstigen die Oxydation. Zur Erzielung reinerer und billigerer Ware wurde das NaOH durch Kalkmilch ersetzt. Das dem Nd. gelegentlich noch beigemengte Cu kann durch Waschen mit H₂SO₄-haltigem W. gewonnen werden.

Da frisch gefälltes Manganoxydulhydrat sich mit CuSO₄ nach der Formel: MnO₂H₂ + CuSO₄ = CuO₂H₂ + MnSO₄ quantitativ umsetzt, gelingt die *Trennung*

des Kupfers von Mangan durch Fällen des Kupfers mit der nötigen Menge Kalkmilch in der Siedehitze. In analoger Weise läßt sich Cu und Zn trennen. Das Aluminium wird durch Kalkmilch eher als das Cu niedergeschlagen und setzt sich nicht mit CuSO_4 um. Es findet sich schon bei dem basischen Eisenoxydsulfatnd. Kobalt und Nickel werden dagegen ebenfalls in Lsg. gehalten. Das gefällte basische CuSO_4 wurde weiterhin mit der für eine Lauge von 40°Bé. nötigen Menge H_2SO_4 und W. gekocht und der Gips entfernt. Gewonnen wurde 99%ig. Kupfervitriol. Die Mutterlaugen wurden mehrmals zum Auflösen verwandt und können eventuell durch Kalkmilch gereinigt werden. Schädliche Abwässer werden so vermieden. Außer dem gesamten Cu lassen sich auch die sonstigen in den Abbränden etwa vorkommenden wertvollen Metalle leicht gewinnen. (Chem.-Ztg. 30. 511—13. 26/5. Paris-Wiesbaden. Lab. von F. BENKER & E. HARTMANN.) MEUSSEB.

H. Wendelstädt u. A. Binz, *Zur Kenntnis der Gärungsküpe.* Mit Zinkstaub, Ferrohydroxyd oder Natriumhydroxyd läßt sich Indigo in den kleinsten Bechergläsern verküpen. Die Gärungsküpe, z. B. die *Waidküpe*, konnte bisher nur bei einer Menge von mindestens 12 l. in Gang gesetzt werden. Die Vf. haben nun gefunden, daß man auch die Waidküpe in beliebig kleinen Mengen in Gang setzen und weiterführen kann, wenn man nur für Abschluß der Luft Sorge trägt. Die die Verküpfung bewirkenden Mikroorganismen entziehen nur dann dem Indigo den Sauerstoff, wenn ihnen der Luftsauerstoff durch eine hohe Flüssigkeitsschicht oder durch geeignete Apparatur abgeschnitten ist. In der Praxis der Waidfärberei ist es bereits als zweckmäßig bekannt, die Küpe mit einem Deckel und Tüchern zu schließen. — Vf. suchten auch den wirksamen Mikroorganismus zu isolieren. Aus dem Waid isolierten sie zahlreiche Heubacillen, verschiedene Kokken u. Stäbchen u. zwei Hefearten, eine rote und eine weiße. Nur mit der weißen Hefe konnten vorher sterilisierte Küpen in Gang gebracht und weiter geführt werden; aber dies gelang auch nicht regelmäßig. Auch mit dem im Sauerartig vorhandenen *Bacterium levans* gelang einige Male die Verküpfung. Sichere Resultate sind aber noch nicht erzielt und die Arbeiten sollen fortgesetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1627—31. 12/5. [14/4.] Bonn. Pharm. Inst.) PRAGER.

Charles F. Mabery u. William O. Quayle, *Über die Zusammensetzung des Petroleum.* Die Schwefelverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Kanadischen Petroleum. Vf. berichten über die Resultate einer schon vor einer Reihe von Jahren begonnenen Unters. des Schwefelöls aus Kanadischem Leuchtpetroleum. 225 l des rohen Schwefelöls wurden zunächst durch häufig wiederholte Destst. im Vakuum in innerhalb 2°sd. Fraktionen zerlegt. Die so erhaltenen Destillate sind Gemische, die auf folgende Weise in ihre Konstituenten zerlegt werden können: 300—400 g des Öles werden in einer großen Flasche mit überschüssiger alkoh. HgCl_2 -Lsg. geschüttelt. Dabei scheidet sich ein dicker Nd. aus, der bei den niedrigeren Fraktionen kristallinisch ist, bei den schwerer flüchtigen eine dicke, visköse M. bildet und bei den oberhalb 160° (50 mm) sd. Fraktionen ölig ist. Über dem A. scheidet sich ein leichtes, S-freies Öl und beim Verd. des A. ein von ersterem verschiedenes, noch leichteres Öl ab. Aus dem HgCl_2 -Nd. wird die S-Verb. nach dem Auswaschen mit A. und sehr leicht fl. Gasolin, durch Zers. mit H_2S bei Ggw. von A. abgeschieden. Zur vollkommenen Beseitigung des S-freien Öles muß die HgCl_2 -Fällung nochmals wiederholt werden. Auf diese Weise konnte eine Reihe von S-Verbb. isoliert werden, deren Zus. der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ entspricht. Sie gehören nicht der Äthylensulfidreihe an, wie sich aus ihren Rkk. und den sehr hohen D.D. ergibt. Ihrer empirischen Zus. nach entsprechen sie den

synthetisch noch nicht dargestellten Hydrothiophenen. MABERY schlägt für diese Verb. den Namen *Thiophan* vor.

Heptylthiophan, $C_7H_{14}S$, Kp_{50} . 74—76°, Kp_{760} . 158—160°, D. 0,8878, Brechungsindex 1,468. — *Oktylthiophan*, $C_8H_{16}S$, Kp_{50} . 81—83°, Kp_{760} . 167—169°, D²⁰. 0,8929, Brechungsindex 1,4860. — *Isooktylthiophan* (der Ausdruck „Isooktyl“ wurde nur zur Unterscheidung von der isomeren Verb. gewählt), $C_8H_{16}S$, Kp_{50} . 94—96°, Kp_{760} . 183—185° unter teilweiser Zers., D²⁰. 0,8937. — *Nonylthiophan*, $C_9H_{18}S$, Kp_{50} . 106 bis 108°, Kp_{760} . 193—195°, D²⁰. 0,8997, Brechungsindex 1,4746. — *Decylthiophan*, $C_{10}H_{20}S$, Kp_{50} . 114—116°, Kp_{760} . 207—209°, D²⁰. 0,9074, Brechungsindex 1,4766. — *Undecylthiophan*, $C_{11}H_{22}S$, Kp_{50} . 128—130°, D²⁰. 0,9147, Brechungsindex 1,480. — *Quatuordecylthiophan*, $C_{14}H_{28}S$, Kp_{50} . 168—170°, Kp_{760} . 266—268°, D²⁰. 0,9208, Brechungsindex 1,4892. — *Sedecylthiophan*, $C_{16}H_{32}S$, Kp_{50} . 184—186°, Kp_{760} . 283—285° unter teilweiser Zers., D. 0,9222, Brechungsindex 1,4903. — *Oktoedecylthiophan*, $C_{18}H_{36}S$, Kp_{50} . 198—202°, Kp_{760} . 290—295° unter teilweiser Zers., D²⁰. 0,9235.

In dem ursprünglichen Öl sind zweifellos noch höhere Glieder dieser Reihe enthalten, doch wurden diese nicht isoliert. Wie mit $HgCl_2$, geben die Thiophane auch mit H_2PtCl_6 Additionsprodd., die dicke, visköse Öle bilden. Beim Erhitzen mit C_2H_5J im Rohr werden in kleinen Prismen kristallisierende Additionsprodd., $C_nH_{2n}S \cdot C_2H_5J$, gebildet, die beim Erwärmen mit Ag_2O und W. alkal. Hydroxyde geben: $JSC_2H_5 \rightarrow HOSC_2H_5$. Brom vereinigt sich mit fast explosiver Heftigkeit mit den Thiophanen unter Entw. einer dem Br äquivalenten Menge HBr. Das Verhalten gegen Br ist durchaus verschieden von dem der ungesättigten KW-stoffe. Wahrscheinlich vereinigt sich ein Teil des Broms mit dem S, aber infolge des leichten Ersatzes des Methylen-H beginnt sofort die Entw. von HBr. Die Thiophane werden durch oxydierende Agenzien leicht angegriffen. Die Oxydation schreitet leicht bis zur B. von H_2SO_4 fort, kann aber so geleitet werden, daß sie bei der B. von Sulfonen (aber nicht von Sulfoxyden) stehen bleibt. Die beste Ausbeute an Sulfonen wird erhalten, wenn das Öl langsam unter Kühlung einer Lsg. der 1,5-fachen ber. Menge $KMnO_4$ in der 30-fachen Menge W. zugesetzt wird. Die Lsg. wird mit Wasserdampf dest. und der Rückstand mit Ä. extrahiert. *Hexylthiophansulfon*, $C_6H_{12}SO_2$, wurde nicht vollkommen rein erhalten. — *Heptylthiophansulfon*, $C_7H_{14}SO_2$, dickes Öl, D²⁰. 1,1138. — *Oktylthiophansulfon*, $C_8H_{16}SO_2$, Öl, D²⁰. 1,1142. — *Nonylthiophansulfon*, $C_9H_{18}SO_2$, D²⁰. 1,1161. — *Undecylthiophansulfon*, $C_{11}H_{22}SO_2$, süßlich riechendes Öl, D²⁰. 1,1126. — *Dodecylthiophansulfon*, $C_{12}H_{24}SO_2$, wurde durch Oxydation der bei 142—144° (50 mm) sd. Fraktion mit $KMnO_4$ erhalten. D²⁰. 1,1372.

Ungesättigte KW-stoffe der Reihe C_nH_{2n} konnten in kleinen Mengen aus dem kanadischen Petroleum isoliert werden. Wahrscheinlich gehören dieselben der Äthylenreihe an. Sie wurden durch Analyse der mit HBr entstehenden Additionsprodd. identifiziert. *Hexylen* ist in geringer Menge in der bei 70—80° (760 mm) sd. Fraktion des kanadischen Petroleums enthalten. Bei 5-stündigem Erhitzen dieser Fraktion mit rauch. HBr auf 120° entsteht ein *Monobromhexan*, $C_6H_{12}Br$, Kp_{50} . 62—65°. Analog wurden dargestellt *Monobromheptan*, $C_7H_{14}Br$, aus den Fraktionen 98—102° (Kp_{50} . 76—80°, D. 1,1601), *Monobromoktan*, $C_8H_{16}Br$, aus der Fraktion 118—119° (Kp_{50} . 93—95°, D. 1,1836) u. *Monobromnonan*, $C_9H_{18}Br$, aus der Fraktion 140—141° (Kp_{50} . 110—113°, D. 1,2084). Aus höheren Fraktionen konnten keine solchen Additionsprodd. mit HBr erhalten werden. (Amer. Chem. J. 35. 404 bis 432. Mai. Case School of Applied Science. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von **ULRICH SACHSE.**

Kl. 1a. Nr. 169889 vom 15/8. 1905. [14/4. 1906].

Wilhelm Venator, Düsseldorf, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen u. dergl.* Zur Trennung der einzelnen Teile des Aufbereitungsgutes (*Erztrübe*) wird letzteres mit W. innig vermengt in einem Behälter zum Absetzen gebracht, worauf die wenig W. enthaltenden Schichten dadurch leicht trennbar gemacht werden, daß man den Gefälsinhalt ganz oder bis zu einer bestimmten Höhe, bis zum Gefrieren abkühlt und dann die Schichten durch Abgießen des nicht Gefrorenen oder durch Zersägen trennt. Dabei kann man im ersteren Falle nach dem Abgießen des nicht gefrorenen Teiles die gefrorene Schicht nur zum Teil wieder auftauen oder die ganz aufgetaute Schicht wieder zum Teil gefrieren lassen, um weitere Trennungen zu erhalten.

Kl. 1a. Nr. 170801 vom 13/7. 1905. [10/5. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163363 vom 9/3. 1904.)

Otto Witt, Freiberg i. S., *Verfahren zur Aufbereitung von Kupfererzen.* Nach dem Hauptpat. wird das mälsig gekörnte Erz der Selbstmahlung in Mischung mit einem feinkörnigen Stoff mittlerer, d. h. zwischen den Härten der zu trennenden Gruppen liegender Härte, vorzugsweise mit Eisenspänen unterworfen. Die weicheren Erzteile werden dabei in feinen Staub übergeführt, während die härteren Körner beinahe die Größe behalten, die sie im Anfange des Reibungsvorganges besaßen. Das Pulver wird von letzteren getrennt und die Eisenspäne mechanisch, z. B. auf magnetischem Wege abgeschieden. Um dieses Verf. auf Kupfererze anwendbar zu machen, wird nun als mittelharter Stoff *kupferhaltiges Eisen*, das durch Schmelzen von eisen- und kupferhaltiger Schlacke und dergl. gewonnen ist, verwendet. Das dabei von diesem etwa abgeriebene Pulver ist kupferhaltig, so daß dessen Beimischung zu dem erzeugten Erzpulver nicht schädlich ist; außerdem ist die benutzte Eisenart sehr billig.

Kl. 1b. Nr. 169812 vom 5/11. 1903. [19/4. 1906].

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schwed., *Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzschlämmen oder -sanden, besonders von Eisenerz.* Der Trübestrom fließt unter einem quer zu ihm mit einer unteren Kante sicher streckenden Magneten und einem um diesen im unteren Teile in Richtung des Trübestromes gedrehten Fördermittel, z. B. in einer magnetisch indifferenten Hohltrommel aus Zink oder Messing mit eingelegten Eisenlamellen vorbei. Dabei liegt die untere Kante des Magneten so über einem Setzbehälter mit Überfalleinlaß für das in W. aufgeschwemmte Gut (Trübe) u. gegenüberliegendem Überfallablaß, daß die unter dem Einfluß des Magneten in der Schwebelage gehaltenen, schwächer magnetischen Gutteilchen der den Setzbehälter durchfließenden Trübe noch unter dem Einfluß des Magneten zu dem Abflußüberlauf gelangen. Die stark magnetischen Gutteilchen setzen sich an der Trommel fest u. werden von dort im gegebenen Moment abgespült, während die gänzlich unmagnetischen Teilchen im Setzbehälter zu Boden sinken und von dort abgelassen werden.

Kl. 4c. Nr. 169595 vom 3/6. 1905. [21/4. 1906].

Gasmaschinenfabrik Aktiengesellschaft, Amberg, *Mischregler zur Erzielung eines Gasgemisches von bestimmtem spezifischen Gewicht.* Um z. B. Gemische von

brennbaren Gasen und Luft von bestimmtem spez. Gewicht herzustellen, bedient man sich bereits der bekannten Gaswagen, die die Mengen der zu mischenden Gase durch Änderung der Querschnitte der Eintrittsöffnungen der zu mischenden Gase regeln. Diese Regler haben einen mit einer Gasart, bezw. Luft gefüllten, geschlossenen Verdrängungscyliner als Gewichtseinheit. Hierbei sind bei Temperatur-, Feuchtigkeits- und Barometerschwankungen bedeutende Gewichtsunterschiede der von der Außenluft beeinflussten, zu mischenden Gase unvermeidlich, während dies bei dem in dem geschlossenen, als Gewichtseinheit dienenden Verdränger befindlichen Gase nicht der Fall ist, woraus sich Schwankungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches ergeben. Um dem abzuhelpen, wird der Innenraum des als Gewichtseinheit dienenden Verdrängers dauernd mit der atmosphärischen Luft in Verb. gebracht.

Kl. 4g. Nr. 170326 vom 2/8. 1905. [7/5. 1906].

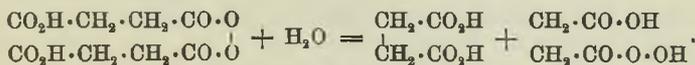
Drägerwerk Heintr. & Bernh. Dräger, Lübeck, Knallgasbrenner, insbesondere für Kalklichtlampen. Dieser Knallgasbrenner besitzt zwei oder mehrere Saugdäusen, welche durch getrennte oder von einer Hauptleitung abgezweigte, abschließbare Sauerstoffleitungen gespeist werden, das brennbare Gas aus einer gemeinsamen Leitung ansaugen u. das Gasgemisch in eine Mischkammer treiben. Durch Ab- oder Anstellen der einzelnen Sauerstoffdüsen ist man nun im Stande, die Lichtstärke des Brenners beliebig zu regeln, was bei den bisher nur mit einer Saugdüse für die Zufuhr des Sauerstoffs versehenen Knallgasbrennern nur in sehr geringen Grenzen möglich war.

Kl. 12o. Nr. 170727 vom 19/4. 1904. [26/5. 1906].

Frederick Stearns & Co., Detroit (Mich., V. St. A.), Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren. Das Verf. besteht darin, daß man die Mischung des gepulverten Säureanhydrids mit einer Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd so lange schüttelt, bis sich ein fester Nd. bildet, der aus fast reiner Superoxydsäure besteht. So erhält man z. B. *Bernsteinsuperoxydsäure* aus *Bernsteinsäureanhydrid* und *Wasserstoffsuperoxyd* nach der Gleichung:



Das Prod. bildet sehr kleine, plattenförmige Kristalle, wl. in W., A., Essigsäure, Essigester, Ä., fast unl. in Chlf. und Bzl. Die Kristalle lösen sich in 120 Tln. W., beim Stehen der Lsg. findet Hydrolyse statt, so daß sich dann eine weitere Menge Superoxydsäure auflöst:



Sowohl die Superoxydsäure als auch die bei der Hydrolyse entstehende *Überbernsteinsäure* besitzen keimtötende Eigenschaften. Bei längerem Stehen der Lsg. zerfällt die *Überbernsteinsäure* in *Bernsteinsäure* u. *Wasserstoffsuperoxyd*. In der Patentschrift sind noch erwähnt: Die *Glutarsuperoxydsäure* aus *Glutarsäureanhydrid* und die *Peroxydphthalsäure* aus *Phthalsäureanhydrid* und *Wasserstoffsuperoxyd*.

Kl. 12o. Nr. 171146 vom 25/5. 1905. [26/5. 1906].

Rudolf Sommer, Wien, Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride. Es wurde gefunden, daß sich die SS. in einfachster Weise und mit vorzüglichen Ausbeuten in *Säureanhydride* überführen lassen, wenn man *Siliciumtetrafluorid* auf die erwärmten, entwässerten Salze der SS. einwirken läßt. Da der nach dem Ab-

destillieren des Anhydrids verbleibende Rückstand durch Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Sand neuerdings auf Tetrafluorid verarbeitet werden kann, so läßt sich die Anhydrisierung der SS. mit Schwefelsäure, Sand und einer einmal zu beschaffenden Menge Flußspat durchführen. In der Patentschrift ist die Darst. von *Essigsäureanhydrid* und von *Benzoessäureanhydrid* ausführlich erläutert.

Kl. 12 p. Nr. 170907 vom 10/1. 1905. [16/5. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß man die Umwandlung der *Dialkylthiobarbitursäuren* in *Dialkylbarbitursäuren* erzielen kann, indem man jene Körper mit l. Schwermetallsalzen, wie z. B. Blei- u. Kupfersalzen in Lsg., längere Zeit kocht. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylthiobarbitursäure*.

Kl. 22 b. Nr. 170562 vom 29/6. 1904. [10/5. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe*. Behandelt man die durch Reduktion der im Pat. 167410 (vgl. C. 1906. I. 1065) beschriebenen o-Nitroaminoanthrachinone erhältlichen o-Diamine der *Anthrachinonreihe*, z. B. das 1,2- u. das 2,3-Diaminoanthrachinon, mit o-Diketonen, z. B. mit β -Naphtochinon, Phenanthrenchinon, β -Anthrachinon oder dem Oxydationsprodukt des Alizarinblaus, so gelangt man zu sehr wertvollen Kondensationsprodd., welche allem Anscheine nach Azine und im Gegensatz zu den bisher bekannten Azinen Farbstoffe sind, welche ungebeizte Baumwolle in der Küpe anfärben. — Azin aus 2,3-Diaminoanthrachinon und β -Naphtochinon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle C_{14}H_8$, Nadelchen, Lsg. in h. Nitroblz. gelb, in konz. H_2SO_4 rot, in 30%igem Oleum rotbraun; in alkal. Natriumhydro-sulfatlsg. ll., orange. — Azin aus demselben o-Diamin und Phenanthrenchinon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle C_{14}H_8$, gelbe Nadelchen, Lsg. in den vorgenannten Lösungsmitteln gelb; karmoisinrot, 2 Bänder im grünen Teil des Spektrums; leuchtend rot; wenig löslich orange. — Azin aus demselben o-Diamin und β -Anthrachinon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle C_{14}H_8$, aus Anilin gelbe Prismen; Lsg. (wie vorstehend) gelb; grau; schmutziggrün; wl. orange. Durch Oxydation dieses Prod. erhält man einen gelben Körper, der durch Reduktion in einen blauen Küpenfarbstoff übergeht. — Azin aus demselben o-Diamin u. dem Oxydationsprodukt des Alizarinblaus (gelbe, prismatische Kriställchen, l., gelb, in Mineralsäuren; in organischen Lösungsmitteln zll., gelb; durch Reduktionsmittel wird Alizarinblau zurückgebildet, woraus sich der o-chinonartige Charakter des Oxydationsprod. ergibt); Lsg. (wie vorstehend) gelb; gelb; gelb; ll., braun. — Azin aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Phenanthrenchinon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle C_{14}H_8$, gelbe, rosettenförmig gruppierte Nadelchen, Lsg. (wie vorstehend) gelb; karmoisinrot, 2 Bänder im grünen Teil des Spektrums; violett; blaue, wl. Flocken. — Bei der Kondensation aus demselben o-Diamin und β -Naphtochinon erhält man zwei Reaktionsprodd.: A) helle, bräunlichrote Nadeln, B) dunkle, körnige Kriställchen; die blaue Lsg. von A) in Salpetersäure (42° Bé.) wird beim Erwärmen intensiv rot, die blaugüne Lsg. von B) braun; beide gehen durch Oxydation in ein gelbes Azin über, das bei der Reduktion einen blauen Küpenfarbstoff liefert. Lsg. beider (wie vorstehend) orange-gelb; grün; schmutziggrün; wl. dunkle Flocken.

Schluss der Redaktion: den 18. Juni 1906.