Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 9. 29. August.

Apparate.

M. Kusnezow, *Ein neuer Exsikkator zum Trocknen der Gase.* Derselbe besteht aus einem Messingcylinder, der oben in einen Kapillarhahn ausläuft u. unten durch einen breiten Gummistopfen geschlossen wird, durch den eine Glasröhre geht, welche mit einem Hg-Niveaugefäfs verbunden ist. Durch die untere Öffnung wird P_2O_5 hineingebracht u. hierauf, durch Hebung des Niveaugefäfses, der ganze Cylinder mit Hg gefüllt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 453—54. 4/7. 1906. [8/11. 1905.].)
V. ZAWIDZKI.

A. Villiers, *Abänderung des Maquenneschen Waschapparates.* (Fig. 38.) Dieselbe besteht darin, dafs eine Kugel entweder aufsen oder im Innern angebracht wird, welche ein Zurücksteigen von Fl. verhindern soll und gleichzeitig den App. geeignet macht zur Best. von CO_2 u. H_2O. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 211. 15/6.) DITTRICH.

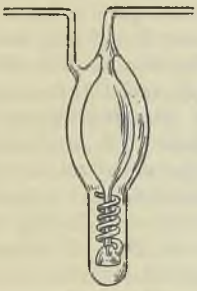


Fig. 38.

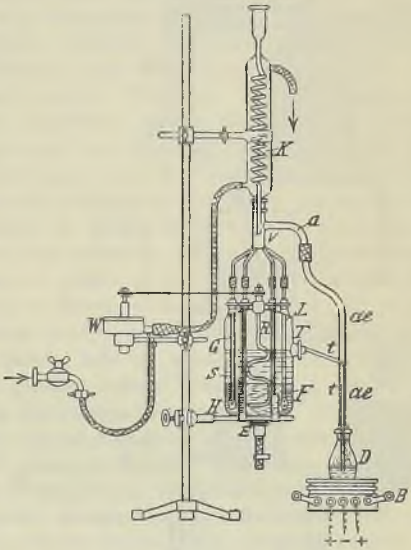


Fig. 39.

C. Zelmanowitz, *Über einen neuen Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mittels Äther, Ligroin etc. sowie anderer Lösungen mittels damit nicht mischbarer, spezifisch leichterer Solvenzien.* Die zu extrahierende Fl. *F* (Fig. 39) befindet sich, mit Ä. überschichtet, in dem auf dem Stativring *H* ruhendem Gefäfs *G*. Das Kölbchen *D* enthält ebenfalls Ä. und wird mittels des elektrischen Heizkörpers *B* erwärmt. Der aufsteigende Ätherdampf gelangt durch *ae* und *a* in den Kühler *K*, wo er kondensiert wird und durch den „Verteiler" *V* in vier Röhren hinabfliefst, die in das tubulierte Gefäfs *G* führen und unten je in einer kleinen, mit mehreren

Löchern versehenen Kugel endigen. Hierdurch kommt der Ä. in feiner Verteilung, die noch besonders durch einen mittels der Turbine *W* getriebenen Schlangenrührer oder WITTschen Rührer *R* erhöht wird, mit der zu extrahierenden Fl. *F* in Berührung, mischt sich allmählich mit der über ihr stehenden Ätherschicht *S* und fliefst dann, *T* als Überlauf benutzend, durch *t* nach *D* zurück. Der Hahn am unteren Tubus *E* und die obere kleine Öffnung *L* dienen zum Ablassen bezw. Einfüllen der Fll. in *G* sowohl für den Gebrauch, als auch zur Reinigung, ohne den App. auseinandernehmen zu müssen, sowie endlich behufs Beseitigung von Emulsionen bei *S*, wofür besondere Vorschriften gegeben werden. Entgegen den Angaben der Figur läfst man vorteilhafter das W. erst durch den Kühler und dann durch die Turbine laufen. — Der App. — D.R.P.a. — besitzt keine Glasschliffe, kann in jeder beliebigen Gröfse (Kapazität von *G* bis 1 l) hergestellt werden und wird von ALBERT DETTLOFF, Berlin NW. 6. Luisenstrafse 59, in den Handel gebracht. (Biochem. Ztschr. **1**. 253—58. 27/7. [30/6.] Berlin, Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) HAHN.

A. W. Browne u. M. F. Mehling, *Ein modifizierter Schwefelwasserstoffapparat.* Bei Anwendung eines OSTWALDschen Schwefelwasserstoffapp. (Z. f. anal. Ch. **31**. 183; C. **93**. I. 683) im Lab. der Cornell-Univ., in dem 50—125 Studenten auf einmal mit analytischen Arbeiten beschäftigt sind, haben sich verschiedene Mifsstände herausgestellt. Diese werden hervorgerufen dadurch, dafs 1. das Gas nicht unter gleichmäfsigem Druck entwickelt wird, 2. die steigende Ansammlung von verbrauchter S. in der untersten Flasche die aktive Oberfläche des Schwefeleisens wesentlich verringert, 3. das ständige Tropfen der S. auf eine Stelle zur B. von Kanälen im FeS führt, u. 4. der App. zuviel Aufmerksamkeit erfordert. Zur Beseitigung dieser Mängel haben Vff. den OSTWALDschen App. mehrfach modifiziert. Die schliefslich als befriedigend erachtete Form ist in Fig. 40 abgebildet. *A*, *B* u. *C* entsprechen den wesentlichen Teilen der App. von OSTWALD, KÜSTER u. BRADLEY. *A* u. *B* fassen je 14 l, während *C* beträchtlich kleiner ist. Aus *B* fliefst HCl (gleiche Teile käuflicher konz. S. u. W.) durch *m* nach *C* und dann durch *n*, *o* u. *p* in die FeS enthaltende Flasche *A*. Das entwickelte Gas geht durch *q* in eine mit W. gefüllte Waschflasche u. dann durch ein Bleirohr nach den Schränkchen, wo es gleichzeitig 52 Auslässen entnommen werden kann. Zur Einschränkung des Gasverbrauches werden die von PARSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 231;

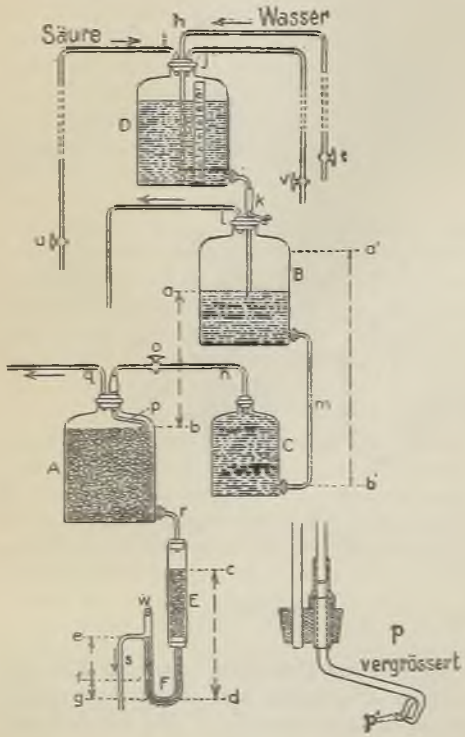


Fig. 40.

C. **1903**. I. 944) angegebenen Einrichtungen angewendet. Die beim OSTWALDschen App. beobachteten Mängel werden durch die folgenden Vorkehrungen beseitigt: Der Zufluſs der S. zum Schwefeleisen erfolgt durch zwei Öffnungen von kleinem Durchmesser. Bei geringem H_2S-Verbrauche sickert die S. langsam aus den beiden Spitzen *p'*, flieſst aufsen an den Röhren herunter u. tropft an den beiden Biegungen auf die feste M. Bei starkem Gasverbrauch dagegen wird die S. automatisch einige Sekunden lang in zwei divergierenden Strahlen herausgezogen, so daſs eine verhältnismäſsig groſse Oberfläche der festen M. sofort von der S. befeuchtet u. augenblicklich eine beträchtliche Menge Gas entwickelt wird. Sobald der Druck sich wieder ausgeglichen hat, regelt sich der weitere Zufluſs von S. entsprechend dem Gasverbrauche. Für eine frische Füllung des App. ist es empfehlenswert, Schwefeleisen zu verwenden, das einige Zeitlang in Eisenchlorürlsg. gelegen hat. Die beim OSTWALDschen App. auftretenden Druckschwankungen werden durch Anwendung der Flasche *D* beseitigt. Wenn alle drei Hähne *t*, *u* u. *v* der Glasröhren *h*, *i* u. *j* geschlossen sind, flieſst nur so viel S. durch *k* aus, wie nötig ist, um das Niveau in *B* konstant zu erhalten. Der obere Teil von *k* soll an keinem Punkte genau horizontal sein, und der innere Durchmesser nicht weniger als 1,5 cm betragen. Das Rohr *l* dient zur Ableitung von Dämpfen, die sich event. in *B* sammeln. Da in *B* meist Atmosphärendruck ist, ist das Ende von *l* offen. Um *D* zu füllen, wird das kurze Schlauchstück bei *k* durch einen Quetschhahn geschlossen. Das Rohr *h* reicht bis zum Boden eines 6,5 l W. enthaltenden Cylinders, das Rohr *i* bis zum Boden einer Korbflasche mit käuflicher konz. HCl, während *j* mit einer gut wirkenden Saugpumpe in Verbindung steht. Zur Füllung von *D* werden *t* u. *v* geöffnet u. *u* geschlossen, und die Pumpe in Tätigkeit gesetzt. Wenn ca. 6,5 l W. eingesaugt sind, wird durch *u* die gleiche Menge S. eingeführt. Dann wird *u* wieder geschlossen, durch *h* kurze Zeitlang Luft eingesaugt und dadurch die S. mit dem W. vollkommen gemischt. *t* wird dann geschlossen, und der Quetschhahn von *k* entfernt. Eine Füllung reicht bei 275 Laboranten wenigstens eine Woche lang, bei weniger entsprechend länger. Die verbrauchte S. flieſst durch *r*, dessen innerer Durchmesser mindestens 1,5 cm beträgt, in das Glasrohr *E*, das einen Durchmesser von ca. 5 cm hat. *E* ist mit FeS-Stückchen gefüllt u. hat den Zweck, einmal die Neutralisation der S. vollkommen zu Ende zu führen u. dann anzuzeigen, bis zu welchem Grade die Neutralisation in *A* bewirkt worden ist. Wird ein Aufbrausen in *E* beobachtet, so ist dies ein Zeichen dafür, daſs zu wenig FeS in *A* vorhanden ist, oder daſs sich Kanäle in demselben gebildet haben. Aus *E* flieſst die verbrauchte S. in das U-Rohr *F*, dessen innerer Durchmesser nicht weniger als 2 cm betragen soll. Der rechte Schenkel von *F* ist zugeschmolzen u. hat zwei seitliche Öffnungen, damit keine FeS-Stückchen nach *F* gelangen können. Der linke Schenkel von *F* hat ein Seitenrohr *s*, durch das die verbrauchte S. schlieſslich abflieſst. Der untere Teil von *F* ist mit Quecksilber gefüllt, dessen Menge so bemessen wird, daſs die Summe der Drucke, die durch die vertikalen Linien *fg* u. *ef* repräsentiert werden, gröſser ist, als der Druck *ab*. $fg + ef$ könnte auch gröſser sein, als der theoretische Maximaldruck *a' b'*, doch ist dies nicht erforderlich, jedenfalls muſs $fg + ef$ kleiner sein, als $ab + cd$, da sonst die verbrauchte S. nicht ausflieſst. Das Quecksilber wird mittels einer Pipette durch *w* eingeführt. Wenn lange Zeit nur wenig Gas verbraucht wird, so muſs *p* von Zeit zu Zeit um 90° gedreht werden, damit sich keine Kanäle im Schwefeleisen bilden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 838—45. Juli. Ithaca, N.Y. Cornell-Univ.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Nasini, *Die Grundgesetze der chemischen Stöchiometrie und die Atomtheorie. Prof. Ostwalds Faraday-lecture.* (Z. f. Elektroch. **10**. 572; C. **1904**. II. 806.) Historischer Überblick über die Entw. der Atomtheorie. Die Grundgesetze sind unabhängig von jeder Theorie gefunden und haben durch die Theorie nur die einfachste Erklärung gefunden; sie sind aber weder Beweise der Atomtheorie, noch Deduktionen aus der Atomtheorie. Vf. rekapituliert OSTWALDs Gedankengang. Den Übergang vom hylotropen Körper zum chemischen Individuum erkennt er in der OSTWALDschen Fassung nicht an. Denn in OSTWALDs Definition steckt nur die Konstanz der Proportionen und nicht die Zerlegbarkeit in Äquivalentzahlen. Vf. zeigt, dafs die OSTWALDschen Indizien auf manche Lsgg. oder Gemische passen. Der Begriff: chemische Verb. ist vollständig unabhängig von der Gröfse des Existenzfeldes. Die Deduktion des Gesetzes der konstanten Proportionen aus der Aufstellung des Begriffes: chemisches Individuum ist unlogisch.

Nach OSTWALD sind Elemente solche Körper, die unter allen bekannten Bedingungen immer nur hylotrope Phasen geben. Dann wäre z. B. SiO_2 oder MgO ein Element, so gut wie der Kohlenstoff. Experimentelle Hypothesen, wenn sie auch in manchen Fällen (Semipermeabilität von Membranen, Vergasbarkeit aller Stoffe in der Theorie der verd. Lsgg.) segensreich gewesen sind, sind gefährlich. Die Gedankengänge von F. WALD, die OSTWALD so lobt, sind unfruchtbar. Sie bedeuten eine Überschätzung der Phasenregel. Vf. geht die Arbeiten von WALD kritisch durch.

Die Existenz des Gesetzes der konstanten Proportionen ist von der Existenz der Äquivalentzahlen vollständig unabhängig. Um das Gesetz der Äquivalenz abzuleiten, nimmt OSTWALD an, dafs nur eine einzige Verb. mehrerer Elemente existiert. Nachdem das Gesetz auf Grund dieser Hypothese abgeleitet ist, nimmt er an, dafs noch mehr Verbb. derselben Elemente existieren!

Vf. bespricht den von ihm und von Kollegen eingeschlagenen Lehrgang, um im Kolleg zu den Äquivalentzahlen zu gelangen. Sowohl OSTWALD wie WALD haben den Gedankengang RICHTERS ein wenig nach ihrem eigenen Bilde umgeformt. — Wenn OSTWALD in einem Zusatz zur Faraday-lecture quantitative Beziehungen zur Deduktion heranzieht, so verbessert er die Logik seiner Schlufsfolgerungen dadurch nicht. Er leitet damit nur das Gesetz der Äquivalentzahlen aus einfachen Versuchsdaten ab. Vf. schliefst: immer mufs OSTWALD stillschweigend die Existenz gewisser bestimmter Gröfsen annehmen, die nichts anderes sind als die Äquivalente.

Trotz aller Kontinuität mufs man den prinzipiellen Unterschied zwischen physikalischem und chemischem Vorgang, zwischen chemischer Verb. und physikalischem Gemisch scharf präzisieren. Von physikalischen Eigenschaften der Lsgg. kann man nie zu dem Gesetz der konstanten Proportionen gelangen! Die Grundlagen der Chemie sind genaue Analysen, nicht philosophische Deduktionen und Definitionen, wie auch DUHEM gegenüber betont werden mufs.

Vf. bespricht schliefslich die Stellung der *Atomtheorie* im Lehrgang. Manche Angriffe auf die Atomtheorie treffen wohl die alten DALTONschen Anschauungen, aber nicht die Molekulartheorie, wie sie sich durch AVOGADRO und CANIZZARO entwickelt hat.

Die kinetische Gastheorie hat nicht die ihr oft beigelegte Bedeutung; ihre Beweise sind Scheinbeweise. Die Verss., die Atomtheorie auch aus der organischen Chemie zu entfernen, sind sehr unzeitgemäfs. Führt doch sogar die Elektronentheorie auf die Grundideen der Atomtheorie zurück!

Wollte man im Lehrgang der Atomtheorie entraten, so würde man nur Nachteile für manchen Vorteil eintauschen.

Zum Schlufs bespricht der Vf. die CANIZZAROsche Zusammenfassung der Atomtheorie, die didaktisch die einfachste und beste ist. (Gaz. chim ital. **36**. I. 540—90. 18/7. 1906. [Juli-Okt. 1904.] Padua.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Über die Gestalt der spinodalen Kurven und der Faltenkurven.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **10**. 373; C. **1906**. I. 205) behandelt Vf. auf mathematischer Grundlage die Existenz eines Minimums der kritischen Temperatur, die Existenz eines Maximums der Dampftension und anderes. Hier kann nur auf das Original, das auch eine Anzahl zum Verständnis nötige Kurvenbilder enthält, verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **11**. 224—38. Juni.) LEIMBACH.

H. J. Hamburger, *Eine Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes sehr geringer Flüssigkeitsmengen.* Die Methode, bei welcher $^1/_2$, auch $^1/_4$ ccm Fl. zur Best. des osmotischen Druckes genügen, beruht auf dem Prinzip, dafs das Volumen der *Blutkörperchen* in hohem Mafse vom osmotischen Druck der Lsg. abhängt, in der sie sich befinden. Das Verf. besteht darin (bezüglich der Einzelheiten vgl. Original), dafs man in ein trichterförmiges Glasröhrchen, dessen cylindrischer Teil aus einem kalibrierten, unten zugeschmolzenen Kapillarrohr gebildet wird, die zu untersuchende Fl. — $^1/_2$ ccm — bringt. In andere trichterförmige Röhrchen von gleicher Form und Gröfse bringt man je $^1/_2$ ccm NaCl-Lsg. von verschiedenen Konzentrationen (von 0,8 % an) und beschickt alle Röhrchen mit 0,02—0,04 ccm Blut. Flüssigkeit und Blut werden tüchtig vermischt, eine halbe Stunde sich selbst überlassen, dann werden die Röhrchen zentrifugiert, bis die Bodensätze ihr Volumen nicht mehr ändern. Der osmotische Druck der zu untersuchenden Fl. wird dem jener NaCl-Lsg. entsprechen, in der das Blutkörperchensediment das gleiche Volumen besitzt, wie in der zu untersuchenden Fl. Die Methode gibt überaus zuverlässige Resultate. (Biochem. Ztschr. **1**. 259—81. 27/7. [5/7.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Wl. Kistjakowski, *Eine der Regel von Trouton für die latente Verdampfungswärme analoge Regel für die kapillaren Erscheinungen.* Nach TROUTON ist für nicht associierte Stoffe $\frac{\lambda \cdot M}{T} = K$, wenn $\lambda \cdot M$ die molekulare Verdampfungswärme u. T den Kp. bedeutet. Ganz entsprechend gilt am Kp. für die POISSONsche Kapillarkonstante a die Gleichung $\frac{a \cdot M}{T} = K'$. Für 90 genauer untersuchte, nicht associierte Fll. ist $K' = 0{,}0116$. Für associierte Fll. nimmt K' andere Werte an, doch erhält man für W. und Essigsäure wiederum den Wert 0,0116, wenn man ihnen das doppelte Molekulargewicht zuschreibt. Man kann daher diese Gleichung zur Best. von Molekulargewichten von Fll. benutzen. (Z. f. Elektroch. **12**. 513—14. 27/7. [7/7.] St. Petersburg. Polytechnikum. Phys.-chem. Lab.) SACKUR.

Wilh. Palmaer, *Einige Bemerkungen über das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.* Der Vf. gibt eine anschauliche, nur der Form nach neue Ableitung der bekannten KOHLRAUSCHschen Gesetze. (Z. f. Elektroch. **12**. 509—11. 27/7.) SACKUR.

Erich Marx, *Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Experimentaluntersuchung.* (Vgl. Physikalische Ztschr. **6**. 768; C. **1906**. I. 5.) Vf. stellt mit der

alten Versuchsanordnung noch neue Messungen an und gibt sein vollständiges Versuchsmaterial. Das arithmetische Mittel aus den einzelnen Beobachtungen ergibt als wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen den Wert der Lichtgeschwindigkeit mit einer Abweichung von $^1/_2$ % (mittlerer Fehler des Resultats $\pm$ 1,4 %, wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,9 %.) Damit ist die Berechtigung der Vorstellung von der Natur der Röntgenstrahlen als einer Erscheinung des Lichtäthers bewiesen. (Ann. der Physik [4] **20**. 677—722. 20/7. [17/4.] Leipzig. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Flavian Flawitzki, *Gesetzmäfsigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 478—93. 20/6. — C. **1906**. I. 313. 1217.) v. ZAWIDZKI.

Johannes Thiele, *Einige Vorlesungsversuche.* 1. *Relative Volumgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff.* Zwei auf gleiche Verdünnung evakuierte, mit guten Stopfen u. Hähnen verschlossene Kolben von dem Verhältnis der Volumina 1 : 16 hängen an einer empfindlichen Vorlesungswage und zeigen (durch Tara) gleiches Gewicht. In den gröfseren Kolben füllt man trockenen H aus einem KIPPschen App., in den kleineren trockenen O (aus $KMnO_4$ u. H_2O_2), läfst beide Male den Überdruck entweichen, wonach wieder Gewichtsgleichheit besteht. Füllt man schliefslich beide Kolben mit gemessenen Mengen W., so ergibt sich, dafs O 16 mal schwerer ist als H. Der Vers. bietet auch eine Demonstration der quantitativen *Zusammensetzung des Wassers* ohne Anwendung von Gewichten.

2. *Flammenquerschnitte.* Es wird ein Verf. u. ein App. gezeigt, um die heifse Zone einer Flamme durch Aufleuchten von Glühlichtstrümpfen in sehr sichtbarer Weise anzuzeigen. Es sei auf das Original verwiesen.

3. *Beeinflussung von Substituenten im Benzolkern.* Man löst in drei Reagensgläsern die drei Nitroaniline (fein gepulvert) in wenig konz. H_2SO_4 und giefst die farblosen Lsgg. in W. Das *o-Nitroanilin* scheidet sich unter starker Gelbfärbung grofsenteils aus, p-Nitroanilin bleibt in Lsg., diese wird deutlich gelb, m-Nitranilin wird weder gefällt, noch gefärbt. — Daraus geht hervor, dafs die basischen Eigenschaften der Aminogruppe durch die Nitrogruppe in o-Stellung am stärksten, in p-Stellung weniger, aber noch sehr deutlich u. in m-Stellung am wenigsten verringert sind. (LIEBIG's Ann. **347**. 140—42. 28/5. Strafsburg, Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

H. Rebenstorff, *Versuche über die Auflösung von Ammoniak in Wasser.* Eine 4 cm weite u. 50 cm lange Röhre ist einerseits enger ausgezogen, andererseits mit einem Flaschenhals versehen. Mit dem Flaschenhals taucht man sie in ein unter W. gesetztes, mit Quecksilber gefülltes Näpfchen und leitet von der anderen Seite Ammoniakgas ein, bis alle Luft verdrängt ist. Hebt man dann unter Festhalten des Näpfchens das Rohr aus dem Hg heraus, so wird das NH_3 fast augenblicklich von dem W. absorbiert. In anderer Form läfst sich derselbe Vers. unmittelbar danach wiederholen, indem man jetzt von neuem oben NH_3-Gas einleitet. Trotz der grofsen Absorptionsfähigkeit des W. für NH_3 läfst es sich hier durch das Gas verdrängen, indem sich bei ruhiger Oberfläche eine noch nicht millimeterdicke Schicht gesättigter Lsg. zwischen Gas und Fl. bildet, die eine weitere Absorption verhindert. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 232—33. Juli. Dresden.) LEIMBACH.

Wilh. Palmaer, *Ein Modell und ein Versuch zur Demonstration der Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse.* Die durch die verschiedene Geschwindigkeit von Anionen u. Kationen eintretende Konzentrationsänderung eines Elektrolyten während des Stromdurchganges kann durch ein einfaches Holzmodell anschau-

lich gemacht werden (cf. Abbildung im Original). Dasselbe ist einfacher als die bisher vorgeschlagenen. Als Demonstrationsvers. für die Vorlesung wird der folgende empfohlen. In ein U-förmiges Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser und etwa 70 cm Höhe wird vierfach normale HCl gefüllt. Als Kathode dient Pt, als Anode Ag; infolge der gröfseren Geschwindigkeit der $H^{\cdot}$-Ionen verliert die Anodenlsg. mehr HCl als die Kathodenlsg. u. wird spezifisch leichter. Elektrolysiert man am Anfang mit etwa 0,02 Amp., so steht die Anodenfl. nach 5 Min. etwa 4 mm höher als die Kathodenflüssigkeit. (Z. f. Elektroch. **12**. 511—13. 27/7.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Warburg und **G. Leithäuser**, *Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden. III.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **17**. 1; C. **1905**. II. 200.) In der Technik verwendet man Wechselstrom zur O_3-Darst. Die Vff. bestimmen die Stromausbeute (g O_3 pro Ampèrestunde) und die technische Ausbeute (g O_3 pro Kilowattstunde) in trockener Luft und trockenem O_2; sie benutzen dabei 4—8 nebeneinander geschaltete Kugeln als Spannungselektroden. Das Potential blieb während der stillen Entladung konstant. Die Konzentration des Ozons (g im cbm) ist der Stromausbeute proportional. Bei positiver Spannungselektrode sinkt die Stromausbeute für O_2 und Luft bedeutend rascher als bei negativer. Für Luft ist bis zu einer Konzentration des Ozons von ca. 4 g im cbm die Entladung aus positiver Kugel vorteilhaft, für gröfsere Konzentrationen die Entladung aus negativer Kugel. Mit schwacher Strombelastung ($0{,}023 \times 10^{-3}$ Amp.) werden bei einer Konzentration von 8—9 g O_3 im cbm noch ca. 30 g O_3 pro Kilowattstunde erhalten. (Ann. der Physik [4] **20**. 734—42. 20/7. [19/5.]. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Warburg und **G. Leithäuser**, *Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft. IV.* Bei der teilweisen Ozonisierung des Luftsauerstoffes (vgl. vorst. Ref.) tritt eine teilweise, die Ozonisierung hemmende Oxydation des Luftstickstoffes auf. Die nitrosen Gase werden in Ggw. von O_3 leicht von verd. NaOH absorbiert und im Nitrometer bestimmt. Die Menge des durch die stille Büschelentladung oxydierten Stickstoffs ist, wenn die Kugeln positive Spannungselektroden sind, zwischen 0 und 7 mm Partialdruck des W. von dem Feuchtigkeitsgehalt unabhängig und variiert, wenn man sie pro Ampèrestunde berechnet, auch wenig mit der Stromstärke, sobald man diese nur in mäfsigen Grenzen variiert. Verss. mit negativer Spannungselektrode liefern wechselnde Ergebnisse. Bei 80° wird mehr Stickstoff oxydiert als bei 19°; bei noch weiter gesteigerter Temperatur geht die Oxydation zusammen mit der Ozonisierung zurück. Ein langsamer Luftstrom, durch den man starke Funkenentladungen gehen läfst, zeigt kein O_3, wohl aber erhebliche Mengen von Stickoxyden (z. B. in mehreren Versuchen der Verfasser 6 ccm auf 9000 ccm Luft, die in einer Stunde durch den Apparaten streichen). Die Umstände werden studiert, unter denen die Prodd. der stillen Entladung in Luft die Nachbläuung der KJ-Lsg. hervorrufen. — Acide pernitrique oder perazotique (N_2O_6) bildet sich bei der Einw. von O_3 irgendwelcher Herkunft auf nitrose Gase. (Ann. der Physik [4] **20**. 743 bis 750. 20/7. [19/5.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Warburg u. **G. Leithäuser**, *Über den Einfluſs der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft V.*

Um den Sauerstoff oder die Luft mit Wasserdampf von niedriger Spannung zu sättigen, lassen die Vff. die Gase durch ein gebogenes, W. enthaltendes Glasrohr streichen, das in einem Kältebad aus A. steht, der durch fl. CO_2 abgekühlt wird. (Temperaturkonstanz 0,1°). Die Wasserdampfdrucke sind 0,29, 0,79, 2,35 u. 7 mm. Der Einflufs der Feuchtigkeit auf die Ozonausbeute (s. vorst. Ref.) ist von der Entladungsform abhängig. In feuchtem Gas ist die Neigung zur Funkenbildung gröfser, als in trockenem. Durch den Wasserdampf wird die O_3-Ausbeute bei O_2 weniger herabgesetzt als bei Luft, u. in beiden Fällen um so weniger, auf eine um so kleinere Entfernung von der Elektrode hin das Gas bei der angewandten Entladungsform zum Leuchten kommt. Wird die D. des Gases konstant gehalten, so steigt die Ausbeute bei O_2 bis 80° ein wenig mit der Temperatur an; bei Luft nimmt die Ausbeute mit der Temperatur um so mehr ab, je höher die Stromstärke ist. (Ann. der Physik [4] **20**. 751—58. 20/7. [19/5.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichs-Anstalt.)
W. A. Roth Greifswald.

A. Pochettino u. **G. C. Trabacchi**, *Über das Verhalten des Selens gegen Wechselströme.* Präpariert man die Selenzellen nicht in der üblichen Weise, sondern läfst man sie nach dem Aufbringen des geschmolzenen Se erkalten u. bringt sie dann in ein Bad von geschmolzenem Pb, in dem man sie erkalten läfst, so zeigen sie Anomalitäten. Die Vff. messen den Widerstand bei Wechselstrom von verschiedenen Spannungen u. den Widerstand im Dunkeln u. im Licht, nachdem direkt vorher eine Potentialdifferenz an die Zelle angelegt war. Die im Bleibad abgekühlten Zellen zeigen, ohne sichtbare Veränderung, anfangs einen sehr hohen Widerstand, der allmählich auf sehr kleine Werte sinkt. Der photoelektrische Effekt ist anfangs positiv, nach 10 Tagen Null u. nimmt nach 30 Tagen kleine, negative Werte an; d. h. der Widerstand im Licht steigt. Legt man 10 Sekunden lang einen Wechselstrom von ca. 100 Volt an, so steigt der Widerstand bei allen Zellen. Bei den gewöhnlichen Zellen steigt der photoelektrische Effekt dabei, bei den im Bleibad abgekühlten ist er vor der Anlegung des Potentials negativ, danach positiv. Letztere Zellen werden nach ca. 36 Stunden in Bezug auf Widerstand und photoelektrischen Effekt wieder normal, die gewöhnlichen erst nach ca. einer Woche. Bei den gewöhnlichen Zellen nimmt die Wrkg. des angelegten Wechselstromes auf Widerstand u. photoelektrischen Effekt mit steigender Voltzahl anfangs rasch zu, um dann von der Voltzahl fast unabhängig zu werden. Bei den im Bleibad behandelten Zellen wird der photoelektrische Effekt Null, wenn 40 bis 50 Volt angelegt werden; bei stärkerer Voltzahl steigt der Effekt rasch an. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 27—35. 1/7.) W. A. Roth-Greifswald.

Petru Bogdan, *Der Dissociationszustand der Salpetersäure in Wasser-Äthergemischen.* (cf. Z. f. Elektroch. **11**. 824; C. **1906**. I. 11.) Die früheren Unterss. wurden auf verdünntere Lsgg. ausgedehnt. Zunächst ergab sich durch Kp.-Beststs., dafs die Salpetersäure in äth., mit W. gesättigter Lsg. nicht ihr normales Mol.-Gew. besitzt. In sehr verd. Lsgg. ($<$0,15 n.) scheint eine Dissociation einzutreten, in konzentrierteren Lsgg. besitzt sie ein zu hohes Mol.-Gew. Dementsprechend besitzen die verdünnteren Lsgg. ein merkliches elektrisches Leitvermögen. Das molekulare Leitvermögen nimmt mit der Konzentration zu, möglicherweise, weil die Löslichkeit des W. im Ä. mit steigendem HNO_3-Gehalt zunimmt. Die Leitfähigkeiten der mit Ä. gesättigten wss. Lsgg. zeigen bei 25° die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für HNO_3 in ihnen; die Konstante beträgt in 0,1—0,028 n. Lsgg. 1,39. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit sind kleiner als in den gleich konz. rein wss. Lsgg., da ja nach Arrhenius ganz allgemein das Leitvermögen einer wss. Lsg. durch Zusatz eines Nichtelektrolyten vermindert wird. Zur Berechnung des Dissociationsgrades wurde für λ_∞ der Wert 344 angenommen, der in 0,006 n.

Lsg. erreicht war. Berechnet man mit diesem Werte den undissociierten Anteil, so findet man, dafs für diesen der Verteilungssatz zwischen Ä. und W. nicht gilt, falls die HNO_3 in Ä. nicht dissociiert ist. Andererseits kann man den Verteilungssatz als gültig annehmen und nunmehr den Dissociationszustand der HNO_3 in der äth. Lsg. berechnen; dann ergibt sich aus verschieden konz. Lsgg. im Mittel für die Dissociationskonstante im Ä. der Wert $1{,}66 \cdot 10^{-4}$. Für höher konz. Lsgg. verlieren diese Konstanten ihre Bedeutung. (Z. f. Elektroch. **12**. 489—93. 20/7. [28/6.] Jassy. Lab. f. Akustik u. Optik.) SACKUR.

Fritz Krull, *Der Hydrolith.* Der von GEORGE F. JAUBERT hergestellte Hydrolith ist eine *Verb. von Wasserstoff und Calcium* und wird durch Einw. von Ca auf ein Metallsalz gewonnen. Durch blofsen Zusatz von W. entwickelt sich aus ihm H, und zwar aus 1 kg Handelsware 1000 Liter = 1 cbm H, aus 1 kg chemisch reinem 1150 l H. Zunächst kommt er zur Erzeugung von H für die Füllung von Luftballons für militärische Zwecke in Betracht. Sein Transport verlangt nur einen geringen Teil der Mittel, welche der Transport eines schon gefüllten Ballons erfordert. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1233—34. 6/7. Paris.) BLOCH.

Tullio Costa, *Untersuchungen über die Existenz der Chromsäuren mittels des elektrischen Leitvermögens.* Die früheren Arbeiten werden rekapituliert; sie machen die Existenz von $H_2Cr_2O_7$ am wahrscheinlichsten. Vf. bestimmt die Kp.-Erhöhungen von 1,5—11,5%igen wss. Lsgg. von CrO_3. Die auf $H_2Cr_2O_7$ berechneten molekularen Erhöhungen liegen zwischen 14 u. 16, sprechen also für die Existenz einer vollständigen Dissociation, was mit den Leitfähigkeitswerten harmoniert. Nach der von MOISSAN angegebenen Methode (Abkühlen einer Lsg. von 100° auf 0°) hat Vf. keine Kristalle von H_2CrO_4 aus der Lsg. isolieren können. Um zu entscheiden, ob die Abkühlung von 100° auf 0° die Lsg. etwa verändert, bestimmt Vf. vor und nach der Erwärmung auf 100° das Leitvermögen bei 0° und findet absolut keine Veränderung, so dafs es unwahrscheinlich wird, dafs sich die S. $H_2Cr_2O_7$ unter den angegebenen speziellen Bedingungen in H_2CrO_4 umwandelt. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 535—40. 18/7. 1906. [21/11. 1905.] Neapel. Cabin. f. allgem. Chim. des kgl. Techn. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen u. **W. E. Ringer**, *Einflufs von Radiumstrahlen auf Knallgas.* Für den Anfang vgl. S. 303. Die Vff. bringen dann das Knallgas in direkte Berührung mit dem Ra-Salz, indem sie das Präparat in einem offenen Glasröhrchen von unten in das Knallgasgefäfs einführen. Sowohl in feuchtem, wie in trockenem Knallgas wird keine Einw. bemerkt; obwohl eine Einw. von der Gröfsenordnung, wie sie BERGEN-DAVIS und EDWARDS beschreiben (J. Soc. Chem. Ind. I. **24**. 266; C. **1905**. I. 1489), sicher hätte konstatiert werden müssen. Bei BERGEN-DAVIS u. EDWARDS befanden sich 3 Pt-Bleche im Knallgasgefäfs, die vielleicht katalysiert haben, obwohl ein Vers., bei dem das Ra-Präparat auf einem Pt-Blech eingeführt wurde, ebenfalls resultatlos verlief. (Chemisch Weekblad **3**. 499—503. 3/8. [Juli.] Helder.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arrigo Mazzucchelli u. **Cesare Barbero**, *Über das elektrolytische Potential einiger Peroxyde.* Das Potential des *Wasserstoffsuperoxyds* ist, da es in Ggw. von Pt als Reduktionsmittel wirkt, auffallend niedrig, während die CAROsche S. u. Überschwefelsäure hohe Potentiale geben. Die Vff. bestimmen die Potentiale von *Peroxyden u. Fluorperoxydsalzen von Ti, Vd, Mo, W u. U,* wobei unter Peroxyden nur Verbb. verstanden werden, welche sich aus H_2O_2 durch doppelte Umsetzung bilden. Als Elektroden dienen — aufser einer Normalelektrode — glatte Pt-Bleche von verschiedener Gröfse,

die die gleichen Werte ergeben, ein Au-Blech, das sich aber nur langsam einstellt, u. in Ausnahmefällen ein platiniertes Pt-Blech. Die Potentiale werden auf Wasserstoff bezogen. Gemessen wird in saurer u. alkal. Lsg. Zwischen Lsg. und Normalelektrode wird ein mit der gelatinierten Lsg. der Normalelektrode gefüllter Kapillarheber geschaltet. Eine zweite Arbeit mit der Diskussion der Versuchsdaten folgt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 35—42. 1/7. Rom. Chem. Inst. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. Vanino, *Zur Geschichte des kolloidalen Goldes.* Zumeist wird FARADAY als derjenige genannt, der zuerst die B. kolloidaler Goldlsgg. beobachtete. FARADAY verwendete Phosphor zur Herst. der Lsgg. u. erkannte den Suspensionscharakter derselben. Aber schon in älteren Büchern (JUNKERS Conspectus chemiae I. 882, MACQUERS chymisches Wörterbuch etc.) finden sich Mitteilungen darüber, dafs P das Gold in einen roten Schleim verwandelt, dafs Zn das Au purpurrot fällt und der Harn dunkelrot, u. dafs die Goldtinkturen überaus fein verteiltes u. in einer öligen Fl. schwimmend gemachtes Gold sind. — Vf. führt auch die älteren Literaturangaben über medizinische Verwendung u. medizinischen Wert des Goldes an. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 575—76. 22/6.) BLOCH.

Organische Chemie.

F. Michel, *Ein Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan.* Durch Einw. von CS_2 auf S_2Cl_2 bei Ggw. von Eisenpulver (DRP. 72999) entsteht CCl_4. Vf. ersetzte in dieser Rk. den CS_2 durch das ebenfalls stark endothermische Acetylen. — *s-Tetrachloräthan*; man leitet in ein Gemisch von S_2Cl_2 mit etwa 1% seines Gewichtes Ferrum reductum Cl, dann, nach Verdrängung der unabsorbierten Reste von Cl durch CO_2, durch $CaCl_2$ getrocknetes Acetylen bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (gelinde Kühlung), unterbricht, wenn die Absorption an Lebhaftigkeit nachläfst, das Einleiten von Acetylen, entfernt die Reste davon durch trockenes CO_2 u. leitet wieder Cl ein, verdrängt das nicht absorbierte Cl wieder durch CO_2 und leitet unter Regulierung der Temperatur wieder Acetylen ein etc. Zuletzt sättigt man das Prod. annähernd mit Acetylen, so dafs nur noch wenig S_2Cl_2 vorhanden ist, beseitigt dieses durch anhaltendes Schütteln mit W., treibt mit Wasserdampf über, wäscht das Öl des Destillates mit Sodalsg., trocknet und fraktioniert; es besteht aus s-Tetrachloräthan (Kp. 147°) mit wenig Pentachloräthan (Kp. 159°) u. Hexachloräthan (F. u. Kp. 186°); im Vorlauf findet sich Trichloräthylen (Kp. 88°). — *Hexachloräthan*; man leitet durch ein in gelindem Sieden befindliches Gemisch von S_2Cl_2 mit etwa 1—2% Ferrum reductum trockenes Acetylen, verdrängt, sobald die Einw. nachläfst, die im Absorptionsapp. vorhandenen Gase durch CO_2, leitet in die h. Fl. so lange Cl ein, bis sich gelbe Dämpfe zeigen, welche durch den Kühler nicht mehr vollkommen verdichtet werden, verdrängt die Gase wieder durch CO_2, leitet Acetylen ein etc. Zuletzt läfst man so viel Cl absorbieren, dafs aller S in S_2Cl_2 übergeführt wird, giefst die heifse Fl. von der schwarzen Ausscheidung ab, läfst erkalten, saugt das schon auskristallisierende Hexachloräthan ab, setzt zur Mutterlauge etwas Eisenpulver, erhitzt zum Sieden unter Rückflufs behandelt wieder wie oben abwechselnd mit Acetylen u. Cl u. verfährt mit dem sich neuerdings ausscheidenden Hexachloräthan und seiner Mutterlauge mehrmals wie beschrieben. Aus der schliefslich verbleibenden Mutterlauge destilliert man einen Teil des S_2Cl_2 ab, wodurch sich beim Erkalten neue Kristalle ausscheiden. Das rohe Hexachloräthan sublimiert man im Wasserdampfstrom, prefst das Sublimat ab u. kristallisiert es aus A. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1095—97. 15/6. [4/5.] Stafsfurt.)
BLOCH.

Arthur Michael u. **Francis D. Wilson**, *Über den Verlauf der Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoffsäure.* (*Fünfte Mitteilung zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) (Vgl. S. 311.) Die Anwendung des Verteilungsprinzips führt bezüglich des Verlaufs der Zers. von *gemischten Fettäthern*, R·O·R′, durch HJ zu Folgerungen, mit welchen die in der Literatur über derartige Rkk. vorliegenden Angaben nicht übereinstimmen. Die Nachprüfung dieser Angaben seitens der Vff. hat nun ergeben, dafs überall Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers. besteht, und dafs die vorliegenden Literaturangaben zu korrigieren sind. Aus *Methylpropyläther* u. HJ soll nach SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 429) nur CH_3J u. $C_3H_7 \cdot OH$ entstehen; in Wirklichkeit entsteht aber neben CH_3J auch etwas C_3H_7J. *Äthylpropyläther* liefert, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Forderungen des Verteilungsprinzips, mehr Äthyljodid als Propyljodid (ca. 2 : 1). *Propylisopropyläther* soll nach SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 430) und nach LIPPERT (LIEBIGS Ann. **276**. 190) mit HJ Isopropyljodid u. Propylalkohol liefern. In Wirklichkeit entstehen Propyljodid u. Isopropyljodid nebeneinander (ca. 1 : 1,2).

Nach den Vff. ist der Verlauf der Einw. von Halogenwasserstoff auf gemischte Äther durch folgende Gesetze darzustellen: 1. Enthält der Äther neben dem an O gebundenen Methyl ein anderes primäres oder ein sekundäres Alkyl, so bildet sich vorwiegend Methylhalogen und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, u. zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhalogen. — 2. Kommen im Äther zwei primäre, zwei sekundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, u. sind die betreffenden Radikale gröfser als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältnis, das dem Verteilungsprinzip entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2569—77. 21/7. [2/7.] TUFTS Coll. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Louis Henry, *Vom Acetylchlorid und der Chlorwasserstoffsäure als Reagenzien zur Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole verschiedener Art.* Vf. hat seine Unters. über die Einw. von *Acetylchlorid* auf primäre, sekundäre u. tertiäre Alkohole beträchtlich erweitert, aber stets die schon früher (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 537; C. **1906**. I. 997) ausgesprochene Gesetzmäfsigkeit bestätigt gefunden, dafs primäre u. sekundäre Alkohole Acetate bilden, tertiäre Chlorwasserstoffsäureester. In den Kreis der Betrachtung wurden gezogen alle Alkohole, die sich von $CH_3 \cdot CH_2OH$, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$ und $(CH_3)_3C \cdot CH_2OH$ ableiten, wenn man die H-Atome neben der OH-Gruppe durch CH_3-Gruppen ersetzt, ferner das Pentamethyläthanol (S. 15), das Methyldiäthylcarbinol, das Dimethylpropylcarbinol und das Triphenylcarbinol, dann auch eine ganze Reihe von Alkoholen, die das gemeinsam haben, dafs zwischen dem C-Atom mit der OH-Gruppe und der CH_3-Gruppe, in der die H-Atome der Reihe nach durch CH_3 ersetzt werden, stets eine CH_2-Gruppe eingeschoben ist, wie $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3(OH)$, $(CH_3 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ etc., $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, $(CH_3 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ etc. und $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ etc. Auch das Acetat des primären Trimethyläthylcarbinols, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, existiert, ist aber durch Rk. seines HBr-Esters mit K-Acetat dargestellt worden. Schliefslich wurden noch ungesättigte primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole immer mit demselben Ergebnis untersucht.

Bemerkenswert ist auch, dafs in Mischung mit andersgearteten Alkoholen jeder Alkohol reagiert, als wenn er allein wäre. Eine Mischung von 8 g Trimethylcarbinol mit 8 g Isobutylalkohol liefert, mit Acetylchlorid behandelt, 7 g vom Kp. des tertiären Butylchlorids (52—53°) und 12 g vom Kp. des Isobutylacetats $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OCO \cdot CH_3$ (116—117°), eine Mischung von je 10 g des FRIEDELschen Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und des Dimethylisopropylcarbinols, $(CH_3)_2CH \cdot$

$C(OH)(CH_3)_2$, liefert 9 g HCl-Ester des Dimethylisopropylcarbinols (Kp. 111—112°) und ca. 13 g vom Kp. des Pinakolinacetats, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_3$ (143°).

Auch die unterschiedliche Wrkg. der HCl auf primäre u. sekundäre Alkohole einerseits, tertiäre andererseits, bestätigt sich ganz allgemein. Tertiäre Alkohole bilden ganz leicht, ohne Wärmezufuhr Ester, die primären und sekundären beladen sich zwar mit HCl, werden aber nur bei mehr oder weniger starker u. andauernder Erwärmung verestert.

Gelegentlich macht Vf. darauf aufmerksam, dafs das *Hydrat des Pentamethyläthanols* die Zus. $[(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(OH)(CH_3)_2] + H_2O$ hat. Auch spricht er seine Überzeugung aus, dafs ALLEN u. KÖLLIKER (LIEBIGS Ann. **227**. 116; C. **85**. 184) nicht, wie sie glaubten, in dem aus $(C_6H_5)_3 \cdot C(OC_2H_5)$ dargestellten Körper F. 99° das Triphenylcarbinolacetat in Händen gehabt haben, sondern den Chlorwasserstoffsäureester, $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ (Kp. 111°), eine kleine Menge $(C_6H_5)_3 \cdot CH$ einschliefsend. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 261—80. 8/5.*) LEIMBACH.

Louis Henry, *Neue Synthesen des Pentamethyläthanols und des Hexamethyläthans. Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (S. 15 u. 493) bildet sich 1. aus Pinakolin, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$, in äth. Lsg. mit Methylmagnesiumbromid, $CH_3 \cdot Mg \cdot Br$, quantitativ in wenig lebhafter Rk. u. beweist damit auch die Acetonnatur und die Homogenität des Pinakons. — 2. Aus Aceton, $(CH_3)_2CO$ u. Pseudobutylmagnesiumchlorid, $(CH_3)_3 \cdot CMgCl$, in langsamer Rk. — Die Verwendung von käuflichem Bromisobuttersäureester an Stelle der entsprechenden Chlorverb. (l. c.) hat sich zur Darst. des Pentamethyläthanols nicht bewährt. — Das *Bromhydrin des Pentamethyläthanols* erhält man quantitativ beim Einleiten von gasförmiger HBr in eine Lsg. des Alkoholhydrats in 94% A. als weifses, leicht gelb werdendes Pulver, mit Kampfergeruch. F. 143° unter leichter Zers. Swl. selbst in w. A., ll. in Ä. Ebenso bildet sich das *Jodhydrin*. Läfst man auf das Bromhydrin Methylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man mit ca. 33% Ausbeute *Hexamethyläthan*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C \cdot (CH_3)_3$ (S. 101).

Vf. macht auf die Ähnlichkeit des Hexamethyläthans, $(CH_3)_6C_2$, mit Perchloräthan, Cl_6C_2, aufmerksam. Als Kp.-Gesetzmäfsigkeit wird gefunden, dafs sich die beim Ersatz des CH_3 durch Cl beobachtete Kp.-Erhöhung vermindert, je weiter der Ersatz fortgeschritten ist. Die Kp.-Differenz zwischen $(CH_3)_4C$ und $(CH_3)_3CCl$ z. B. ist 42,5, zwischen $CH_3 \cdot CCl_3$ und CCl_4 aber nur 2,2°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 352—63. 2/6.*) LEIMBACH.

A. F. Holleman, *Bemerkung über die Darstellung des Pinakons.* In 200 g trockenem Aceton löst man 20 g ätzendes Quecksilbersublimat und giefst die Lsg. in kleinen Portionen über Mg, das zu sehr feinem Draht ausgezogen ist und sich in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben befindet. Nach der ersten lebhaften Rk. erwärmt man ca. 2 Stdn. auf dem Wasserbad, bis aus dem Kühler kein Aceton mehr tropft, behandelt dann die Reaktionsmasse mit W. u. gewinnt durch Dest. das Pinakon in Kristallen. Ausbeute 70 g. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 206—7. [Jan.] Amsterdam. Lab. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

A. Arbusow, *Über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Derivate.* I. Geschichte der Frage nach der Struktur der phosphorigen Säure: Vf. bespricht ausführlich, in chronologischer Reihenfolge, alle hierhergehörigen Unterss., anfangend mit denjenigen HUMPHRY DAVYS (1812) und beschliefsend mit denen N. LEWITZKIS (1903).

II. Über Darstellung der Ester der phosphorigen Säure vom Typus $P(OR)_3$: Zur Darst. der Äthylester wendet Vf. unter Berücksichtigung der Erfahrungen von ZIMMERMANN (LIEBIGS Ann. **175**. 18) und JAEHNE (LIEBIGS Ann.

256. 269; C. **90**. I. 961), folgendes Verf. an: Das frisch bereitete, getrocknete u. sorgfältig zerkleinerte Na-Alkoholat wird in einem geräumigen Kolben mit Rückflufskühler unter absol. Ä. getan und unter Kühlung tropfenweise mit äquivalenter Menge frisch destillierten PCl_3 versetzt. Zur Beseitigung der bräunlichen Farbe des Reaktionsgemisches setzt man gegen Ende der Rk. noch einen kleinen Überschufs von PCl_3 (ca. 3 %) hinzu. Hierauf wird der Ä. auf dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Reaktionsgemisch einer fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen. Es lassen sich aus demselben drei fl. Verbb. isolieren: *Phosphorigsäuretriäthylester;* $P(OC_2H_5)_3$, farblose, leicht bewegliche Fl. mit angenehmem Geruch; Kp_{741}. 155,5—156,5°; D^0_0. 0,9777; D^{17}_0. 0,9605; Mol.-Gew. in Bzl.-Lsg. 154. Ist unl. in W., dagegen ll. in Ä., A., PAe. und anderen organischen Solvenzien. Zeigt bleichende Eigenschaften, wird von konz. HNO_3 unter Entw. brauner Dämpfe, momentan oxydiert, und ebenso momentan entfärbt es Brom. Auf Grund dieser Daten schliefst Vf., dafs der von JAEHNE beschriebene Ester, Kp. 187—188°, keine einheitliche Verb. darstellte. — *Diäthylphosphorige Säure*, $P(OC_2H_5)_2OH$, eine farblose, bewegliche Fl. mit angenehmem äth. Geruch; $Kp_{754,5}$. 187—188°; D^0_0. 1,0912; D^{20}_0. 1,0722. In W. und organischen Solvenzien ll. Zersetzt sich teilweise bei der Dest., wird von konz. HNO_3 ohne Gasentw. gelöst; entfärbt Br u. gibt mit $AgNO_3$ einen weifsen Nd. erst nach Zusatz von NH_3. — *Phosphorsäuretriäthylester*, $OP\cdot(OC_2H_5)_3$, farblose, bewegliche, fast geruchlose Fl., die mit W. in jedem Verhältnis mischbar ist; $Kp_{754,5}$. 214,5—215,5°; D^0_0. 1,0897; D^{19}_0. 1,0725. Zersetzt sich bei der Dest. und wird von konz. HNO_3 ohne Gasentw. gelöst.

Die *Methylester* werden in ganz analoger Weise dargestellt, wobei das Reaktionsprod. von der Einw. des PCl_3 auf Na-Methylat bei fraktionierter Dest. im Vakuum folgende Verbb. liefert: *Phosphorigsäuretrimethylester*, $P(OCH_3)_3$, leicht flüchtige, farblose und stark lichtbrechende Fl. von betäubendem Geruch; Kp. 111 bis 112°; D^0_0. 1,0790, D^{20}_0. 1,0540. In W. unter bedeutender Wärmeentw. l., wird von konz. HNO_3 explosionsartig, unter Entw. brauner Dämpfe, oxydiert. Seinen Eigenschaften nach ganz verschieden vom JAEHNEschen Ester (Kp. 182—185°). — *Dimethylphosphorige Säure*, $P(OCH_3)_2OH$, bewegliche, farblose, angenehm riechende Fl., die in W. und anderen Solvenzien ll. ist. Kp_8. 56,6°; D^0_0. 1,2184, D^{25}_0. 1,1909. Mit konz. HNO_3 entwickelt sie nur langsam braune Dämpfe u. gibt mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt, einen voluminösen, weifsen Nd. erst nach Zusatz von NH_3. Das Ag-Salz ist in h. A. wl. und kristallisiert aus demselben in seidenglänzenden Nadeln. — *Phosphorsäuretrimethylester*, $OP(OCH_3)_3$, bewegliche, farblose, fast geruchlose Fl., vollkommen identisch mit dem von WEGER (LIEBIGS Ann. **221**. 89) und CAVALIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 887; C. **98**. II. 82) beschriebenen Körper. Kp_{758}. 192—193°; D^0_0. 1,2156, $D^{19,5}_0$. 1,1971.

Dasselbe Verf. benutzte Vf. zur Darst. der Esterverbb. des *n. Propylalkohols*, des *Isopropyl-* u. *Isobutylalkohols*, wobei er aus den betreffenden Reaktionsprodd., durch mehrfache fraktionierte Dest. derselben im Vakuum, folgende Verbb. isoliert hat: *Phosphorigsäuretripropylester*, $P(OC_3H_7)_3$, farblose, angenehm riechende, in W. swl. Fl.; $Kp_{759,3}$. 206—207°; D^0_0. 0,9705, $D^{21,5}_0$. 0,9503. — *Dipropylphosphorige Säure*, $P(OC_3H_7)_2OH$, farblose, angenehm riechende, in W. ll. Fl.; Kp_9. 91—91,2°; D^0_0. 1,0366, D^{20}_0. 1,0207. — *Phosphorsäuretripropylester*, $OP(OC_3H_7)_3$, farblose, bewegliche Fl., die durch Spuren von Br rot gefärbt wird. Kp_3. 120—121°. — *Phosphorigsäuretriisopropylester*, $P(OC_3H_7)_3$, farblose, schwach nach Kampfer riechende Fl. Kp_{10}. 60—61°; D^0_0. 0,9361; $D^{18,5}_0$. 0,9187. — *Diisopropylphosphorige S.*, $P(OC_3H_7)_2OH$, farblose, angenehm riechende, in W. ll. Fl. Kp_{10}. 76—77°; D^0_0. 1,0159, D^{18}_0. 0,9972. — Phosphorsäuretriisopropylester, $OP(OC_3H_7)_3$, farblose, fast geruchlose Fl., die in wenig W. kaum l. ist; Kp_{763}. 218—220°. — *Phosphorsäuretriisobutylester*, $OP(OC_4H_9)_3$, farblose, geruchlose, in W. kaum l. Fl. Kp_{10}. 135—136°; D^0_0. 0,9698. Die Verss.,

den *Phosphorigsäuretriisobutylester* von der beigemengten *diisobutylphosphorigen Säure*, mittels fraktionierter Dest. zu trennen, sind erfolglos geblieben.

Von obigen Estern werden diejenigen von der Form $P(OR)_3$ von konz. HNO_3 aufserordentlich leicht oxydiert, u. ebenso leicht wird von ihnen Br addiert. Ein Vergleich der physikal. Eigenschaften aller dieser Verbb. zeigt, dafs mit wachsendem Mol.-Gew. des in ihnen enthaltenen Alkoholradikals, ihre Kpp. regelmäfsig zunehmen, dagegen ihre DD. stetig abnehmen. Zugleich werden die Unterschiede der Kpp. der Phosphorigsäureester und der entsprechenden alkylphosphorigen SS. immer kleiner. Dies ist auch der Grund, weswegen Phosphorigsäuretriisobutylester von der diisobutylphosphorigen S. mittels fraktionierter Dest. nicht getrennt werden kann. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 161—228. 10/7. Nowo-Alexandrien. Chem. Lab. d. landw. Akad.) V. ZAWIDZKI.

A. Arbusow, *Über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Derivate. III. Über Verbindungen der Derivate des dreiwertigen Phosphors mit Monohalogensalzen des Kupfers.* SCHÜTZENBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris **18**. 101), RISLER (Bull. Soc. Chim. Paris **18**. 51) und LINDET (Ann. Chim. Phys. [6] **11**. 190) hatten mehrere Verbb. des PCl_3 und der neutralen Phosphorigsäureester $P(OR)_3$ mit $PtCl_2$ und $AuCl_3$ beschrieben. Vf. findet, dafs derartige Additionsverbb. besonders leicht die Monohalogensalze des Kupfers mit allen Derivaten des dreiwertigen Phosphors eingehen. Meistenteils genügt es schon, die betreffenden Körper miteinander zu vermischen, um diese Additionsrk. einzuleiten. Wird z. B. ein Phosphorigsäuretrialkylester mit äquivalenter Menge eines Kupfermonohalogensalzes vermischt, so löst sich das Kupfersalz unter starker Wärmeentw. in dem Ester auf, und beim Abkühlen erstarrt die Lsg. zu einem kristallinischen Magma. Nur in seltenen Fällen mufs die Rk. durch Erwärmen auf 100°, höchstens 150°, beschleunigt werden.

Auf diese einfache Art und Weise hatte Vf. folgende Doppelverbb. hergestellt und analysiert: $CuCl \cdot P(OCH_3)_3$, farblose, an der Luft zerfliefsliche Kristalle quadratischer Form. F. 190—192°; ll. in Chlf., wl. in A., swl. in Ä.; Mol.-Gew. in Chlf. 374. — $CuBr \cdot P(OCH_3)_3$, schöne, farblose Tafeln quadratischer Form aus Chlf. F. 180—182°; ll. in Chlf., swl. in A., Ä. und PAe.; Mol.-Gew. in Chlf. 576. — $CuJ \cdot 2P(OCH_3)_3$, durch Erwärmen der beiden Komponenten unterhalb 100°. Zentimeterlange, farblose, rhombische Tafeln aus Ä.; F. 69—70°; ll. in Ä. und Chlf. — $CuJ \cdot P(OCH_3)_3$, durch Erwärmen der Komponenten oberhalb 150°. Farblose Nadeln. F. 175—177°; ll. in Chlf., swl. in Ä. — $CuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$, farblose, ölige Fl., die von der Luft leicht oxydiert u. vom W. nur langsam zers. wird. — $CuBr \cdot P(OC_2H_5)_3$, weifse Schuppen aus A. F. 27—28°; ll. in Ä., Bzl., PAe. und anderen Solvenzien. Wird vom luftfreien W. nicht zers. — $CuJ \cdot P(OC_2H_5)_3$, farblose, doppelbrechende, sechsseitige Tafeln aus PAe. F. 109—110°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. Mol.-Gew. in Bzl. 1088. — $CuCl \cdot P(OC_3H_7)_3$ und $CuBr \cdot P(OC_3H_7)_3$, nicht näher untersuchte Fll. — $CuJ \cdot P(OC_3H_7)_3$, kleine Nadeln aus PAe.; F. 64—65°. — $CuCl \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, bandartige Tafeln aus PAe. F. 112—114°; sll. in Ä., ll. in Chlf., Bzl. und PAe. — $CuBr \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, längliche Tafeln aus PAe. F. 149—150°; ll. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe. — $CuJ \cdot P[OCH(CH_3)_2]_3$, bandartige Kristalle aus Ä. F. 184—185°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. und PAe. — $CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$, stark lichtbrechende, bis 0,5 cm lange Rhomboeder aus Äthylbromid. F. 95—96°; ll. in Chlf., l. in Ä., wl. in PAe. — $CuCl \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, farblose Tafeln aus Ä. F. ca. 70°; ll. in Ä. — $CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3$, rhombische, stark lichtbrechende Tafeln. F. 90,5—91,5°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä. und PAe.; an der Luft schnell zersetzbar. — $CuBr \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, durch Erwärmen von $CuBr \cdot P(OC_6H_5)_3$ mit $P(OC_6H_5)_3$. Lange Tafeln aus Ä. F. 73—74°. — $CuJ \cdot 2P(OC_6H_5)_3$, prachtvolle, zu Drusen verwachsene Prismen aus Ä. F. 73—76°; ll. in Ä. u. Chlf. — $CuCl \cdot P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3 \cdot P(OC_6H_5)_3$,

aus einem Gemisch von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3$ und $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_2OH$ durch Einw. von $CuCl \cdot P(OC_6H_5)_3$ und Abdestillieren von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_2OH$. Farblose Kristalle. F. 54—55°; ll. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe. — $CuBr \cdot P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3 \cdot P(OC_6H_5)_3$, farblose Kristalle. F. 58—59°; ll. in Chlf. und Bzl.

Analoge Additionsverbb. mit Monohalogenkupfersalzen gaben ferner die Phosphine, die Chloranhydride der alkylphosphorigen SS. $P(OR)Cl_2$ und die Trihalogenverbb. des Phosphors. Von diesen Verbb. wurde in reinem Zustande nur $CuJ \cdot 2P(C_2H_5)_3$ dargestellt. Rhombische Tafeln aus PAe. F. 37—39°.

Sämtliche Derivate des fünfwertigen Phosphors, wie z. B. $OP(OCH_3)_3$, $OP(OC_2H_5)_3$, $OP(OC_3H_7)_3$, $OP[OCH(CH_3)_2]_3$, $OP[OC_2H_3(CH_3)_2]_3$, $CH_3PO(OCH_3)_2$, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, $C_3H_7PO(OC_3H_7)_2$ etc., verhielten sich vollständig indifferent gegen die Kupfermonohalogensalze. Hieraus schliefst Vf., dafs nur die Derivate des dreiwertigen Phosphors mit Kupfermonohalogensalzen charakteristische Additionsverbb. eingehen. Da andererseits die phosphorige S. PH_3O_3 selbst, wie auch die verschiedenen dialkylphosphorigen SS. $P(OR)_2OH$ weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur mit den Kupfermonohalogensalzen irgend welche Additionsverbb. eingehen, so mufs in ihnen die Existenz eines fünfwertigen Phosphoratoms angenommen werden. Dementsprechend wird die Konstitution dieser Verbb. durch folgende Strukturformeln ausgedrückt: $\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}\!>\!P(OH)_2$ und: $\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}\!>\!P(OR)_2$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 293—319. 19/7. Nowo. Alexandrien. Chem. Lab. d. Landw. Akad.) V. ZAWIDZKI.

Otto Stillich, *Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure.* I. Mitteilung. Darstellung. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1245; C. **1905**. I. 1131.) Vf. hat den Verlauf der Rk. u. die Ausbeuten nach den Verff. von MELSENS (LIEBIGS Ann. **52**. 276), BAUMSTARK (LIEBIGS Ann. **140**. 81), FRANCHIMONT (C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 1054) u. von COLLMANN (LIEBIGS Ann. **148**. 109) bestimmt. Eine einfache u. ergiebige Methode ist folgende: Man versetzt 50 g Chloressigsäure mit 300 ccm W., 76 g Kristallsoda, 130 g kristallisiertem Natriumsulfit, kocht, bis sich in einer Probe keine SO_2 mehr nachweisen läfst, fällt mit einer h. Lsg. von 130 g $BaCl_2$ in ca. 200 ccm W. zunächst Spuren von $BaSO_4$, dann aus dem Filtrat Bariumsulfoacetat, wäscht dieses mit k. W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. aus, setzt dessen wss. Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. H_2SO_4 um, filtriert, fügt das gleiche Volumen A. zum Filtrat, ein wenig $PbCO_3$ und Ag_2O zum Ausfällen von Spuren H_2SO_4 u. HCl, leitet in die klare Fl. etwas H_2S u. dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, zwischendurch event. nochmals unter Zusatz von Tierkohle filtrierend. Man erhält so eine 65%ige S., die man im Vakuum bei ca. 50° Wasserbadtemperatur weiter konzentiert. — Wasserklare, prismatische Tafeln oder weifse Nadeln (aus W.) mit $1H_2O$; F. 84—86°; zll. in Aceton und A.; unl. in absol. Ä., Nitrobenzol u. Chlf.; schm., mit Bzl. erwärmt, u. erstarrt beim Abkühlen undurchsichtig; beständig beim Kochen mit W., verd. SS. u. Alkalien; ziemlich beständig gegen konz. H_2SO_4. Entwickelt von ca. 190° an CO_2, von 210° an auch SO_2. — Na-Salz; fast unl. in A. — $C_2H_2O_5S(NH_4)_2$; nicht hygroskopische Nadeln; reagiert sauer auf Lakmus, F. 153—173°. — Ba-Salz; sechsseitige Blättchen. — $C_2H_2O_5SSr \cdot H_2O$; kleine, an beiden Seiten zugespitzte Nadeln. — $C_2H_2O_5SCa \cdot 1^1/_6H_2O$ prismatische Stäbchen. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 538—44. 9/6. Berlin. Chem. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) BLOCH.

H. Beckurts u. G. Frerichs, *Beiträge zur Kenntnis der Thiooxyfettsäureanilide.* (Vgl. Vff., J. f. pr. Chem. [2] **66**. 172; C. **1902**. II. 931.) I. Anilide der Thioglykolsäure, der α-Thiomilchsäure und der α-Thiooxybuttersäure.

Bearbeitet von **L. Hartwig.** *Methylthioglykolsäureanilid*, $C_9H_{11}OSN = CH_3SCH_2 \cdot CONHC_6H_5$. B. bei 1-stdg. Erhitzen von 1,67 g Thioglykolsäureanilid in 20 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH mit etwas überschüssigem CH_3J im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade. Aus A. durch W. farblose Blättchen, F. 74°, ll. in A. u. Ä., unl. in W. Das homologe *n-Propylanilid*, $C_{11}H_{15}OSN = C_3H_7SCH_2CONHC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von 5 g Thioglykolsäureanilid in 60 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH mit 3,8 g n. Propylbromid am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln, F. 57°. Die analog erhältliche *Isopropylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, bildet flache Nadeln, F. 67°. Das aus Äthylenbromid erhaltene *Äthylenthioglykolsäureanilid*, $C_{18}H_{20}O_2S_2N_2 = C_2H_4(SCH_2CONHC_6H_5)_2$ bildet leichte, farblose Nadeln, F. 158°, wl. in k. A., unl. in W. Das homologe *Propylenanilid*, $C_{19}H_{22}O_2N_2S_2$, stellt farblose Nadeln, F. 154—155° dar. — *Carboxymethylthioglykolsäureanilid*, $C_{10}H_{11}O_3SN = CH_3OOCSCH_2CONHC_6H_5$. B. beim Erwärmen von 3,3 g Thioglykolsäureanilid in alkoh. KOH mit etwas überschüssigem Chlorkohlensäuremethylester. Farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 83°, ll. in A., unl. in W. Das entsprechende *Benzylanilid*, $C_{15}H_{15}ONS$, bildet farblose, flache Nadeln, F. 73,5°, ll. in A., unl. in W. — *Benzylidenthioglykolsäureanilid*, $C_{23}H_{22}O_2S_2N_2 = C_6H_5CH(SCH_2CONHC_6H_5)_2$. B. beim 3—4-stdg. Erwärmen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäureanilid auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln, F. 182°. — Mit einer wss. KNO_2-Lsg. gibt Thioglykolsäureanilid in alkoh. Lsg. auf Zusatz verd. HCl die entsprechende *Nitrosoverb.*, $C_8H_8O_2SN_2 = NOSCH_2CONHC_6H_5$, aus A. durch W. lange, rote Kristallnadeln, ll. in A. und Ä., unl. in W., sich allmählich, besonders beim Erwärmen zers. unter N_2O-Entw., wobei schliefslich *Dithiodiglykolsäureanilid*, $(SCH_2CONHC_6H_5)_2$, zurückbleibt. $HgCl_2$ wirkt nicht oxydierend, wie $CuSO_4$, auf das Thioglykolsäureanilid, sondern es entsteht beim Überschufs von $HgCl_2$ die *Verb.* $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)Cl$, gelblichweifses, mikrokristallinisches Pulver, unl. in den üblichen Solvenzien und beim Überschufs des Anilids die *Verbindung*, $Hg(SCH_2CONHC_6H_5)_2$, aus Eg. Kristallblättchen, beim Erhitzen sich zers., fast unl. in den üblichen Solvenzien. — *α-Methylthiomilchsäureanilid*, $C_{10}H_{13}OSN = CH_3SCH_3 \cdot CHCONHC_6H_5$. B. beim 1-stdg. Erhitzen von 1,8 g α-Thiomilchsäureanilid in alkoh. KOH mit etwas überschüssigem CH_3J im Einschmelzrohr im Wasserbade. Aus A. farblose, glänzende Nadeln, F. 126°. Das analog, aber im offenen Kölbchen erhaltene homologe *α-n-Propylanilid*, $C_{12}H_{17}ONS = CH_3(CH_2)_2SCH(CH_3)CONHC_6H_5$, bildet nadelförmige Kristalle (aus A.), F. 92°, unl. in W., ll. in A. u. Ä. Die entsprechende *Isopropylverb.* stellt farblose Nadeln, $C_{12}H_{17}ONS$, F. 84°, dar. — *α-Äthylenthiomilchsäureanilid*, $C_{20}H_{24}O_2S_2N_2 = C_2H_4[S(CH_3CH)CONHC_6H_5]_2$. B. aus α-Thiomilchsäureanilid und Äthylenbromid. Farblose Nadeln (aus A.), F. 172—174°. Das beim Erhitzen von 3,6 g α-Thiomilchsäureanilid in alkoh. KOH mit 2,2 g Propylenbromid am Rückflufskühler im Wasserbade erhaltene *α-Propylenanilid*, $C_{21}H_{26}O_2S_2N_2$, ist ein schwach gelbliches Öl. Das mit Chlorkohlensäuremethylester erhaltene *α-Carboxymethylthiomilchsäureanilid*, $C_{11}H_{13}O_3SN$, bildet aus A. glänzende Blättchen, F. 103,5°, sll. in A. und Ä., unl. in W. Das entsprechende *α-Benzylanilid*, $C_{16}H_{17}ONS$, bildet flache, farblose Nadeln, F. 119,5°, die *α-Benzylidenverbindung*, $C_{25}H_{26}O_2S_2N_2$, farblose Nadeln, F. 187°, u. das *α-Nitrosoanilid* ein rotes, sich leicht zers., nicht analysierbares Öl. $HgCl_2$ lieferte je nach den Bedingungen (s. o.) die *Verb.* $Hg[S(CH_3CH)CONHC_6H_5]_2$, aus Eg. kleine Kristalle, F. über 200° unter Zers., fast unl. in fast allen Solvenzien u. b) die *Verb.* $CH_3CHS(HgCl)CONHC_6H_5$, mikrokristallinisches Pulver, F. 110—120° unter Zers., unl. in den üblichen Solvenzien. — *α-Methylthiooxybuttersäureanilid*, $C_{11}H_{15}OSN = CH_3CH_2(SCH_3)CHCONHC_6H_5$. Aus A. farblose Nadeln, F. 111—112°. — *α-Isopropylanilid*, $C_{13}H_{19}OSN = CH_3CH_2CH[SCH(CH_3)_2]CONHC_6H_5$, aus verdünntem A. farblose, flache Nadeln, F. 87—88°. — *α-Äthylenanilid*, $C_{22}H_{26}O_2N_2S_2 = C_2H_4[S(CH_3CH_2CH)CONHC_6H_5]_2$, aus A. farblose Nadeln, F. 125°. — *α-Propylenanilid*, $C_{23}H_{30}O_2S_2N_2$, zähes, gelbliches Öl, nach

längerem Stehen kristallinisch erstarrend. — *α-Carboxymethylanilid*, $C_{12}H_{15}O_3SN$, farblose Nadeln, F. 82°. — *α-Benzylanilid*, $C_{17}H_{19}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 89°. — *α-Benzylidenanilid*, $C_{27}H_{30}O_2N_2S_2$, aus A. farblose Blättchen, F. 148°. — *α-Nitrosoverb.*, rotes, sich leicht zers. Öl. $HgCl_2$ lieferte die beiden sich leicht zers., nicht analysierten *Verbb.* $Hg[S(CH_3CH_2CH)CONHC_6H_5]$ und $CH_3CH_2CHS(HgCl)CONHC_6H_5$, weifse, mikrokristallinische Pulver.

II. Die Toluidide der Thioglykolsäure. Bearbeitet von **Carl Beyer.** Die durch Erhitzen gleicher Moleküle Chloressigsäure, Toluidin und Rhodankalium in wss. Lsg. gewonnenen *Carbaminthioglykolsäuretoluidide*, $CONH_2SCH_2CONHC_7H_7$, liefern mit NH_3 *Thioglykolsäuretoluidide*, die mit Halogenalkylen, Aldehyden und dergl. die im folgenden beschriebenen Derivate liefern: *Carbaminthioglykolsäure-o-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 123—124°, l. in A., Ä., Eg., unl. in W. Liefert in h. NH_3 gelöst beim Ausfällen mit HCl in einer CO_2-Atmosphäre *Thioglykolsäure-o-toluidid*, $C_9H_{11}OSN = HSCH_2CONHC_7H_7$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 84—85°, ll. in A., unl. in W. Gibt in HCl-saurer, alkoh. Lsg. mit überschüssiger $FeCl_3$-Lsg. das *Dithioglykolsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [SCH_2CONHC_7H_7]_2$, aus A. farblose Nadeln, F. 164—165°. — *Methylverb.*, $C_{10}H_{13}ONS = CH_3SCH_2CONHC_7H_7$, aus dem Toluidid durch CH_3J in alkal., alkoh. Lsg. erhältlich, bildet farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 65—66°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 60—61°. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Warzen (aus Eg.), F. 184—185°. — *Dimethylmethylenverbindung*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2$. Bildung beim 10 Minuten langen Einleiten von HCl in eine Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid in überschüssigem Aceton. Farblose Blättchen (aus A.), F. 160—161°. — *n-Propylverb.*, $C_{12}H_7ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 57—58°. — *Isopropylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 61—62°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}OSN$, farblose Nadeln (aus verd. A.) F. 74 bis 75°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3SN$, farblose Nadeln (aus verd A.), F. 90—91°. — *Carboxäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 78—79°. — *Thiodiglykol-o toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_3NS = S(CH_2OCNHC_7H_7)CH_2COOH$. B. beim Erhitzen von 3,6 g Thioglykolsäure-o-toluidid in alkoh. KOH (2,4 g KOH) mit 1,9 g Chloressigsäure auf dem Wasserbade. Farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, F. 125—126°, unl. in W., ll. in A. u. Eg. Der entsprechende *Methylester*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, aus dem Toluidid durch Chloressigsäuremethylester erhältlich, bildet ein zähes, gelbliches Öl, ll. in A. und Ä., unl. in W. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, gelbliches, zähes Öl. Das aus dem Toluidid durch Chloracetamid erhältliche *Toluididsäureamid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, bildet (aus verd. A.) farblose Nadeln, F. 150—151°. — *Thiodiglykolsäure-o-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S = S(CH_2CONHC_7H_7)_2$, aus dem o-Toluidid durch Chloracet-o-toluidid, erwies sich identisch mit der von GROTHE (Arch. der Pharm. **238**. 601; C. **1901**. II. 1269) beschriebenen Verb. — *Carbaminsäure-m-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2SN_2$. B. wie die isomere o-Verb. Farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 151—152°. — *Thioglykolsäure-m-toluidid*, $C_9H_{11}ONS$, farblose Nadeln, F. 152—153°, ll. in A., unl. in W. — *Dithioglykolsäure-m-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$. B. wie die isomere o-Verb. Farblose Nadeln (aus A.), F. 162—163°. — *Methylthioglykolsäure-m-toluidid*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 52—53°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, gelbliches, nicht analysenrein erhaltenes Öl. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 127—128°. — *Oxäthylverb.*, $C_{11}H_{15}O_2NS = CH_2OHCH_2SCH_2CONHC_7H_7$, aus dem Thioglykolsäure-m-toluidid u. Äthylenchlorhydrin. Farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 89—90°. — *Dimethylmethylenverb.*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3)_2C(SCH_2CONHC_7H_7)_2$, aus A. farblose Blättchen, F. 141—142°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}ONS$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 39—40°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, dickflüssiges Öl, ll. in A. u. Ä. — *Carboxyäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 82—83°. — *Thiodiglykol-m-toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Blättchen,

F. 99—100°. — *Methylester der Säure*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, dickflüssiges, gelbliches Öl. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, gelbliches, dickflüssiges Öl. — *Säureamid*, $C_{11}H_{14}N_2O_2S$, farblose, zu Warzen vereinigte Kristalle, F. 97—98°. — *Thiodiglykolsäure-m-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, aus verd. A. farblose Nadeln, F. 135—136°. — *Carbaminthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$. B. wie die entsprechenden o- und m-Verbb. Farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 196°. — *Thioglykolsäure-p-toluidid*, $C_9H_{11}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 125—126°. — *Dithiodiglykolsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Alkohol + Eg.), F. 180—182°. — *Methylthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{10}H_{13}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 102—103°. — *Äthylverb.*, $C_{11}H_{15}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 84—85°. — *Äthylenverb.*, $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 194—195°. — *Oxäthylverb.*, $C_{11}H_{15}O_2NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 87—88°. — *Dimethylmethylenthioglykolsäure-p-toluidid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 182—183°. — *n-Propylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 80—81°. — *Isopropylverb.*, $C_{12}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 66—67°. — *Benzylverb.*, $C_{16}H_{17}ONS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 73—74°. — *Benzylidenverb.*, $C_{25}H_{26}O_2N_2S_2$, farblose Nadeln (aus Eg.), F. 185—186°. — *Carboxymethylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 96—97°. — *Carboxäthylverb.*, $C_{12}H_{15}O_3NS$, farblose Nadeln (aus A.), F. 126—127°. — *Thiodiglykol-p-toluididsäure*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, farblose Kristalle, F. 101—102°. — *Methylester der Säure* $C_{12}H_{15}O_3NS$, Öl, nach längerer Zeit kristallinisch erstarrend, F. 38—39°. — *Äthylester*, $C_{13}H_{17}O_3NS$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 46—47°. — *Amid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, farblose Blättchen, F. 148—149°. — *Thiodiglykolsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, aus Thioglykolsäure-p-toluidid u. Chloracet-p-toluidid, ist mit der von GROTHE (l. c.) beschriebenen Verb. identisch. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 25—50. 11/7. Braunschweig. Pharmaz. Inst. Herzogl. Techn. Hochschule.) ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch und **K. S. Caldwell**, *Bildung von aci-Nitroformester.* Die vor kurzem entdeckten aci-Nitrophenolester haben zu Verss. geführt, die Isomerie von farblosen und farbigen Estern einer tautomeren Wasserstoffverb. auch bei anderen farblosen Pseudosäuren aufzufinden, die gleich den Nitrophenolen unter Atomverschiebung farbige Salze und farbige Ionen bilden. Ein solcher, allerdings nur indirekter Nachweis ist den Vff. beim *Nitroform* gelungen. Von den beiden isomeren Estern:

$CH_3 \cdot C(NO_2)_3$	$(O_2N)_2C : NO_2 \cdot CH_3$
(echter Nitroformester)	(aci-Nitroformester)

ist der erstere, das Trinitroäthan, die farblose, stabile Form, die nach der bisherigen Kenntnis bei der Alkylierung des Nitroformsilbers allein entsteht. Die genaue Verfolgung der Rk. zwischen Nitroformsilber u. CH_3J hat nun aber folgendes ergeben: Wie aus Nitrophenolsilber durch Alkylierung regelmäfsig eine kleine Menge freies Nitrophenol entsteht, so bildet sich aus Nitroformsilber analog stets etwas freies Nitroform, dessen Entstehung auch hier wohl nur durch Verseifung des aci-Esters gedeutet werden kann. Die aci-Nitroester werden ja durch W. sehr leicht verseift, und der Ausschlufs von W. ist hier nicht möglich, da Nitroformsilber nur als kristallwasserhaltiges Salz existiert.

Bei —75° entsteht aus Nitroformsilberhydrat und CH_3J in äth. Lsg. das Additionsprod. *aci-Nitroformsilberjodmethyl*, $(O_2N)_2C : NO_2Ag \cdot 2CH_3J$. Diese Verb. bildet gelbe Kriställchen, die sich bei —70° unter der Fl. beliebig lange halten u. auch noch bei 0° anscheinend unverändert sind. Zwischen +6 und +8° zers. sie sich aber, gleichviel, ob sie sich unter wasserfreier Fl. oder an der Luft befinden, explosionsartig glatt in Trinitroäthan und AgJ. Unter wasserhaltiger Fl. liefern die Kristalle weit unter 0° fast ebenso glatt Nitroform. Durch Alkylierung des

ätherlöslichen Nitroformsilberhydrats in Ä., A. oder W. erhält man dagegen bei derselben Temperatur, bei welcher das feste Additionsprod. Nitroform liefert, fast quantitativ Trinitroäthan und nur Spuren von Nitroform. Bezüglich der Erklärung dieser Rkk., sowie bezüglich der Begründung der Konstitutionsformel des aci-Nitroformsilberjodmethyls muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2472—78. 21/7. [19/6.].) PRAGER.

A. Hantzsch, *Trinitromethan und Triphenylmethan.* Die Derivate des *Trinitromethans* und des *Triphenylmethans* zeigen nicht nur eine formelle, sondern auch eine weitgehende chemische Analogie. Diese zeigt sich auch darin, daſs es nach Verss., die auf Veranlassung des Vfs. von K. S. CALDWELL angestellt worden sind, nicht möglich ist, Hexanitroäthan darzustellen; diese Verss. erinnern an diejenigen GOMBERGs zur Isolierung von Hexaphenyläthan.

Nitroformsilber sollte mit Jod nach folgender Gleichung reagieren:

$$2C(NO_2)_3Ag + J_2 = 2AgJ + (NO_2)_3C \cdot C(NO_2)_3.$$

Allein die Umsetzung führt nicht zum Hexanitrokörper, sondern zu *Jodpikrin*, $JC(NO_2)_3$. Dieses kristallisiert aus Ä., Bzl., Lg., bildet farblose Prismen, F. 58°, liefert mit $AgNO_3$ in wss.-alkoh. Lsg. quantitativ AgJ, reagiert mit KOH nach der Gleichung: $3JC(NO_2)_3 + 6KOH = 3C(NO_2)_3K + 2KJ + KJO_3 + 2H_2O$, reagiert mit $AgNO_3$ glatt unter B. von *Tetranitromethan*, ist aber gegenüber Nitroformsilber völlig indifferent, so daſs auch die Rk.:

$$JC(NO_2)_3 + AgC(NO_2)_3 = AgJ + (NO_2)_3C \cdot C(NO_2)_3$$

nicht realisierbar ist.

Offenbar besteht zwischen zwei Resten $\cdot C(NO_2)_3$ keine Affinität mehr zur B. des Doppelmoleküls $(NO_2)_3C \cdot C(NO_2)_3$. Danach muſs man aber erwarten, daſs auch im Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$, der Affinitätsbetrag zwischen den beiden Resten $(C_6H_5)_3C \cdot$ äuſserst gering sein werde, daſs also aus Hexaphenyläthan sehr leicht Triphenylmethankörper entstehen werden. Da nun das sogen. *Triphenylmethyl* von GOMBERG nach der Molekulargewichtsbest. dimolekular ist, so ist Vf. der Ansicht, daſs diesem KW-stoff keine andere Konstitutionsformel als diejenige des *Hexaphenyläthans*, $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$, zuzuschreiben ist. Vf. stellt die drei Verbb.:

$(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$	$(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$
Hexaphenyläthan	Kakodyl	Tetraphenylhydrazin

in Parallele, in welchen allen der Zusammenhalt der beiden Molekülhälften äuſserst gering geworden ist.

Vf. legt alsdann den Parallelismus zwischen Trinitromethan, $\overset{+}{H}[C(\overset{-}{NO_2})_3]$, und Triphenylcarbinol, $\overline{HO}[C(\overset{+}{C_6H_5})_3]$, dar und bespricht insbesondere die Konstitution des Sulfates $(JC_6H_4)_2C \cdot SO_4H$, welches von KEHRMANN als chinoide Verb., von v. BAEYER als Carboniumsalz formuliert worden ist. Bezüglich dieser Ausführungen muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2478—86. 21/7. [19/6.].) PRAGER.

J. Forschbach, *Über den Glucosaminkohlensäureäthylester und sein Schicksal im Stoffwechsel des pankreas-diabetischen Hundes.* Zur Darst. des Glucosaminkohlensäureäthylesters wurde eine in der Kälte etwa halbgesättigte Lsg. von salzsaurem Glucosamin mit einem Überschuſs von feingepulvertem Bleioxyd unter allmählichem

BIBLIOTEKA GŁ. AM. Katowice

Zusatz der berechneten Menge Monochlorkohlensäureester ca. $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Man fügt der Mischung das gleiche Volumen absol. A. zu und filtriert vom Chlorblei ab. Aus der verd. alkoh. Lsg. bilden sich nach dem Eindampfen lockere, gelatinöse Klumpen, die sich beim Absaugen in blendend weifse Kristalle verwandeln. — Die wss. Lsg. des reinen Körpers reagiert auf Lakmus neutral. In h. W. ll.; 100 ccm einer kalt gesättigten wss. Lsg. enthalten 32,66 g; 100 ccm einer kalt gesättigten alkoh. Lsg. (99,8 %) enthalten 0,2675 g Substanz. Unl. in Ä. und Bzl. Bräunt sich bei 165°. F. 166—167° unter Geruch nach Karamel. Eine 14,8515 %ige wss. Lsg. drehte bei 10,25° im 2 dcm-Rohr um 9,855 nach rechts. $\alpha[D] = 33,18°$. Gibt die MOLISCHsche Furfurolrk., ist nicht gärungsfähig, zersetzt sich mit Laugen unter Karamelgeruch und reduziert Wismut- und Kupfersalze. Das Reduktionsvermögen ist geringer als das des Traubenzuckers. Zus. $C_8H_{17}O_7N$. Beim Erhitzen der wss. Lgs. mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium entsteht ein voluminöser Nd. von rotbraunen Kristallen. Das Phenylhydrazinprod. ist in h. W. wl.; 100 ccm einer kalt gesättigten Lsg. enthalten 0,056 Substanz, 100 ccm einer kalt gesättigten alkoh. Lsg. enthalten 2,173 g Substanz. Wl. in Bzl., unl. in Ä. F. 180—181°. Zus. $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Das aus dem Ester und dem Phenylhydrazin entstehende Hydrazon (diesem zukommende Formel $C_{15}H_{23}O_6N_3$), wird also nicht nur um H_2O, sondern auch um die Gruppe $C_3H_7O_2N$ ärmer, wobei es sich nur um die Gruppe des Urethans $NH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ handeln dürfte. Diese Gruppe ist also im Reagensglase leicht abspaltbar, was einer Umprägung des Glucosamins in den entsprechenden Zucker entspricht. Vers., den Ester mit gesättigter alkoh. NH_3-Lsg. zu verseifen, waren bis jetzt erfolglos. — Da es für die physiologische Unters. hauptsächlich auf die —NH—CO-Bindung ankam, prüfte Vf. zunächst das Schicksal des Esters im Organismus von pankreasdiabetischen Hunden nach Zufuhr desselben per os. Aus den Verss. geht hervor, dafs diese gröfsere Quantitäten von Glucosaminkohlensäureäthylester verbrennen. Das Glucosamin wird also auch vom pankreasdiabetischen Hunde nicht zur Zuckerbildung verwertet, wenn es in einer Form verfüttert wird, die seiner mutmafslichen Bindung im Eiweifs — amidartig mit einer Säuregruppe verknüpft — entspricht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 313 bis 325. Juli. Köln. Augustahospital.) RONA.

F. Carlo Palazzo und **A. Caldarella**, *Über einige Stickstoffderivate des Acetylcarbinols* (vgl. LEONARDI und DE FRANCHIS, Gaz. chim. ital. **33**. I. 316; C. **1903**. II. 281). *p-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetols*, $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_2H_3OOCH_2C(CH_3):N_2HC_6H_4NO_2$. B. Aus Acetylacetol bei Zusatz von einer wss. salzsauren Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin u. überschüssigem Natriumacetat. Aus Bzl. gelbes Kristallpulver, F. 144°. — *p-Bromphenylhydrazon des Acetylacetols*, $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$. B. Wie das entsprechende Nitrohydrazon. Aus Lg., Bzl. oder am besten aus A. weifse Schuppen, an der Luft sich alsbald gelb färbend und schliefslich völlig verharzend, F. 137—138°. — *p-Nitrophenylhydrazon des Acetols*, $C_9H_{11}O_3N_3$. B. Wie die entsprechenden Derivate des Acetylacetols. Aus Xylol hellgelbes Kristallpulver, F. 190 bis 191°. Das entsprechende *p-Bromphenylhydrazon*, $C_9H_{11}ON_2Br$, bildet aus Lg., bezw. noch besser 4 Tln. Lg. + 1 Tl. Bzl. weifse Blättchen, F. 128—130°, ll. in organischen Solvenzien, die sich an der Luft schnell gelb färben. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 590—95. 18/7. 1906. [20/12. 1905.] Palermo. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

Maurice Delacre, *Über den tertiären Pinakolinalkohol.* Vf. hat den aus $(CH_3)_2CHMgBr$ und $CO(CH_3)_2$ (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 7; C. **1906**. I. 1234) dargestellten Alkohol weiter untersucht und für ihn einen nur um 1° niedrigeren Kp., als für den aus Pinakolin erhaltenen Alkohol gefunden, nämlich 118,8—119,6°. Das synthetische Prod. ist aber sichtlich flüssiger als der andere Alkohol u. erstarrt

noch nicht bei —15°, während das andere Präparat bei +3,6° fest wurde. Die Unters. über die B. eines Acetats ist noch nicht beendet, scheint aber darauf hinzudeuten, dafs sich bei der Einw. von Acetylchlorid wenigstens intermediär das Acetat bildet. Bemerkenswert ist jedenfalls auch, dafs sich bei der Rk. stets HCl entwickelt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 281—87. 8/5.*) LEIMBACH.

A. Skrabal und **J. Preiss**, *Über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion. Die Kinetik der Permanganatameisensäurereaktion.* Die Vff. haben die Permanganatameisensäurereaktion zum Gegenstand einer Unters. gemacht und gefunden, dafs die Stoffe vom Typus der Ameisensäure gegenüber Permanganat sich analog den Reduktionsmitteln vom Typus der Oxalsäure verhalten (vgl. Z. f. anorg. Ch. **42**. 1; C. **1904**. II. 1601). Während des Verlaufes der $KMnO_4$-Reduktion können ja nach den Bedingungen sämtliche Oxydationsstufen des Mn gebildet werden. Aus den zunehmenden Werten der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich in Analogie mit der Oxalsäurereduktion eine Inkubationsperiode. Diese läfst sich auch bei der Mangansuperoxydameisensäurerk. beobachten. Mit dem zunächst entstehenden Mn^{II}-Salz wird die Rk. mit MnO_2 möglich. Bei diesem Vorgang ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure am gröfsten, und der Koeffizient erreicht sein Maximum. Die die Ameisensäure am raschesten oxydierende Oxydstufe des Mn kann nur die des dreiwertigen Mn sein, und zwar ist es Manganisalz in statu nascendi. Die Oxydation der Ameisensäure ist eine induzierte Rk., da sie am lebhaftesten verläuft, wenn gleichzeitig auch Mn^{II}-Salz auf das Oxydationsmittel wirkt. Mit zunehmender Konzentration an Ameisensäure und Acidität wachsen die Induktionsfaktoren. Erst sehr hohe Ameisensäurekonzentration bewirkt Abnahme, was dafür spricht, dafs die Ameisensäure nur in geringem Grade zur B. von Mn^{III}-Komplexen fähig ist. Die komplexbildende Wrkg. der H_2SO_4 u. H_3PO_4 zeigt sich schon bei sehr geringer Konzentration. Die Einw. von Permanganat auf Ameisensäure mufs folgendermafsen formuliert werden:

$$\begin{array}{lll}
1. & Mn^{VII} + CH_2O_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2 & \text{Inkubationsperiode,} \\
2. & Mn^{VII} + Mn^{II} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} & \\
3. & Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CH_2O_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2 & \text{Induktionsperiode,} \\
4. & Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{III} & \\
5. & CH_2O_2 + Mn^{III} \longrightarrow Mn^{II} + CO_2 & \text{Endperiode.}
\end{array}$$

Qualitativ verläuft 2—4. nach derselben Gesetzmäfsigkeit wie die Oxalsäurerk. Diese kann so ausgedrückt werden: Der Induktionsfaktor oder der Betrag der Induktion ist im Falle der „Autoinduktion" am gröfsten. (Autoinduktion wird dadurch möglich, dafs während einer vorhergehenden Keimungsperiode der Induktor gebildet wird.)

Bei den Verss. über das Verhalten der Manganisalze gegen Ameisensäure zeigte sich, dafs der Zerfall des Mn^{III}-Formiats in Mn^{II}-Salz und CO_2 eine Rk. erster Ordnung darstellt. Die Rk. $KMnO_4$, $NaCHO_2$, $MnSO_4$, H_2SO_4 ist nicht immer erster Ordnung, sie wird es erst dann, wenn die Konzentration an $MnSO_4$ sehr grofs geworden ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient 0,00065 dürfte ziemlich genau der Rk.:

$$\begin{array}{l}
Mn_2(SO_4)_3 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' \\
Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2
\end{array}$$

bei molaren Konzentrationen an H_2SO_4 zu $^{1000}/_{320}$ und Ameisensäure $^{60}/_{320}$, Temperatur = 40°, entsprechen.

Die Reduktion der Ameisensäure in Ggw. von H_2SO_4 geschieht in der Induktionsperiode um so früher, je schneller die Manganiionen beseitigt werden. Mit

wachsender Acidität verschwindet das Permanganat immer weniger rasch. Bei steigender H_2SO_4 (1500 : 320 l W.) tritt zu folgender komplexbildenden Wirkung der S. die Induktionsperiode rascher ein. Bei noch höherer Konzentration an H_2SO_4 treten zufolge der B. von Mn-Superoxydsulfat zwei Maxima der Koeffizienten auf, vgl. die Formulierungen dazu im Original. Die Rkk. der Induktionsperiode setzen dann ein, wenn die während der Inkubationsperiode entstehenden $Mn^{\cdot\cdot}$ eine bestimmte Konzentration erreicht haben, die um so geringer sein kann, je rascher die in der Induktionsperiode entstehenden $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ wieder weggeschafft werden. Die induzierende Rk. $Mn^{II} + Mn^{VII}$ verläuft in alkal. oder schwach saurer Lsg. auch bei geringer Mn^{II}-Salzkonzentration außerordentlich rasch. In Ggw. von HF, resp. in neutraler Lsg. gelten folgende Gleichungen:

$$Mn^{VII} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2)$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3F' \longrightarrow MnF_3$$
$$MnF_3 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3F'$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$$

$$Mn^{VII} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2$$
$$(Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2)$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}$$
$$Mn^{VII} + Mn^{II} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2CO_2 \longrightarrow Mn^{II} + CO_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}$$

Die Ameisensäure wirkt im Gegensatz zur Oxalsäure auch in alkal. Lsg. reduzierend auf Permanganat. Sonst verhalten sich beide SS. gegenüber den verschiedenen Oxydationsstufen des Mn ganz analog. Die Geschwindigkeit der Keimungsrk. der Permanganatoxalsäure ist aber in alkal. Lsg. sehr klein und nimmt mit Steigerung der Acidität zu, die der Permanganatameisensäurerk. ist in alkal. Lsg. am größten, nimmt mit wachsender Acidität ab, erreicht dabei ein Minimum und nimmt dann wieder zu. Die Geschwindigkeit der Manganisalzoxalsäurerk. ist erheblich größer als die entsprechende mit Ameisensäure.

Das für die Reduktion von Permanganat durch Oxalsäure aufgestellte Reaktionsschema besitzt allgemeine Gültigkeit. Auch die freiwillige unter O_2-Entw. stattfindende Zers. des Permanganats verläuft unter Keimungserscheinungen u. hat auch in neutraler Lsg. statt (Unbeständigkeit des Titers). Das Reduktionsprod. ist Induktor. Der Mechanismus der Permanganatreduktion ist in allen Fällen vom Reduktionsmittel unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit. Bei der Oxalsäurerk. ist die Primärreduktion des Oxydationsmittels, für die Ameisensäurerk. ihre Primäroxydation geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation ist der ersten Potenz der Ameisensäurekonzentration proportional. Es ist aus mehreren Gründen wahrscheinlich, daß bei der Oxydation der Ameisensäure die Oxydationsstufe der Oxalsäure C_2O_3 primär entsteht. Die Oxydation der Ameisensäure durch dreiwertiges Mn ist die einzige Rk., die ohne Anfangsbeschleunigung vor sich geht. Die höheren Oxydationsstufen des Mn bilden zunächst $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, das rascher als die übrige Ameisensäure oxydiert. (Monatshefte f. Chemie **27**. 503—42. 21/7. [5/4.] Wien. Lab. f. anal. Chem. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 327—43. 4/7. — C. **1906**. I. 1870.) V. ZAWIDZKI.

S. Fokin, *Die Rolle der Metallhydrüre bei Reduktionsprozessen und neue Daten zur Klärung der Frage nach der Zusammensetzung mancher Fette und Trane.* Vorläufige Mitteilung. C. MARIE (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1331; C. **1903**. II. 107) u. J. PETERSEN (Z. f. Elektroch. **11**. 549; C. **1905**. II. 304. 885), die zuerst die elektrolytische Reduktion ungesättigter SS. studiert hatten, sind zu dem Schlusse gekommen, daß die Natur der angewandten Kathoden auf den Gang und die Ge-

schwindigkeit dieser Prozesse keinen wesentlichen Einfluſs hat. Im Gegensatz hierzu kommt Vf. auf Grund zahlreicher Verss., die er mit Ölsäure u. auch anderen ungesättigten SS. angestellt hat, zu der Überzeugung, daſs die elektrolytische Reduktion dieser Verbb. nur unter Anwendung von Kathoden aus Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Co u. Cu vor sich geht, wobei die Menge und der physikalische Zustand dieser Metalle einen wesentlichen Einfluſs auf den Gang des Reduktionsprozesses ausüben. Bekanntlich kommt den genannten Metallen die Fähigkeit zu, mit Wasserstoff unbeständige Hydrüre zu bilden, denselben zu okkludieren. Sie sind es auch, die bei den von SABATIER u. SENDERENS studierten Reduktionsprozessen als Wasserstoffüberträger fungiert hatten. Hieraus schlieſst Vf., daſs alle Reduktionsprozesse, die in Ggw. obiger Metalle stattfinden, nämlich: 1. die elektrolytischen, 2. die von SABATIER und SENDERENS im gasförmigem Zustande durch reduzierte Metalloxyde erzielten, — schlieſslich 3. die durch galvanische Paare u. 4. durch Metallhydrüre in Lsgg. veranlaſsten, — auf dieselbe Ursache, eine besondere Aktivität des okkludierten Wasserstoffs, zurückzuführen sind. Diese Aktivität mag vielleicht dadurch bedingt sein, daſs, wie VAN'T HOFF annimmt, die Molekeln des aus Metallhydrüren entwickelten Wasserstoffs nur aus einem einzigen Atom bestehen. Jedenfalls erweisen sich diejenigen Metalle am tätigsten, die den Wasserstoff am reichlichsten okkludieren. So erfolgen die Reduktionsprozesse am leichtesten in Ggw. von Pd, dann der Reihe nach in Ggw. von Pt, Ni, Co u. Cu. Mit Pd geht die Rk. bereits bei 80—90°, mit Ni erst bei ca. 200°. Trotzdem kommt dem Ni die gröſste technische Bedeutung zu, da es am billigsten und zugänglichsten ist.

Die besten Erfolge werden bei elektrolytischen Reduktionen erzielt. Ihnen folgen dann die Reduktionen im gasförmigen Zustande, Reduktionen mittels galvanischer Paare, und zuletzt diejenigen durch Metallhydrüre. Obwohl durch Temperaturerhöhung die Reduktion in allen Fällen beschleunigt wird, so muſs dennoch das Überschreiten eines gewissen Maximums vermieden werden, da mit weiterer Temperaturerhöhung auch das Okklusionsvermögen der Metalle für Wasserstoff rasch abnimmt. Bei der Elektrolyse ist die Kathode stets mit Wasserstoff übersättigt, und deshalb können auch die verschiedenen Reduktionsprozesse bei relativ niedrigen Temperaturen stattfinden. Die Menge des vorhandenen Metallhydrürs bestimmt dabei sowohl die Geschwindigkeit des Prozesses selbst wie auch den Utilisationsgrad der elektrischen Energie.

Vf. hatte das elektrolytische Verf. mit Erfolg zur Reduktion folgender Verbb. angewandt: der SS. aus dem Lein-, Holz-, Ricinusöl u. aus dem Dorschlebertran; der Fumar-, Zimt-, Croton- u. Angelikasäure; des Allylalkohols, Nitrobenzols und Tetrachlorkohlenstoffs. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Verss. sind folgende: Im Leinöl kommt neben der Linolensäure noch eine isomere *Linolsäure* vor, die kein kristallinisches Tetrabromderivat liefert. Die *Oleomargarinsäure* aus Holzöl enthält nicht 17, sondern 18 Kohlenstoffatome, scheint somit der Linolsäure isomer zu sein. Die *Oxystearinsäure* aus Ricinusöl ist identisch mit der von KOJANSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 149; C. **1901**. I. 18) beschriebenen. Im Dorschlebertran sind Fettsäuren mit 18—21 Kohlenstoffatomen enthalten. CCl_4 wird zu $CHCl_3$ und teilweise auch zu CH_2Cl_2 u. CH_3Cl reduziert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 419 bis 446. 4/7.) V. ZAWIDZKI.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Acetylenamide und -nitrile.* (Bull. Soc. Chim. Paris **35**. 520—26. 5—20/6. — C. **1906**. I. 651.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Kondensation der Acetylennitrile mit den Alkoholen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten, β-oxyalkylierten Akrylnitrile.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1906**. I. 912.)

Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9124. — *β-Amyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,8938. — *β-Hexyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9082. — *β-Hexyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,8886. *β-Phenyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OCH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,082. — *β-Phenyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_2H_5):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,049. — *β-Phenyl-β-propoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_3H_7):CH\cdot CN$, D^{18}_0. 1,030. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 526—31. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Kondensation der Acetylennitrile mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten β-Oxyphenylakrylsäurenitrile.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1906**. I. 1095.) Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, D^{20}_0. 0,9841. — *β-Hexyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 0,9707. — *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, weifse Blättchen aus Holzgeist, F. 85—86°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf., weniger in A. u. Holzgeist, wl. in k., zl. in h. Lg. — *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, weifse Prismen, F. 104—105°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., weniger in Ä., A. und Holzgeist, wl. in k., zl. in h. Lg. — *β-Phenyl-β-thymoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_{10}H_{13}):CH\cdot CN$, D^{23}_0. 1,054. — *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CN$, etwas grau gefärbte Blättchen aus Holzgeist, F. 90—91°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf., weniger in A. und Holzgeist, swl. in Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 531—35. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Kondensation der Acetylenamide mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten β-Oxyakrylsäureamide.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **1906**. I. 1551.) Nachzutragen ist folgendes. *β-Amyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, braunes Öl, unl. in W. u. PAe., ll. in Holzgeist, Ä., Bzl., Aceton. — *β-Hexyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CONH_2$, braunes Öl, unl. in W. u. PAe., ll. in A., Ä., Bzl., Holzgeist u. Aceton. — *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäureamid*, mkr. Stäbchen oder Prismen aus Holzgeist, F. 195—197°, zl. in k., ll. in h. A., Holzgeist, Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., swl. in sd. Ä., unl. in Lg. — *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CONH_2$, gelblichweifse Prismen aus Holzgeist, F. 168°, zl. in k., ll. in h. A., Holzgeist, Aceton und Chlf., wl. in Bzl., swl. in sd. Ä. — *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäureamid*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CONH_2$, mkr. Prismen aus Holzgeist, F. 158°, gleicht in Bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 536—39. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

George Gerald Henderson, *Die Ammoniumsalze der Molybdänmilchsäure und Wolframmilchsäure.* Die früher (J. Chem. Soc. London **83**. 259; C. **1903**. I. 564. 869) mitgeteilten Beobachtungen über den Einflufs von Molybdän- und Wolframsäureanhydrid auf die spezifische Drehung von Alkali-l-laktatlsgg. führten zur Annahme von Verbb. vom Typus $RO_2(C_3H_4O_3M)_2$. Die Isolierung solcher Metallsalze in kristallinischem Zustande bot grofse Schwierigkeiten, dagegen gelang die Gewinnung der entsprechenden Ammoniumsalze. Molybdänsäureanhydrid löst sich leicht in h. Ammoniumlaktatlsg., und beim Eindampfen der Lsg. kristallisiert das Salz. — *Molybdänmilchsaures Ammonium*, $MoO_2(C_3H_4O_3NH_4)_2$. Kleine, farblose Kristalle, ll. in W., unl. in A. Zers. sich beim Erhitzen auf 100°, sowie beim Erwärmen mit Alkalien und SS. $AgNO_3$ gibt einen gelben, am Licht sofort schwarz werdenden Nd. — *Wolframmilchsaures Ammonium*, $WO_2(C_3H_4O_3NH_4)_2$, entsteht analog. Farblose, mit voriger Verb. anscheinend isomorphe Kristalle. Zers. sich bei

ca. 120°, ll. in W. (Ausführliches Ref. nach J. Chem. Soc. London später!) (Proceedings Chem. Soc. **22**. 148—50. 30/5.) POSNER.

Harold Rogerson und **Jocelyn Field Thorpe**, *Glutakonsäure und Akonitsäure.* Die Vff. widerlegen die Einwände RUHEMANNS (S. 421) gegen ihre Arbeiten. (J. Chem. Soc. London **87**. 1669; **89**. 631; C. **1906**. I. 183; II. 20.) (Proceedings Chem. Soc. **22**. 146—47. 30/5.) POSNER.

Fr. Fichter und **Julius Schwab**, *Über β-Methylglutakonsäuren.* Für die von FEIST (LIEBIGS ANN. **345**. 60; C. **1906**. I. 1329) kürzlich beschriebenen *β-Methylglutakonsäuren* haben die Vff. eine brauchbare Darst. gefunden. Die beiden stereoisomeren β-Chlorcrotonsäureester und β-Chlorisocrotonsäureester geben mit Na-Malonester denselben *β-Methylcarboxylglutakonsäureester*, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; Kp_{12}. 163—165°. — Bei 4-stünd. Kochen des Esters mit einer wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ entsteht ein Gemisch der beiden *β-Methylglutakonsäuren*, $C_6H_8O_4$. Die beiden SS. lassen sich durch Lösen der trans-Säure in Bzl. trennen. Die trans-Säure schm. nach dem Umkristallisieren aus Bzl. bei 116°, die cis-Säure nach dem Umkristallisieren aus Ä.-PAe. bei 152°. — Abweichend von den FEISTschen Angaben erhielten die Vff. ein kristallinisches Ba-Salz der trans-β-Methylglutarsäure von der Zus. $C_6H_8O_4Ba + 5H_2O$. — Die Dissociationskonstanten haben die Vff. für die trans-Säure *K.* (Mittel) = 0,0139 und für die cis-Säure *K.* (Mittel) = 0,0129 bestimmt. In der Gröfsenordnung schliefsen sich diese Konstanten gut an die der Glutakonsäure (*K.* = 0,0183) an. — Nach FEIST ist die trans-β-Methylglutakonsäure die stabile Form, die cis-β-Methylglutakonsäure die labile, da letztere beim Kochen mit NaOH anscheinend quantitativ in erstere übergeht. Nun geben 10 g der trans-S. bei 20-stdg. Kochen mit 20 Äquivalenten NaOH in 20%ig. Lsg. neben 7,5 g unveränderter trans-S. auch 2,21 g der cis-Säure; nach der Annahme der Vff. wird bei hinreichend langem Kochen der einen oder der anderen S. mit Alkalien ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem die trans-Säure vorherrscht. — Gibt man zu einer mit Chlf. versetzten Eg.-Lsg. von trans-β-Methylglutakonsäure eine Chlf.-Lsg. von 2 Atomen Brom und setzt die Lsg. dem direkten Sonnenlicht aus, so erhält man die *β-Methyl-α,β-dibromglutarsäure*, $C_6H_8O_4Br_2$; Kristalle aus Chlf.-PAe., F. 145°. — *β-Methylglutakonanil*, $C_{12}H_{11}O_2N$, durch Erhitzen der Säure mit Anilin dargestellt. Kristalle aus Bzl, F. 166°; Kp_{14}. 186°. — *β-Methylglutakon-p-tolil*, $C_{13}H_{13}O_2N$. Nadeln aus Bzl., F. 164°; Kp_{15}. 236—240°. (LIEBIGS Ann. **348**. 251—56. 27/7. [14/4.] Basel. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Fr. Fichter und **Hermann Müller**, *Affinitätsmessungen an einbasischen ungesättigten Fettsäuren.* Für α,β-ungesättigte SS. haben FICHTER und PFISTER (LIEBIGS Ann. **334**. 201; C. **1904**. II. 883) durch Messungen des Leitvermögens festgestellt, dafs diese SS. im allgemeinen eine niedrigere Dissociationskonstante, als die β,γ-ungesättigten SS. zeigen. Affinitätsmessungen mit Hilfe der Methoden der Rohrzuckerinversion (OSTWALD, J. f. pr. Chem. [2] **29**. 385; [2] **31**. 307) und der Methylacetatkatalyse (OSTWALD, J. f. pr. Chem. [2] **28**. 448) bestätigen diese Ausnahmestellung der α,β-ungesättigten Säuren. Kolumne I. der Tabelle enthält die Werte der durch Inversion des Rohrzuckers ermittelten und nach der Gleichung: $\frac{\log. b - \log. (b-x)}{t} = ca$ gefundenen Konstanten, mal 10^4; Kolumne II. diejenigen der durch Katalyse des Methylacetats ermittelten und nach der Gleichung:

$$\log. \frac{b}{b-x} \cdot \frac{ca + \gamma x}{ca} = (ca + \gamma b)t$$

bestimmten Konstanten *ca*, multipliziert mit 10^4.

	I.	II.
Buttersäure	0,0569	0,0206
Crotonsäure	0,0723	0,0320
Vinylessigsäure	0,0941	0,0540
n-Valeriansäure	0,0545	0,0164
α,β-Pentensäure	0,0691	0,0170
β,γ-Pentensäure	0,1738	0,0668
α-Methyl-α,β-pentensäure	0,0284	0,0235
α-Methyl-β,γ-pentensäure	0,0754	0,0325

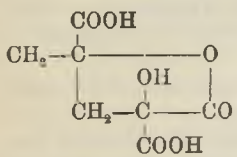
Zu den von FICHTER und PFISTER ermittelten Zahlen kommen noch folgende *Dissociationskonstanten* hinzu:

β-Methyl-α,β-pentensäure	0,00073
β-Methyl-β,γ-pentensäure	0,00288
α-Äthyl-α,β-pentensäure	0,00205
α-Äthyl-β,γ-pentensäure	0,00339

Die von THIELE (LIEBIGs Ann. **306**. 103) beobachtete nur geringe Differenz in den Verbrennungswärmen solcher α,β- u. β,γ-ungesättigten Säurepaare bestätigt sich an den α-Methylpentsäuren: α-Methyl-α,β-pentensäure (fl.) 795,7 Kal. (molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volumen) u. α-Methyl-β,γ-pentensäure 797,9 Kal. (LIEBIGs Ann. **348**. 256—59. 27/7. [14/4.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. W. K. de Jong, *Die Umformungen der Salze der Brenztraubensäure.* Es bestätigt sich die schon früher für das parabrenztraubensaure Ba angegebene Formel $(C_6H_6O_6Ba + 4H_2O)_3$. Über H_2SO_4 gehen $3H_2O$ aus dem Teilmolekül verloren, u. es bleibt $C_6H_6O_6Ba + H_2O$.

Fügt man zu einer durch Neutralisation von 50 g Brenztraubensäure in 500 ccm W. mit $BaCO_3$ erhaltene Lsg. von brenztraubensaurem Ba 50 g KCN in wenig W., so färbt sich die Lsg. etwas braun, erwärmt sich um einige Grad u. scheidet einen weifsen, amorphen Nd. ab, der sich nach einigen Tagen in kugelförmig gruppierte Nädelchen umzuwandeln beginnt. Diese werden in HCl gelöst, mit Äther wieder extrahiert und aus sd. W. umkristallisiert. Über H_2SO_4 getrocknet, werden sie bei ca. 100° feucht und zersetzen sich bei 180°. Die Analyse stimmt auf $C_7H_8O_7$ mit $^1/_2H_2O$, das bei 98° entweicht. Bei 98° getrocknet, schmilzt der Körper bei 195°. Es ist wahrscheinlich das *α,γ-Lakton der α,γ-Dioxybutan-α,α,γ-tricarbonsäure* (Konstitution nebenstehend) und hat sich über das parabrenztraubensaure Ba gebildet, aus dem es bei der Einw. von KCN auch direkt entsteht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 229—32. [Febr.] Buitenzorg.) LEIMBACH.



Aldo Mieli, *Bemerkungen zur chemischen Kinetik I. Über die Verseifung des Äthylcitrats.* Der in W. unl. Ester wird, in A. gel., durch Zusatz von W. nicht verseift, wohl aber von Natronlauge in verd. A. Vf. arbeitet bei 0°. Die Rk. schreitet so rasch fort, dafs die Dauer der Titration schon erheblich ins Gewicht fällt. Mit den üblichen Formeln für mono-, bi-, tri- oder quadrimolekularer Rkk. erhält man keine Konstanten. Berechnet man die Ordnung der Rk., so nähert sie sich scheinbar am meisten der Eins. Man sollte eine polygrade Rk. erwarten, da die Verseifung des Äthylsuccinats eine Rk. zweiter Ordnung ist. Vf. stellt die Formeln für drei aufeinander folgende Rkk. zweiter Ordnung auf. Bezüglich der

Integration der sehr zahlreichen Gleichungen mufs auf das Original verwiesen werden. Da zu viele Rkk. nebeneinander verlaufen können, ist eine Entscheidung über den Grad der Rk. aus den Versuchsdaten unmöglich. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 490—97. 18/7. 1906. [20/11. 1905.].) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Barber, *Über Phosphorwolframate einiger Aminosäuren.* Vf. prüfte das Verhalten von reinen Monoaminosäuren gegen Phosphorwolframsäure u. suchte Zus. und Löslichkeit ihrer Doppelverbb. festzustellen. Er versetzte eine gesättigte wss. Lsg. der betreffenden S. mit einer 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg. oder löste die organische Substanz in der erwärmten Phosphorwolframsäurelsg. derart, dafs sich organische Substanz u. Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1 : 10 befanden (unter diesen Bedingungen waren Kristallisationen zu erzielen). Auch stellte er Verss. in 5%ig. schwefelsaurer Lsg. an. Es ergaben nur Glykokoll, Asparagin, Asparaginsäure und Alanin wohldefinierte Verbb., bei Glutaminsäure, Tyrosin u. Leucin (vgl. auch SCHULZE, WINTERSTEIN, Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 574; C. **1901**. II. 1263) waren solche nicht isolierbar. Die Verbb. von Asparagin mit konstanter Zus. wurden durch W. bei höherer Temperatur zers. u. im Tageslicht zu bläulich gefärbten Verbb. reduziert (Reduktion der freien Wolframsäure); die anderen Phosphorwolframate sind nicht in dem Grade lichtempfindlich. — Die Homologen Glykokoll u. Alanin liefern analog zusammengesetzte Wolframate, $R_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$, die Aminoderivate der Dicarbonsäuren aber solche, in denen das Verhältnis von P_2O_5 zu WO_3 ein anderes ist (1 : 11). Die längere Kohlenstoffkette scheint der B. dieser Verbb. hinderlich zu sein. — Die Phosphorwolframate sind mehr oder minder wasser-, alkohol- u. ätherlöslich, W. scheint schon Spaltung unter B. neuer Verbb. hervorzurufen, die Kristallisationen wurden daher scharf abgesaugt, mit etwas eisgekühltem W. rasch nachgewaschen, abgeprefst u. getrocknet. — Die bekannten Methoden zur Trennung der Phosphor- u. Wolframsäure erwiesen sich für diesen Zweck als unbrauchbar, die zuverlässigsten Resultate gab eine abgeänderte Form der SPRENGERschen Methode. — Der Wassergehalt der dargestellten Phosphorwolframate schwankt — wie der der anorganischen — innerhalb weiter Grenzen.

Experimenteller Teil. *Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure.* Man fügt zu der in h. W. gelösten Substanz möglichst wenig einer konz. h. Gerbsäurelsg. (auf 1 g Substanz ca. 6—8 ccm einer 50%ig. Gerbsäurelsg.), übersättigt mit NH_3, hält längere Zeit warm und säuert, sobald die anfangs hellbraune Fl. dunkel u. trüb wird, mit konz. HCl an. Die gesamte Wolframsäure fällt dabei als anfänglich grüner, später brauner, feinkörniger Nd. aus, den man eine Zeitlang kocht, absitzen läfst, nach mindestens 6 Stdn. filtriert u. mit HCl-haltigem W. nachwäscht. Das Filtrat dampft man auf die Hälfte ein, filtriert neuerdings ausgeschiedenes Wolfram ab, trocknet, glüht die vereinigten Ndd. im Porzellantiegel bis zur Gelbfärbung, die beim Abkühlen in Blattgrün übergeht, und wägt als WO_3. — Das Filtrat dampft man behufs Zerstörung der organischen Substanz nach vorsichtigem Zusatz von konz. HNO_3 wenigstens zweimal bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit verd. HNO_3 auf, versetzt mit überschüssigem Ammoniummolybdat, löst den nach längerem Stehen abfiltrierten Nd. in NH_3 u. fällt mit Magnesiamischung. Organische Säuren, z. B. Oxydationsprodd. des Tannins u. Aminosäuren, hindern die Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat nicht.

Glykokollphosphorwolframat, $(C_2H_5O_2N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ (+ 5—6 Mol. H_2O); aus 1 Teil Glykokoll und 20 Tln. 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg.; wetzsteinförmige Kristalle oder derbe Prismen und Drusen; 100 Tle. W. lösen 4,5 Tle., 100 Tle. W. von 25° 5 Tle., 100 Tle. absol. A. lösen 14,4 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. lösen 21,3 Tle., zers. sich beim Kochen mit A. in die Bestandteile. — *Alaninphosphorwolframat*,

$(C_8H_7O_2N)_3H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ (+ 4—5 Mol. H_2O); derbe, zugespitzte Nadeln, beständig gegen W. u. A., 100 Tle. W. lösen 15,7 Tle., 100 Tle. absol. A. 19,4 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. 27,6 Tle. — *Asparaginphosphorwolframat*, $(C_4H_8O_3N_2)_5 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 22WO_3$ (+ 10 Mol. H_2O); aus 1 Tl. Asparagin u. 20 Tln. einer 50%ig. Phosphorwolframsäurelsg. oder beim Eintragen einer konz. Lsg. von Asparagin in 5%ig. H_2SO_4 in eine 50%ige Phosphorwolframsäurelsg. u. Eindampfen. 100 Tle. W. lösen 6,8 Tle., 100 Tle. W. von 25° 8,386 Tle., 100 Tle. absol. A. 150 Tle., 100 Tle. 80%iger A. 400 Tle. — *Asparaginsäurephosphorwolframat*, $(C_4H_7O_4N)_4 \cdot 2H_3PO_4$, 20 oder 21 oder $22WO_3$ + 24 Mol. H_2O; mkr. abgestumpfte Oktaeder; 100 Tle. W. lösen 3 Tle., 100 Tle. A. 240 Tle., 100 Tle. 80%ig. A. 400 Tle. — Ausführlicheres, sowie über die Verss. zur Darst. der Phosphorwolframate von Glutaminsäure, Tyrosin u. Leucin siehe das Original. (Monatshefte f. Chemie **27**. 379—402. 24/6. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

E. Friedmann u. **Julius Baer**, *Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Beziehungen der schwefelhaltigen Eiweifsabkömmlinge. 4. Mitteilung. Überführung von Eiweifscystin in α-Thiomilchsäure.* Um die Frage nach der Herkunft der α-Thiomilchsäure unter den Zersetzungsprodd. des Cysteïns — deren Vorhandensein MÖRNER zu der Annahme von β-Amino-α-thiomilchsäure, neben der α-Amino-β-thiomilchsäure im Cystin veranlafste (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 349. 365; C. **1904**. II. 979) — zu lösen, haben Vff. reines Eiweifscystin aus Menschenhaaren dargestellt. Zunächst wurde mittels der spezifischen Drehung der Nachweis geführt, dafs das Präparat rein war. 0,2126 g Cystin wurden in 20 ccm HCl (D. 1,050 bei 25½°) gel., Drehung bei 10,5° = —4,77° $\alpha_D^{10,5}$ = —224,4. Der Konstitutionsbeweis für das benutzte Cystinpräparat wurde durch Überführung in die Cysteïnsäure (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 25; C. **1902**. II. 1360) eine α-Amino-β-sulfopropionsäure, erbracht. Nach MÖRNER behandelt, gab nun dieses einheitliche Präparat α-Thiomilchsäure. 6,5 g Cysteïnchlorhydrat wurden in 400 ccm W. gel., die Lsg. im Autoklaven 1½ Stunden auf 145° erwärmt. Die Fl. wurde mit Zinn und HCl nach Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlsg. auf dem Wasserbade 4 Stdn. reduziert, nach Entfernung des Zinns mit H_2S ausgeäthert und der Ätherrückstand in W. gel. Die wss. Lösung gab intensive α-Thiomilchsäurerkk. — Die α-Thiomilchsäure wurde als Benzyl-α-thiomilchsäure (F. 76½°) isoliert. Ausbeute 4,6% der Theorie. — Die B. von α-Thiomilchsäure aus dem Disulfid der α-Amino-β-thiolaktylsäure wäre bei intermediärer B. von Brenztraubensäure leicht verständlich (vgl. auch GABRIEL Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 631; C. **1905**. I. 805). Weitere Unterss. müssen jedoch den Verlauf der Rk. aufklären. — Der Nachweis, dafs auch die α-Thiomilchsäure sich aus Eiweifscystin ableitet, macht die Annahme eines dem Eiweifscystin strukturisomeren Cystins als Muttersubstanz der α-Thiomilchsäure überflüssig. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 326—31. Juli. Strafsburg. Physiol. chem. Inst.) RONA.

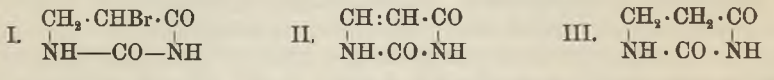
Carl Neuberg, *Synthese von Oxy- uud Diaminosäuren. III. Mitteilung. Über α-α-Diaminoazelainsäure, α-β-Diaminobuttersäure und α-Oxy-β-aminobuttersäure.* (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 147; C. **1905**. I. 1089 u. Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 92; C. **1905**. II. 462.) Vf. beschreibt die Synthese einer neuen Diaminodicarbonsäure, der *α-α-Diaminoazelainsäure*, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH \end{matrix}$, einer neuen Diaminomonocarbonsäure, der *α-β-Diaminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, und einer neuen Oxyaminosäure, der *α-Oxy-β-aminobuttersäure*, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$. — Die Bromierung der n. Azelainsäure bei Ggw. von Phosphor führt zu der *α-α-Dibromazelainsäure*, die mit konz. wss. NH_3 und kohlensaurem Ammonium bei 125° die *α-α-Diaminoazelainsäure* liefert. Leichter l. als die Di-

aminokork- und Diaminosebazinsäure. L. in h. W., ll. in Alkalien oder Mineralsäuren, in NH_3, bildet swl. Salze mit Cu, Ag, Hg und Pb. — Gibt weder mit Pikrinsäure, noch mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure oder Goldchlorid in W. wl. Verbb. Unvollständig fällbar durch Phosphorwolframsäure in saurer Lsg. — Mit 2 Molekülen Phenylisocyanat vereinigt sie sich zu einer kristallinischen Phenylhydantoinsäure; mit A. u. HCl veresterbar. Liefert beim Überhitzen fichtenspanrötende Dämpfe, schmeckt fade. — Das Ausgangsprod. der *α-β-Diaminobuttersäure* bildete die α-β-Dibrombuttersäure (gewonnen durch Addition von 2 Atomen Br an Crotonsäure); sie gibt mit NH_3 Bromammonium u. α-β-Diaminobuttersäure. Nach Entfernung des Halogens mittels Ag_2O u. Verdampfen des NH_3 hinterbleibt ein gelbgefärbter Sirup, der zum gröfsten Teil aus der Diaminosäure besteht. — In einer über P_2O_5 aufgehobenen Probe entstand nach längerem Stehen reichliche Kristallabscheidung von *Oxyaminobuttersäure*, $C_4H_9O_3N$. Bildet ein kristallisierendes α-Naphtylisocyanderivat, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NHC_{10}H_7) \cdot CHOH \cdot COOH$. — Die B. einer Oxyaminosäure erfolgt vielleicht so, dafs die zwei Bromatome der α β-Dibrombuttersäure mit einem Mol. NH_3 unter B. einer Imidobuttersäure reagieren, die dann unter Wasseraufnahme die α-Amino-β-oxy- oder die β-Amino-α-oxybuttersäure liefern kann. — Beweis für die B. einer α-Oxy-β-aminobuttersäure lieferte die Analyse des Cu-Salzes vom Typus $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot \underset{\diagdown Cu \diagup}{CHO \cdot COO}$. Von Derivaten der α-β-Diaminobuttersäure wurde das Pikrat und das n. Hg-Salz rein erhalten, aufserdem die Phenylhydantoinsäure. Die α-β-Diaminobuttersäure zeigt die gewöhnlichen Eigenschaften der Diaminosäuren; ist sehr zersetzlich.

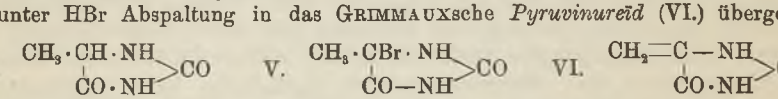
Experimenteller Teil (mit **Max Federer**). *Diaminoazelainsäure*, $C_9H_{18}N_2O_4$. Zur Darst. der *α-α-Dibromazelainsäure* wurden 30 g Azelainsäure nach inniger Mischung mit 6,5 g rotem Phosphor mit 235 g Br behandelt. Durch Eingiefsen in W. erwärmt sich die M., u. die α-α-Dibromazelainsäure scheidet sich als schwach gelbliches Öl aus. Kristallisiert nicht. — 30 g Dibromazelainsäure wurden mit der gleichen Quantität gepulverten Ammoniumcarbonats u. der 20-fachen Menge konz. NH_3 6 Stdn. lang im Autoklaven auf 120° erhitzt. Die resultierende, gelbgefärbte Fl., durch Abdampfen in flachen Schalen von NH_3 befreit und konzentriert, verwandelt sich nach 24 Stdn. in einen Kristallbrei. Wl. in k. W. Wurde in h. W. gel. und durch A. abgeschieden. Mikrokristallinisches Pulver von keinem ausgeprägten Geschmack. F. bei 330° noch nicht. Ausbeute 20% der Theorie, berechnet auf Azelainsäure. Ll. in Mineralsäuren u. Alkalien. *Kupfersalz*, $C_9H_{16}N_2O_4Cu$. 0,5 g Diaminoazelainsäure wurden mit 5 ccm n. NaOH versetzt, mit W. versetzt, erwärmt, filtriert, zum k. Filtrat $CuSO_4$ gegeben. Das Cu-Salz fällt als hellblauer Nd. aus. *Silbersalz*, $C_9H_{16}N_2O_4Ag_2$. Darst. wie oben. Weifses Pulver, unl. in W., ll. in NH_3 und HNO_3. — Lsg. des Na-Salzes gibt mit Quecksilberchlorid eine schwere, weifse Fällung, mit n. Bleiacetat dichten, weifsen Nd., beide im Überschufs des Fällungsmittels unl. *Phenylisocyanatverb.*, $C_{23}H_{28}O_6N_4$. 1,1 g Diaminoazelainsäure in 10 ccm n. NaOH gel., mit 20 ccm W. verd. und mit 1,8 g Phenylcyanat behandelt. Mit HCl gefällt. — Weifses Pulver, aus verd. A. umkristallisiert, F. unscharf gegen 120°. *Diaminoazelainsäurediäthylesterchlorhydrat*, $C_{13}H_{28}O_4N_2Cl_2$. Darst. mit A. und HCl-Gas. — Der freie Ester entsteht als alkal. reagierendes Öl durch Zerlegung des Chlorhydrats in konz. wss. Lsg. mit festem KOH. — *α-β-Diaminobuttersäure.* 50 g (nach KOLBE, J. f. pr. Chem. [2] **25**. 396, aus Crotonsäure dargestellte) Dibrombuttersäure werden mit der gleichen Menge festen, gepulverten Ammoniumcarbonats und der 20-fachen Menge wss. NH_3 (25%) 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt. Die gelbgefärbte Fl. wird zum dicken Sirup konzentriert, in W. gel., mit Ag_2O zers., das NH_3 verdunstet, das gel. Ag mit H_2S gefällt, die Fl. zum dünnen, hellgelben, alkal. Sirup konz. Von den ausgeschiedenen

Kristallen der α-Oxy-β-aminobuttersäure wird abgesaugt, konz. Eine gelbe, dickfl., nach Leim riechende M., erstarrt nach Übergiefsen von A. oder Ä., sehr hygroskopisch. Ausbeute 24% der Theorie (auf die Dibromsäure berechnet). Die wss. Lsg., mit $CuCO_3$ gekocht, wird tiefblau; $HgCl_2$ gibt weifsen, flockigen Nd., Phosphorwolframsäure in neutraler oder schwefelsaurer Lsg. starke, weifse, massige Fällung. Jodwismutjodkalium erzeugt einen Nd., Bleiacetat eine weifse Fällung, beide l. im Überschufs des Reagenzes. *Phenylisocyanatverb. der Diaminobuttersäure*, $C_{18}H_{20}N_4O_4$. 1 g rohe Diaminobuttersäure in 20 ccm W. gel., mit 8,5 ccm n. NaOH versetzt, 3 g Phenyl-i-cyanat hinzugefügt. Die Verb. wird mit HCl gefällt, aus verd. A. umkristallisiert. F. 238°. *Pikrat der Diaminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}N_5O_9 + 2H_2O$. Eine Lsg. von 1,5 g Pikrinsäure in h. W. wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Diaminosäure versetzt und die Fl. durch Eindampfen konz. Nach dem Erkalten, auf Zusatz von A., fällt es als gelber, flockiger Nd. Zers. gegen 90°, hygroskopisch. *Quecksilbersalz*, $C_8H_{18}N_4O_4Hg$. In die wss. Lsg. der Diaminobuttersäure wird HgO eingetragen, erwärmt auf dem Wasserbade, die Fl. nach dem Filtrieren stark eingeengt und in das 10-fache Volumen absol. A. eintropfen gelassen. Das Hg-Salz fällt als weifse, amorphe M. Sll. in W. — *α-Oxy-β-aminobuttersäure*, $C_4H_9NO_3$. Aus verd. A. umkristallisiert, schöne, rhombische Tafeln. 10 ccm W. lösen bei Zimmertemperatur 0,5278 g Säure. *Kupfersalz*, $C_4H_7O_3NCu$. Darst. durch Kochen der wss. Lsg. mit Kupfercarbonat. Aus der konz. wss. Lsg. durch A. gefällt, himmelblaues Pulver, kein Kristallwasser. *α-Naphtyl-iso-cyanatverb.*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$. 0,5 g S. in 6 ccm NaOH und 20 ccm W. gel., mit 1,2 g α-Naphtyl-iso-cyanat behandelt. Die α-Naphtylhydantoinsäure fällt durch HCl fast quantitativ aus. Zers. oberhalb 170°. (Biochem. Ztschr. **1**. 282—98. 27/7. [12/6.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst.) RONA.

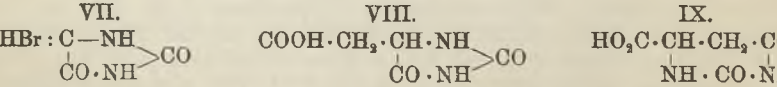
S. Gabriel, *Über die Einwirkung des Broms auf den α-Laktylharnstoff und verwandte Verbindungen. I.* Das Bromdihydrouracil (Brom-β-laktylharnstoff) (I.) (FISCHER, ROEDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3759; C. **1902**. I. 53) zerfällt nach GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 636; C. **1905**. I. 805) beim Erwärmen mit Pyridin, sowie beim Erhitzen für sich selbst in HBr und Uracil (II.), das sich von dem β-Laktylharnstoff (III.) um einen Mindergehalt von 2H unterscheidet. Weit



unbeständiger scheint nach ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **23**. 812; C. **1902**. II. 1416) der Brom-α-laktylharnstoff (V.) zu sein, der bereits beim Erwärmen mit W. unter HBr Abspaltung in das GRIMMAUXsche *Pyruvinureïd* (VI.) übergehen



soll, das also 2H weniger als der α-Laktylharnstoff (IV.) aufweist. — Nun gibt die *Malylureïdsäure*, welche a priori als α- (VIII.) oder β- (IX.) Laktylharnstoffverb. aufgefafst werden kann, mit Br und Eg kein Bromderivat, sondern ein bromfreies, um H_2 ärmeres Prod.; dieses Resultat spricht gegen die Formel IX. — Ähnlich



liegen die Verhältnisse bei der von dem Vf. eingehend untersuchten Bromierung des α-Laktylharnstoffs. — Entgegen der Angabe von ANDREASCH hat der Vf. bei

$^1/_2$-stünd. Erhitzen von α-Laktylharnstoff mit Brom und Eg. im Rohr auf 80—90° eine Kristallabscheidung (Bromlaktylharnstoff) nicht beobachtet. — Wurde das Reaktionsgemisch dann nach Öffnung des Rohres weitere 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so kristallisiert das Salz $C_8H_{10}N_4O_5 \cdot HBr$ aus, das mit W. die Verb. $C_8H_{10}N_4O_5$, aber kein Pyruvinureïd lieferte. — Bei Verwendung einer Menge Eg., die das Dreifache der in obiger Verb. angewandten betrug, wurden je nach der Aufarbeitung der beim Erhitzen im Rohr gewonnenen Lsg. verschiedene Prodd. erhalten. Bei sofortigem Einengen der Lsg. auf dem Wasserbade resultierte das *Brompyvureïd* (VII.), nach 1-stünd. Erwärmen der Lsg. auf dem Wasserbade das *Pyruvinureïd*, dem bisher die Formel $C_4H_4N_2O_3$ zuerteilt wurde. Letztere Verb. wurde nun aus α-Laktylharnstoff und Brompuvureïd in HBr-haltigen Eg. dargestellt; sie hat also die Formel $C_8H_8N_2O_2$ u. die wahrscheinliche Zus. der Formel X.

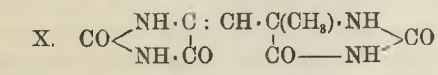
I. Versuche mit α-Laktylharnstoff. Beim Erhitzen von α-Laktylharnstoff mit Bromwasser im Rohr auf dem Wasserbade entsteht *Pyruvinureïd*. — Die Lsg., die durch allmähliche Zugabe von 32 ccm Bromeisessiglsg. (= 11,5 g Br) zu 8 g Laktylharnstoff in 32 ccm Eg. auf dem Wasserbade erhalten wird, gibt nach 1- bis 2-stünd. Erwärmen das *Pyruvinureïd* (X.); glasglänzende, beiderseits zugespitzte Nadeln, die bisweilen zu Drusen vereinigt sind, aus der 30-fachen Menge sd. W.; färbt sich von 260° an gelb, schm. bei 283° unter Zers.; wird aus der gelben Lsg. in fixen Alkalien durch SS. gefällt. — Bei sofortigen Eindampfen der obigen Lsg. auf dem Wasserbade wird das *Brompyvureïd* (VII.) erhalten. — Bei 2—3-stünd. Erwärmen von 8 g α-Laktylharnstoff in 4 ccm h. Eg. mit 23 ccm Bromeisessiglsg. im Wasserbade und nachfolgendem Verreiben des auskristallisierten *Hydrobromids* mit W. entsteht das *Pyruvinureïdhydrat*, $C_8H_{10}O_5N_4 + 2H_2O$; flache Nadeln, verlieren bei 100° ihr Kristallwasser; sintern bei 233° unter Gelbfärbung und schm. bei 243—244° unter Zers.; ll. in h. W. und fixen Alkalien. — $C_8H_{10}N_4O_5 \cdot HBr$. Flache kurze Säulen, sintern von ca. 205° an und schäumen gegen 210—211° unter Gelbfärbung auf; unl. in Eg.; löst sich beim Verreiben mit W. momentan auf, aus der wss. Lsg. scheidet sich dann sofort das Hydrat ab. — Beim Eindampfen der bei der Darst. des Hydrobromids erhaltenen Eg.-Mutterlauge oder durch 3-stünd. Erwärmen des Hydrobromids mit HBr-haltigem Eg., sowie durch 10-minutenlanges Erwärmen des Hydrats mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht das Pyruvinureïd.

Das *Brompyvureïd* (VII.) wird zweckmäfsig aus 2 g α-Laktylharnstoff u. 11,4 ccm Br-Eg. (= 5,7 g = 2 Mol. Br) auf dem Wasserbade erhalten; gelbliche Nädelchen aus sd. Wasser, schm. bei 241—242° unter Zers., ll. in fixen Alkalien, löslich in ca. 30 Tln. Wasser und in sd. Alkohol. — Die Br-Verbindung gibt beim Lösen in rauchender HJ und Eindampfen der mit H_4PJ entfärbten Lösung bei 100° den α-Laktylharnstoff. — Beim Erwärmen von α-Laktylharnstoff (2 g) mit 3 Mol. Br in Eg. (17 ccm Lösung = 8,5 g Br) auf dem Wasserbade wird das *Dibrompuvureïd*, $CBr_2 : C_3H_2O_2N$ (Fischer, Liebigs Ann. **239**. 187), erhalten; vierseitigen Säulen aus sd. Eg., schm. nach vorangehender Dunkelfärbung bei 308° unter Aufschäumen. — Das von E. Fischer aus dem Dibromkörper u. Bromwasser dargestellte Tribrompyvurin, $CBr_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade das *Dibrompyvureïd*, letzteres mit HJ den α-Laktylharnstoff. — Aus der h., wss. Lsg. des Brompyvureïds und Bromwasser wird die *Dibrompyvurinsäure* (*Hydrodibrommalonylharnstoff*, Grimaux), $CBr_2 : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, erhalten; sechsseitige Blätter aus h. W., schm. nach vorherigem Erweichen bei 207° unter Zers. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht eine bräunlichgelbe Färbung. Das NH_4-Salz gibt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ kristallinische Ndd. — NH_4-Salz. Kristallpulver. — *Methylester*, $C_3H_3ON_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, aus der methylalkoh. Lsg. der S. und HCl. Flache, beiderseits abgestumpfte Nadeln aus h. W.,

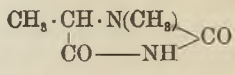
F. 208°. — Die Säure gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 80° das *Dibrompuvureïd.*

Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 g Brompyvureïd und 0,5 g α-Laktylharnstoff mit 4 ccm HBr-Eg. (20 ccm Eg. lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 20 g HBr) im Rohr und nachfolgendem 1-stdg. Erwärmen der Lsg. im offenen Kolben auf dem Wasserbade wird das *Pyruvinureïd* gebildet. — Durch Lösen in rauchender HJ geht letztere Verb. in das *Hydropyruvinureïd*, $C_8H_{10}O_4N_4$, über, das auch aus dem Pyruvinureïdhydrat u. seinem HBr-Salz durch rauchende HJ erhalten wird. Flache, oft beiderseits zugespitzte Platten oder Splitter aus sd. W.; färbt sich gegen 282° dunkelbraun, schm. gegen 299° unter Aufschäumen. — Bei 6-stdg. Erhitzen des Hydrokörpers mit einer wss. Lsg. von BaOH im Autoklaven auf 165° entsteht *α-Alanin*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. — 2-stdg. Erhitzen des Hydrokörpers mit rauchender HCl auf 165° gibt neben NH_4Cl das *Dilanin*, $C_6H_{12}O_4N_2$; gestreckte, sechsseitige Blätter, resp. Splitter und Nadeln aus w. W., schm. bei 248—249° unter Gelbfärbung und Aufschäumen, ll. in W., besonders beim Erwärmen. — *Hydrochlorid*, sll. Kristalle. — $PtCl_4$-Salz, sll. Kristalle. — Das Dilanin ist wahrscheinlich die *α,α'-Diamino-α-methylglutarsäure*, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. Dies ergibt sich aus der B. des Hydropuruvinureïds bei der Einw. von HCl auf das aus Dilanin und K-Cyanat gewonnene Reaktionsprod., sowie aus der quantitativen Best. des N, der durch Umsetzung des Dilanins mit HNO_2 entwickelt wird.

II. Versuche mit α-Laktyl-n-methylharnstoff. Das n-Methylalanin, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, wird durch 2-stdg. Erhitzen von α-Bromropionsäureester und 33%ig. wss. Methylaminlsg. erhalten; dieses setzt sich mit K-Cyanat in wss. Lsg. zu dem K-Salz der α-Laktylmethyluraminsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2K) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, um, das beim Eindampfen mit HCl in den *α-Laktyl-n-methylharnstoff* (XI.)

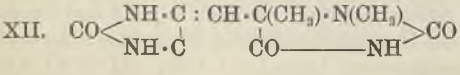


X.

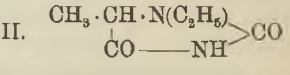


XI.

übergeht. Nadeln aus sehr wenig absol. A., F. 120—121°; sll. in W., A., Essigester, Chlf. u. Aceton; wl. in Ä., swl. in Lg. — Das *Hydrobromid*, das bei 1-stdg. Erwärmen des Methylharnstoffs mit 1 Mol. Brom in Eg. auf dem Wasserbade auskristallisiert, gibt beim Lösen in h. Wasser das *Dimethylpyruvinureïdhydrat*, $C_8H_8(CH_3)_2O_5N_4$; quadratische, oft diagonal gestreifte Platten und Schuppen aus h. W., F. 255—256° unter B. eines roten Schaumes. — $C_{10}H_{14}O_5N_4 \cdot HBr$. Nadeln; färben sich bei 200° dunkel, schm. gegen 285° unter Schäumen. — Beim Lösen des Hydrobromids in rauchender HJ entsteht das *Hydrodimethylpuruvinureïd*, $C_8H_8 \cdot (CH_3)_2N_4O_4$; zu Gruppen vereinigte Blättchen aus sd. W., F. 275—277°. — Beim Erwärmen mit 2 Mol. Brom. in Eg. gibt der Harnstoff das *n-Methylbrompyrureïd*, $C_4H_2O_2N_2Br \cdot CH_3$; gelbliche, beiderseits zugespitzte, längsgestreifte Nadeln aus sd. W.; schm. nach vorangegangenem Sintern bei 143—144°. — Bei 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Harnstoff und Brompyvureïd in Eg. mit HBr-Eg. entsteht das *n-Methylpyruvinureïd* (XII.); wetzsteinähnliche Gebilde oder schief abgeschnittene Nadeln oder Prismen aus sd. W., schm. bei ca. 299—300° unter Zers.



XII.



XIII.

III. Versuche mit α-Laktyl-n-äthylharnstoff. Durch Einw. von Kaliumcyanat auf die wss. Lsg. des aus Brompropionsäureester und 33%ig. Äthylaminlsg. erhaltenen Reaktionsprod. wird die *n-Äthyllakturaminsäure*, $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, gewonnen; rhomboederähnliche Kristalle aus sd. W., F. ca. 155° unter Schäumen, verschmieren allmählich schon bei 100°; wl. in h. W., swl. in h. A.,

kaum l. in Essigester u. unl. in Bzl. — Die S. geht beim Lösen in h. W., schneller beim Eindampfen mit 20%ig. HCl auf dem Wasserbade in den *α-Laktyl-n-äthylharnstoff* (XIII.) über; rhombische Täfelchen aus 20 Tln. w. Ä., F. 85°; sll. in W. und A., wl. in Ä., ll. in Aceton, fast unl. in Lg. — Werden der Harnstoff und Brompyvureïd in Eg. mit HBr-Eg. 1 Stde. auf 100° erwärmt, so resultiert das *n-Äthylpyruvinureïd*, $C_8H_7O_4N_4 \cdot C_2H_5$; beiderseits zugespitzte, rundliche oder kurze schief zugespitzte Prismen aus W., F. 249°.

IV. Versuche mit c-Äthylhydantoin. Die aus α-Brombuttersäureester u. alkoh., 3-fach n. NH_3 erhaltene Aminobuttersäure gibt in wss. Lsg. mit Kaliumcyanat die *c-Äthylhydantoinsäure*, $CO_2H \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; quadratische Prismen aus 10 Tln. h. W., F. 177° unter Schäumen. — Die S. geht beim Umkristallisieren aus W. gröfstenteils, beim Abrauchen mit HCl vollständig in das *c-Äthylhydantoin* (XIV.) über; flache Blätter aus ca. 4 Tln. h. W., F. 117—118°; ll. in A., W. u. h. Essigester, wl. in Ä. — Mit 2 Mol. Br in Eg. entsteht aus dem Äthylhydantoin bei 100° das *Methylbrompyvureïd* (XV.), rhombische Blätter aus Eg., zers. sich um 230°.

XIV. $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot CH \cdot NH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO \cdot NH \end{array} > CO$ XV. $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CBr : C — NH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO \cdot NH \end{array} > CO$

V. Versuche mit Hydantoin. Aus 1 Mol. Hydantoin (XVI.) und 1 Mol. Br in Eg. konnten keine kristallisierenden Prodd. erhalten werden. Mit 2 Mol. Br gab es Parabansäure. Eine Kondensation des Hydantoins mit Brompuvureïd findet nicht statt; bei diesem Vers. wurden geringe Mengen Pyruvinureïd isoliert.

VI. Versuche mit Malylureïdsäure. Diese Säure (VIII.), welche von Grimaux aus Asparagin dargestellt wurde, entsteht auch bei der Einw. von HCl auf das Kondensationsprod., das aus Asparaginsäure und K-Cyanat erhalten wird; Säulen oder spitze Rhomben aus sd. W.; schwinden von ca. 219° an, schm. bei 224—226° unter Zers. u. werden bei fortgesetztem Erhitzen schwarz; l. in ca. 70 Tln. W. von 24°. — $1^1/_2$-stdg. Erhitzen der Säure mit Br in Eg. führte zu der *Pyvureïdsäure* (XVII.); flache, oft rhombische Blättchen aus 60—70° Tln. h. W.; färbt sich

XVI. $\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \\ \quad | \\ CO — NH \end{array} > CO$ XVII. $\begin{array}{l} CO_2H \cdot CH : C — NH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO \cdot NH \end{array} > CO$

von 280° an dunkel und ist gegen 350° schwarz gefärbt; schäumt bei schnellem Erhitzen auf dem Uhrglase unter Entw. eines weifsen Rauches auf und hinterläfst eine gelbliche M.; l. in ca. 60 Tln. sd. Eg. Die wss. Lsg. reagiert sauer. — *Ba-Salz.* Kristallinisch. — $Ag \cdot C_5H_3O_4N_2$. Kristallinisch. — Durch Erwärmen mit HJ wird aus der Pyvureïdsäure die Malylureïdsäure zurückgebildet. — Die in W. aufgeschlämmte Pyvureïdsäure gibt mit Bromwasser die *Dibrompyvurinsäure* (s. o.). (Liebigs Ann. **348**. 50—90. 27/7. [27/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

Walther Albrecht, *Additionsprodukte von Cyklopentadiën und Chinonen. Cyklopentadiën* addiert sich leicht mit 1 oder 2 Mol. an 1 Mol. *Chinon* unter B. beständiger Verbb., ebenso an α-Naphtochinon und Chloranil, aber nur mit je 1 Mol. Andere Chinone oder Ketone reagieren nicht mit Cyklopentadiën. Die vom Vf. näher erörterte Konstitution der Additionsprodd. ist nicht völlig aufgeklärt. — *Cyklopentadiënchinon*, $C_{11}H_{10}O_2$, entsteht beim Eintragen von 1 Mol. Cyklopentadiën in eine Suspension von 1 Mol. Chinon in der anderthalbfachen Menge A. unter Kühlung. Gelbgrüne Blättchen aus Methylalkohol, F. 77—78°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln; der Körper wird durch Basen rot gefärbt, konz. H_2SO_4 löst ihn mit roter Farbe. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Kälte, Fehlingsche Lsg. erst

beim Kochen reduziert. Addiert 2 Br zu einem unbeständigen Dibromid, das weiter Br unter HBr-Entw. aufnimmt. Zerfällt beim Erhitzen in die Bestandteile. Essigsäureanhydrid erzeugt beim Kochen neben nicht untersuchten Körpern Hydrochinondiacetat, dagegen entsteht in der Kälte in Ggw. von rauchender H_2SO_4 ein *Monoacetylderivat des Cyklopentadiënchinons*, $C_{13}H_{12}O_3$. Weiſse Nadeln; F. 91—92°; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch $FeCl_3$ in Chinon verwandelt. *Semicarbazon des Cyklopentadiënchinons*, $C_{13}H_{16}O_2N_3$ (?), zers. sich bei 220° nach vorheriger Schwärzung. — Durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure geht Cyklopentadiënchinon in *Dihydrocyklopentadiënchinon*, $C_{11}H_{12}O_2$, über. F. 34—35°, ll. in allen Lösungsmitteln, auch in W.; konz. Alkalien erzeugen ein unl. Polymeres, F. oberhalb 270°; stark reduzierend. *Semicarbazon*; F. 222—224°. *Dioxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, zers. sich bei 188°. Die Dihydroverb. reagiert mit 4 Br in Chlf., doch konnte das Reaktionsprod. nicht isoliert werden. Dagegen entsteht in Ä. mit Br-Wasser ein *Oxybromid* $C_{11}H_{13}O_3Br$, F. 132—133°, ll. in allen Lösungsmitteln; dieses reagiert noch mit 2 Br, kann durch verkupferten Zinkstaub in Ggw. von etwas Eg. in alkoh. Lsg. in die Dihydroverb. zurückverwandelt und durch HBr in Chlf. in das *Dibromid* $C_{11}H_{12}O_2Br_2$, F. 138—139°, übergeführt werden; Oxybromid und alkoh. KOH liefern *Dihydrocyklopentadiënchinonoxyd*, $C_{11}H_{12}O_3$, F. 149—150°, das HBr wieder addiert. — Als Nebenprod. bei der Reduktion des Cyklopentadiëns entsteht ein dimolekularer, pinakonartiger Körper, $C_{22}H_{22}O_4$; weiſse Blättchen; F. 188—189°; swl.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. beim Kochen.

Cyklopentadiënylchinit, $C_{11}H_{16}O_2$, entsteht durch weitere Reduktion der Dihydroverb. mit Na-Amalgam. Nadeln, F. 88°; ll. in W., A., Ä. und Aceton, swl. in CS_2 und Gasolin. Nimmt an der Luft $^1/_2$ H_2O auf, das Hydrat schmilzt bei 96—98°. Mit Benzoylchlorid bildet sich in Pyridinlsg. das *Dibenzoat*, $C_{25}H_{24}O_4$; Nadeln; F. 166—167°. Als Nebenprod. der Reduktion entsteht ein dem Chinit isomerer, nicht kristallisierender Körper. — *Cyklopentadiënchloranil*, $C_{11}H_6O_2Cl_4$. Die B. erfolgt viel langsamer als beim Chinon, etwas Trimethylamin und Sonnenlicht fördern die Rk. Gelbliche Nadeln. F. 146—146,5°, zl. in organischen Lösungsmitteln. Alkoh. KOH wirkt zers.; reduzierende Wrkg. erst in der Hitze. Im Sonnenlicht werden 2 Br addiert: *Dibromid*, $C_{11}H_6O_2Cl_4Br_2$. Blättchen. F. 269°. — *Cyklopentadiën-α-naphtochinon*, $C_{15}H_{12}O_2$, bildet sich aus den Komponenten. Weiſse Prismen. F. 115—116°; ist der Chinonverb. sehr ähnlich. — *Dicyklopentadiënchinon*, $C_{16}H_{16}O_2$, entsteht aus 2 Mol. Cyklopentadiën und 1 Mol. Chinon. Nadeln; F. 157—158°; ist dem einfachen Körper sehr ähnlich, reagiert nur träger. *Dioxim*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, bräunt sich bei 185°, ohne bis 270° zu schm. Bei der Einw. von Br in Chlf. entsteht ein nicht kristallisierendes Prod., das bei der Behandlung mit A. in das *Äthoxybromid* $C_{13}H_{21}O_3Br$, F. 142°, übergeht; bei der Verwendung von Methylalkohol entsteht das *Methoxybromid* $C_{17}H_{19}O_3Br$, F. 188°. Das diesen Verbb. zu Grunde liegende Dibromid konnte nicht isoliert werden. (LIEBIGS Ann. **348**. 31 bis 49. 27/7.) FRANZ.

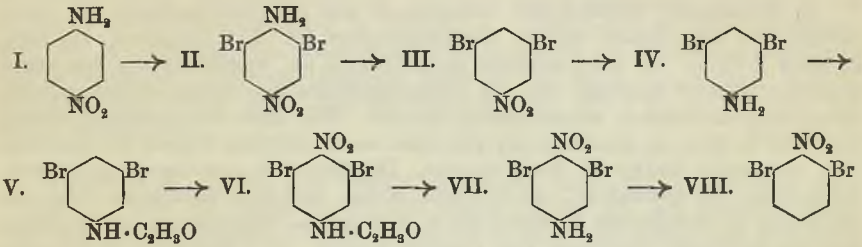
Hypolyt Trephiliew, *Zur Frage nach der Struktur der Methronsäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 348—54. 4/7. — C. **1906**. II. 109.) V. ZAWIDZKI.

A. F. Holleman, *Untersuchungen über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols. 10. Abhandlung. Nitrierung der Dibrombenzole. m-Bromnitrobenzol* wird beim Bromieren von Nitrobenzol mit Fe als Katalysator erhalten. Ein Überschuſs an Br ist zu vermeiden. 88% Ausbeute. F. 56,5°. Mit Sn und HCl entsteht gelbgefärbtes *m-Bromanilin*, Kp_{12}. 130°, F. 17°, $D^{21,4}$. 1,5820. Brachte man 60 g Bromnitrobenzol in 3 l W., fügte man unter Schütteln einen Überschuſs Fe-Pulver zu, um dann nach u. nach ca. 30 g konz. H_2SO_4 zuzusetzen,

erwärmte man auf dem Wasserbad bis zu 40°, so erhielt man nach 3 Stdn. auf Zusatz von so viel NaOH, als zum Binden der H_2SO_4 nötig war, durch Wasserdampfdest. u. Destilltion im Vakuum ein fast farbloses *m-Bromanilin*, E. 16,7°, F. 17,5°, $D^{20,6}$. 1,5808, $D^{21,4}$. 1,5800. Demnach empfiehlt sich die Reduktion mit Fe u. H_2SO_4.

m-Dibrombenzol. Darst.: 1. aus m-Bromanilin. 51,5 g Bromanilin gibt man in einen 3 l-Kolben mit 265 ccm 50%ig. HBr, läfst bei unter 0° langsam 35 g Nitrit in 60 ccm W. einfliefsen und fügt allmählich 40 g GATTERMANNsches Cu in Paste hinzu. Ist die stürmische Rk. zu Ende, so setzt man noch 200 ccm W. zu u. destilliert im Dampfstrom. Wie fortgesetzte fraktionierte Dest. zeigte, bestanden die so gewonnenen 52 g zu 25% aus *1,2,4-Tribrombenzol*, F. 44°, nach dessen Abtrennung farbloses m-Dibrombenzol, F. —7°, $D^{18,5}$. 1,960, erhalten wurde. Dasselbe Prod. aber mit beträchtlich schlechterer Ausbeute, 25 g aus 70 g m-Bromanilin, wurde erhalten, wenn man in verdünnterer Lsg. arbeitete und Cu-Bromid verwendete, wie es ERDMANN (LIEBIGs Ann. **272**. 145; C. **92**. II. 1069) angibt. Ein offenbar etwas unreineres Prod., F. —7,6°, $D^{17,5}$. 1,958, Kp_{40}. 120°, und gleichfalls mit geringerer Ausbeute, 40 g Rohprod. aus 51 g m-Bromanilin, wurde erhalten, wenn man zu dem Bromanilin nur 2 Mol. HBr zusetzte. 2. Als unreines Prod. aus symm. Dibromanilin durch Behandlung mit A., H_2SO_4 und $NaNO_2$. 21 g Ausbeute aus 108 g. — *o-Dibrombenzol*, Kp_{16}. 110°. B. nach ERDMANN (l. c.) mit 50 g Ausbeute aus 84 g *o-Bromanilin*, das mit F. 28,7° erhalten wurde, wenn man 50 g o-Bromnitrobenzol, in A. leichter l. als die gleichzeitig aus Brombenzol erhaltene p-Verb., mit 50 g Fe-Pulver in 3 l W. schüttelt und langsam 25 ccm HCl (D. 1,20) zugibt, auf 40° erwärmt, wenn man nach beendeter Rk. der S. äquivalente Mengen NaOH zusetzte, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmte, filtrierte und mit Bzl. auszog. Schliefslich wurde es noch mittels seines Pikrats gereinigt.

Asymm. *m-Dibromnitrobenzol-(1 : 3 : 4)*. B. bei der Nitrierung von reinem m-Dibrombenzol. Aus A. schwefelgelbe Prismen. Nach Dest. im Vakuum: F. 60,45°, D^{111}. 1,9581. — Zur Darst. von *symm.* u. *vic. m-Dibromnitrobenzol*, (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5 u. 1 : 3 : 2) ging Vf. vom p-Nitranilin aus u. verfuhr analog wie bei den Dichlorbenzolen (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 357; C. **1905**. I. 30) nach folgendem Schema:



Verb. II. erhält man durch Eintropfen von 160 g Br zu 69 g p-Nitranilin in 2,5 l W. u. 500 g roher H_2SO_4 bei 25—30°. Das gebildete *Dibromnitranilin* scheidet sich in gelben Flocken ab und wird abfiltriert. 148 g dieser Verb. in 375 ccm A. und 60 ccm konz. H_2SO_4 versetzt man mit 72 g $NaNO_2$ und erhitzt nach Erhöhung des Druckes um $^1/_5$ Atmosphäre 8 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle des *symm. Dibromnitrobenzols* ab, die abgesaugt, mit W. gewaschen und durch Destillation im Vakuum weiter gereinigt werden. Fast weifse Masse. Sehr zufriedenstellende Ausbeute. Verbindung III. läfst sich mit fast theoretischer Ausbeute durch Reduktion mit Fe und verd. H_2SO_4 in *Dibromanilin*, Verb. IV., überführen. Die *Acetylverb.* V., durch 4-stündiges Kochen mit Eg. u. Essigsäureanhydrid als filzige M. seidenglänzender Nädelchen erhalten, gibt

bei der Nitrierung mit der 5 fachen Menge HNO_3 (D. 1,51) 25% der *Verb.* VI., F. 268°, wl. in Bzl., die mit konz. H_2SO_4 das *Dibrom-p-nitranilin*, Verb. VII., F. 189°, liefert, während das Hauptprodukt der Nitrierung die in Bzl. ll. isomere Verb., F. 185°, ist, aus der beim Abspalten der Acetylgruppe das *Dibrom-o-nitranilin* ($NH_2 : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$), F. 100°, entsteht. Elimination der Aminogruppe führt dann einerseits zu dem gelb gefärbten *Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4$), F. 62°, andererseits zu völlig weifsen, langen Prismen von *vic. m-Dibromnitrobenzol* (Verb. VIII.), $C_6H_3O_2NBr_2$, E. 82,6°, D^{111}. 1,9211.

Asymm. o-Dibromnitrobenzol, ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). B. aus 25 g p Bromnitrobenzol mit 3 g Fe-Pulver und 12 ccm Br im Rohr während 30 Stdn. bei 100°. Kp_{30}. 180°, E. 56,8°, D^{111}. 1,9835. — *Vic. o-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3$). Zu seiner Darst. läfst man zunächst in einem Glasrohr 21 g Br und 3 g Fe zur B. von $FeBr_3$ reagieren, das als Katalysator wirken soll, gibt dann 30 g o-Nitrobrombenzol hinzu, schmilzt zu und erhitzt 24 Stdn. auf 100°. Die halbfeste M. wird dann in w. A. gelöst, aus dem sich zuerst *p-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 4 : 2$) abscheidet, während in der Mutterlauge vor allem die *o-Verb.* bleibt. Bei weiterem Umkristallisieren aus Eg. erhält man sie in weifsen Nädelchen, F. 57°, in der Kapillare, E. 53,6°, D^{111}. 1,9636.

Bei quantitativer Nitrierung des *m-Dibrombenzols* bei 0° mit der siebenfachen Menge HNO_3 (D. 1,50) entstanden 95,4% *m-Dibromnitrobenzol* ($Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4$) u. 4,6% der *isomeren Verb.* (*1 : 3 : 2*), bei quantitativer Nitrierung des o-Dibrombenzols 81,7% des Isomeren ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$) neben 18,3% der Verb. (1 : 2 : 3), wie aus den FF. der entstandenen Prodd. unter der Annahme beberechnet wurde, dafs sich kein weiteres Isomeres bildete. Durch Verss. war bestimmt worden, dafs sich der F. des m-Dibromnitrobenzols-1,3,4 durch Zusatz von immer mehr 1,3,2-Isomerem wie folgt ändert: 0% 60,45°, 0,95% 60,0°, 2,74% 59,1°, 6,16% 57,4°, 8,76% 56,2°, der des o-Dibromnitrobenzols-(1,2,4) aber durch Zusatz des 1,2,3-Isomeren so: 0% 56,8°, 4,1% 54,4°, 6,0% 53°, 8,2% 51,6°, 18,5% 44,9°, 19,8% 43,6°, 21,6% 42,6°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 183—205. [Jan.] Amsterdam. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

E. Wedekind, *Nachträgliche Bemerkungen über die Geschwindigkeit der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen* (cf. Z. f. Elektroch. **12**. 330; C. **1906**. I. 1736). Vf. führt zunächst einige Gründe an, welche die von ihm angenommene primäre Spaltung bei der Autoracemisation von optisch-aktiven quaternären Ammoniumsalzen wahrscheinlich machen. Wie auch GOLDSCHMIDT ausgeführt hat (S. 231), ist allerdings der scheinbar monomolekulare Verlauf der Spaltung kein zwingender Beweis für dieses Schema. Dagegen wird eine thermodynamische Betrachtung GOLDSCHMIDTS, die beweisen sollte, dafs der Partialdruck jedes der Antipoden im racemischen Gemisch gleich dem halben Gesamtdruck ist, hinfällig, weil die betreffende Gleichung eine Identität enthält. (Z. f. Elektroch. **12**. 515—16. 27/7. [5/7.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Hans Goldschmidt, *Nachtrag zu meiner Bemerkung über Herrn E. Wedekinds Versuche, die Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze betreffend.* (Cf. vorst. Ref.) Vf. korrigiert einen Fehler, auf den er von WEDEKIND brieflich aufmerksam gemacht wurde. Demnach ist über die Racemisation theoretisch nur folgendes auszusagen: Die Tatsache, dafs die Wärmetönung der Racemisation gleich Null ist, beweist, dafs für Mischungen optischer Antipoden Proportionalität zwischen dem osmotischen Druck und der Temperatur besteht. Dafs diese Proportionalität auch für die Konzentration gilt, läfst sich thermodynamisch nicht beweisen, sondern mufs empirisch oder molekulartheoretisch nachgewiesen werden. Das erstere hat

LANDOLT dadurch getan, dafs er für Gemische fl. Antipoden denselben Kp. fand, wie für die reinen Komponenten. (Z. f. Elektroch. **12**. 516—17. 27/7. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

F. Bodroux, *Einwirkung der Chloressigester auf die Halogenmagnesiumderivate des o-Toluidins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 519—20. 5—20/6. — C. **1905**. II. 764.) DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman u. C. H. Sluiter, *Nitrierung des Acetanilids.* KÖRNER (Gaz. chim. ital. **4**. 305) erwähnt, dafs die Menge der Nebenprodukte, die sich bei der Nitrierung einiger Substanzen bilden, mit der Konzentration der angewendeten HNO_3 wechseln. Vff. zeigen an Acetanilid, dafs die B. des Nebenprodukt, hier des *o-Nitracetanilids* neben der *p-Verb.*, die aber entgegen den Angaben KÖRNERS nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde, nicht Folge der vermehrten Konzentration, sondern Folge einer erhöhten Temperatur ist, wie sie erzeugt wird, wenn man gröfsere Mengen Acetanilid auf einmal nitriert. Vermehrt man die Konzentration, so resultiert, schliefslich sogar als Hauptprod., nur *Dinitracetanilid* ($NHOC \cdot CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), das nach Ansicht der Vff. durch Weiternitrierung des leichter als die o-Verb. mit HNO_3 reagierenden erst gebildeten p-Nitracetanilids entsteht. — *o-Nitracetanilid.* B. aus o-Nitranilin. Gelbliche Prismen, F. 94° (in der Kapillare). Die Darst. der Verb. nach den Angaben von BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIGS Ann. **197**. 83) gelang nicht. — *p-Nitracetanilid.* B. aus p-Nitranilin, F. 214°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 208—12. [Jan.] Amsterdam.) LEIMBACH.

R. Scholl u. B. Nyberg, *Umlagerung des a-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoffs in symm. Methylnitrophenylharnstoff. Methylnitramin* liefert mit *Phenylisocyanat* ein Additionsprod., dessen Konstitution einer der beiden Formeln:

I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ oder: II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot ON \cdot N \cdot CH_3$

entsprechen mufs. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Verb. durch k. konz. H_2SO_4 in ein Gemisch von *s-Methyl-o-nitrophenylharnstoff* u. *s-Methyl-p-nitrophenylharnstoff* umgelagert wird. Hiernach kann ihr nur die Form I. zukommen, und sie ist als *a-Nitro-a-methyl-b-phenylharnstoff* zu bezeichnen. Erhitzt man die Verb. mit Phenol auf 100°, so entsteht Phenylcarbaminsäurephenylester; mit Anilin erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Spaltung unter B. von Diphenylharnstoff u. Methylnitramin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2491—94. 21/7. [2/7.] Karlsruhe. Lab. der techn. Hochschule.) PRAGER.

Augustus E. Dixon, *Die Chemie organischer Acyl-„Thiocyanate und ihrer Derivate.* Verbb. der Klasse $R \cdot CO(CNS)$ zeigen bei der Rk. mit primären Stickstoffbasen ausgesprochene Verschiedenheiten, je nach der Natur des KW-stoff-Radikals R. Ist R aromatisch, so verhalten sich diese Verbb. gewöhnlich wie Thiocarbimide, indem sie die angewandte Base addieren unter B. eines symmetrisch disubstituierten Thiocarbamids: $R \cdot CO \cdot NCS + R'NH_2 = R \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NHR'$.

Ist andererseits R ein fettes Radikal, so variiert die Funktion der Gruppe —CO(CNS) stark je nach den Bedingungen — namentlich nach der Natur der Base u. der Temperatur. In diesen Fällen entstehen gleichzeitig das disubstituierte Thiocarbamid und ein Gemisch von substituiertem Amid mit Thiocyansäure:

$$R \cdot CO \cdot SCN + R'NH_2 = R \cdot CO \cdot NHR' + HSCN.$$

Durch Zwischenstellung eines Sauerstoffatoms zwischen dem Radikal R u. der Gruppe CO(CNS), wenn R aliphatisch ist, verstärkt sich die „Thiocarbamid"-Natur

des Moleküls. So geben *Phenacetyl-„thiocyanat"*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO(CNS)$, u. *Phenoxyacetyl-„thiocyanat"*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO(CNS)$, leicht die Thiocyansäurerk., während *Carbobenzoxy-„thiocyanat"*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO(CNS)$, dies nur in unbedeutendem Maſse tut.

Thiocarbiminophenylcarbonat, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$. Läſst man reines Phenylchlorcarbonat, $C_6H_5O \cdot COCl$ (Kp_{25}. 87°), in Bzl. mit trockenem, fein verteiltem Natriumthiocyanat in Berührung, so entsteht die genannte Verb., deren Bzl.-Lsg. direkt weiter verarbeitet wird. Dieselbe liefert mit alkoh. NH_3 *Carbophenoxythioharnstoff*, $C_8H_8O_2N_2S$. Farblose Prismen aus A. F. 175° unter Schäumen, swl. in k. W., zwl. in k. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weiſsen, käsigen Nd., der am Licht schnell schwarz wird. — *Carbophenoxyphenylthioharnstoff*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht analog mit Anilin. Weiſse Prismen aus A. F. 148° unter Schäumen. — *Carbophenoxy-o-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 164—165° unter Schäumen, zwl. in A. — *Carbophenoxy-p-tolylthioharnstoff*. Wollige Nadeln aus A. F. 144—145°, unl. in W., wl. in A. — *Carbophenoxybenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Farblose Prismen. F. 153—154°, unl. in W., wl. in A. — Beim Erwärmen mit A. gibt das Thiocarbiminophenylcarbonat *Carbophenoxythiourethan*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$. Weiſse Prismen aus A. F. 82—83°, ll. in A.

Thiocarbimino-o-tolylcarbonat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht aus o-Tolylchlorcarbonat in Bzl. mit Natriumthiocyanat. Daraus wurden in analoger Weise dargestellt: *Carbo-o-tolyloxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Weiſse Nadeln aus A. F. 155—156°, unl. in W. — *Carbo-o-tolyloxy-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 142—143°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Acetyl-o-tolylthiocarbamid mit o-Tolylchlorcarbonat. — *Carbo-o-tolyloxy-p-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Prismen aus A. F. 150—151°. — *Carbo-o-tolyloxythioharnstoff*, $C_9H_{10}O_2N_2S$. Weiſse Nadeln aus A. F. 156—157°, swl. in W.

Thiocarbimino-p-tolylcarbonat, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht analog u. liefert: *Carbo-p-tolyloxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Weiſse Prismen aus A. F. 157 bis 158° unter Schäumen, zwl. in A. — *Carbo-p-tolyloxy-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Blättchen aus A. F. 160—161°.

Thiocarbiminobenzylcarbonat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NCS$, entsteht analog u. liefert: *Carbobenzoxyphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Mkr. Nadeln aus A. F. 144—145°.

Phenoxyacetylthiocarbimid, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCS$. Aus Phenoxyacetylchlorid in Bzl. mit Natriumthiocyanat: *Phenoxyacetylphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Blättchen aus A. F. 112—113°, unl. in k. W., ll. in h. A. — *Phenoxyacetyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Weiſse Nadeln aus A. F. 100—101°, ll. in h. A. — *Phenoxyacetyl-p-tolylthiocarbamid*. F. 129—130°.

Phenylchlorcarbonat vereinigt sich direkt mit Thioharnstoff zu einer *Verb.* $C_8H_8O_2N_2S$, $HCl = NH : C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot OC_6H_5$, HCl. Weiſses, kristallinisches Pulver. F. ca. 130° unter Schäumen. Dieselbe liefert mit verd. Alkali nicht die zugehörige Base, sondern Diphenylcarbonat und Thioharnstoff. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 147—48. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 892—912. Juni. Cork. Queens College. Chem. Department.) POSNER.

Johannes Thiele und **Oskar Günther**, *Zur Darstellung der drei Phtalaldehyde.* Die beste Methode zur Gewinnung dieser Aldehyde ist der Austausch des Br in den in der Seitenkette vierfach bromierten Xylolen. Glatte Aldehydbildung, besonders bei ω-Tetrabrom-o- und -m-xylol, wird durch Kaliumoxalat erzielt.

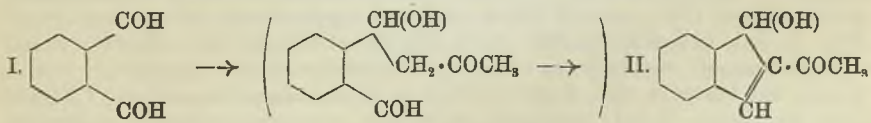
Darstellung des o-Phtalaldhyds. *ω-Tetrabrom-o-xylol*, o-$C_6H_4(CHBr_2)_2$. Man tropft in einen Kolben, der mit einem mit Glasperlen gefüllten Rückfluſskühler

versehen ist, in starkem Sonnenlicht allmählich 200 ccm trockenes Br zu 100 g o-Xylol, steigert die Temperatur allmählich auf 120°, geht, wenn etwa die Hälfte des Br verbraucht ist, allmählich bis auf 160°, erhält noch 1—2 Stunden auf dieser Temperatur, destilliert überschüssiges Br ab, gieſst warm in eine Schale u. wäscht das erkaltete Reaktionsprod., das einen harten, hellbraunen Kuchen vorstellen muſs, mit wenig Chlf.; F. 116° (aus Chlf.). — Zur Überführung in *o-Phtalaldehyd* kocht man 400 g davon, 360 g kristallisiertes Kaliumoxalat, beide feinst gepulvert, im Ölbad 40 Stunden mit $2^1/_2$ l W. u. $2^1/_2$ l 95%ig. A., destilliert — vorher entweichen CO u. CO_2 — aus der entstandenen klaren, hellgelben Fl. 2100 ccm A. ab, welcher, um mitgerissenen Phtalaldehyd zu gewinnen, nochmals destilliert wird, vereinigt den dabei bleibenden Rückstand mit der Hauptmenge, setzt 700 g kristallinisches Natriumphosphat zu, treibt den Aldehyd mit Dampf über, so lange, bis mit NH_3 u. Essigsäure kein Aldehyd mehr nachweisbar ist (etwa 10 l Destillat), setzt 2% A. zu, sättigt mit Na_2SO_4, schüttelt ca. 20mal mit säurefreiem Essigester, destilliert diesen ab u. kristallisiert aus PAe. Hellgelbe Nadeln, F. 56—56,5°; ist im Dunkeln haltbar, verwandelt sich am Licht rasch in ein weiſses, krümliches Gemenge; wird durch starkes Alkali rasch in Phtalid verwandelt; l. in 70 Tln. h. W. (als Hydrat?), leichter l. in verd. SS. und Alkalien; sehr leicht kondensierbar, meist unter Ringbildung.

Darstellung des Isophtalaldehyds. Nach Verss. von **Leopold.** *ω-Tetrabrom-m-xylol*, m-$C_6H_4(CHBr_2)_2$. Aus 100 g m-Xylol und 200 ccm Br im direkten Sonnenlicht bei 90—150°; farblose Nadeln (aus A.), monokline Tafeln (aus Chlf.), F. 107°, ll. in Bzl., Eg. und Chlf., schwieriger in Lg. — *Isophtalaldehyd*; aus ω-Tetrabrom-m-xylol und konz. H_2SO_4 oder besser Kaliumoxalat, wie oben; man vereinigt abdestillierten A. und wss. Destillat u. versetzt mit NH_3; dabei scheidet sich allmählich *Trialdehydohydrobenzamid*, $(CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH)_3N_2$, als weiſses Pulver ab (Rk. auf Isophtalaldehyd), das durch Na_2SO_4 filtrierbar gemacht, durch Dest. mit verd. H_2SO_4 zerlegt wird. Der Aldehyd bildet farblose, seideglänzende Nadeln, F. 89,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln auſser Ä. und Lg., wl. in W., mehr l. in verd. SS. und Alkalien. — *Dioxim*; F. 180°.

Terephtalaldehyd. Aus ω-Tetrabrom-p-xylol (vergl. HONIG, Monatshefte f. Chemie **9**. 1150) und dem dreifachen Gewicht konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad; Kristalle (aus A.), mit Wasserdampf flüchtig, l. in Alkalilauge, wird aus dieser Lsg. schon durch schwache SS. gefällt. — Zur Darst. von ω-Tetrabrom-p-xylol (vergl. HONIG, a. a. O.) erhitzt man besser nur bis 150° u. nur kurz auf 170°; mit konz. H_2SO_4 entsteht auſser Terephtalaldehyd noch *Terephtalaldehydsäure*, weiſse Nadeln, F. 246°, sublimierbar. (LIEBIGS Ann. **347**. 106—11. 28/5. Straſsburg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

J. Thiele und K. G. Falk, *Über Kondensationsprodukte des o-Phtalaldehyds.* (Erste Mitteilung.) Bei Kondensationen mit o-Phtalaldehyd (Darst. s. vorsteh. Ref.) tritt fast immer B. von Ringen ein, nur die PERKINsche Rk. mit Essigsäure führt zu o-Phenylendiakrylsäure, $C_6H_4(CH : CHCO_2H)_2$, u. die Einw. von Phenylhydrazin unter geeigneten Bedingungen zu einem Dihydrazon. Die Kondensation mit Aceton führt zu β-Acetylhydrindon oder Acetyloxyinden, die mit Acetophenon entsprechend zu β-Benzoylhydrindon (Benzoyloxyinden):

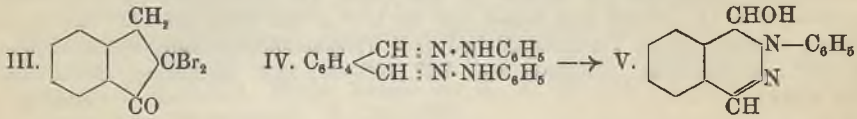


o-Phenylendiamin kondensiert sich mit Phtalaldehyd zu o-Benzylenbenzimidazol;

aus diesem entsteht bei vorsichtiger Oxydation Benzoylenbenzimidazol und daraus durch SS. oder Alkalien Phenylbenzimidazolcarbonsäure. Identisch mit letzterer ist das von ANDERLINI (Gaz. chim. ital. **24**. I. 145) und von R. MEYER (LIEBIGS Ann. **327**. 41) dargestellte *Phtalyl-o-phenylendiamin.* — Die von MÜNCHMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 509) als *Dioxim* beschriebene Verb. ist identisch mit dem *Phtalimidoxim.*

Experimenteller Teil. *o-Phenylendiakrylsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$; aus 3 g Phtalaldehyd, 5 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid bei 3-stdg. Erhitzen auf 140—150°. F. über 285°. — *β-Acetyl-α-hydrindon* (*β-Acetyl-α-oxyinden*), $C_{11}H_{10}O_2$ (II. oder dessen Ketoformel); man löst 10 g Phtalaldehyd und 11,2 g Aceton in 1 l W. und versetzt langsam unter Schütteln mit 9 g Kali in 100 ccm W.; statt vom reinen o-Phtalaldehyd kann man auch von der bei seiner Darst. erhaltenen rohen, von A. befreiten und nahezu neutralisierten Lsg. ausgehen; hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol, Aceton oder Lg.), F. 76—76,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., NH_3 u. Soda; die Lsg. in Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tiefrot gefärbt, W. macht die Farbe violett bis blau. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}ON_2$; gelbe Nadeln oder Blätter (aus Aceton), F. 169—170°, l. in Methylalkohol; die methylalkoh. Lsg. gibt mit etwas HCl das *Pyrazol* $C_{17}H_{14}N_2$, farblose Prismen (aus verd. Methylalkohol), F. 84°, unl. in W. — *Benzoylhydrindon* (*β-Benzoyl-α-oxyinden*), $C_{16}H_{12}O_2$; zur Darst. wandelt man 300 g Tetrabrom-o-xylol in Phtalaldehyd um, destilliert, nachdem alles gelöst ist, 1700 ccm ab, neutralisiert fast mit Kali, setzt 120 g Acetophenon und 75 g Kali in 200 ccm W. zu, filtriert am nächsten Tag und säuert mit starker HCl an. — Gelbe Tafeln (aus Aceton) oder hellgelbe Nadeln (aus PAe.), F. 98,5°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. u. Alkalien; die Lsg. in Aceton oder Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tief grün gefärbt; mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht das *Pyrazol* $C_{22}H_{16}N_2$, rötliche Nadeln (aus A.), F. 174°. — Aus Acetyl- wie aus Benzoylhydrindon, gelöst in Alkali, entsteht in der stets alkal. gehaltenen Fl. mit Br *β,β-Dibromhydrindon*, $C_9H_6OBr_2$ (III.); Kristalle (aus A.).

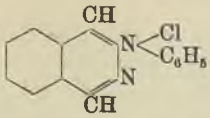
Diphenylhydrazon des o-Phtalaldehyds, $C_{20}H_{18}N_4$ (IV.); aus 1 g o-Phtalaldehyd, 1,5 g Phenylhydrazin und 5 g Alkohol; goldgelbe Nädelchen (aus A.), F. 190—191°, ll. in Aceton, Eg., Bzl., Essigester, l. in A., Methylalkohol oder Ä., unl. in Lg.; kocht man 5 g davon mit 200 ccm stark verd. HCl 20 Minuten lang, so entsteht *1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin*, $C_{14}H_{12}ON_2$ (V.); man erhält es auch, wenn man

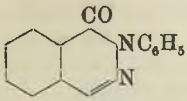


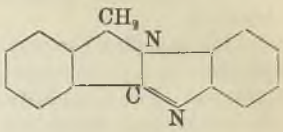
gleiche Moleküle o-Phtalaldehyd und salzsaures Phenylhydrazin im 25-fachen Gewicht W. auf dem Wasserbad erhitzt; farblose Kristalle (aus Bzl.), F. 128—129°, ll. in Säuren und organischen Lösungsmitteln. — *Methyläther*, $C_{15}H_{14}ON_2$; entsteht beim Umkristallisieren des Oxyphtalazins aus Methylalkohol; weifse Körner, F. 59 bis 60°. — *Äthyläther*, $C_{16}H_{16}ON_2$; aus dem Oxyphtalazin oder dessen Methyläther durch Kochen mit A.; farblose Körner, F. 96—97°. Beide Äther lösen sich in Säuren; die Lsg. gibt mit Soda wieder Dihydrophenyloxyphtalazin. — *Phenylphtalazoniumchlorid* (VI.); aus 1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin oder einem seiner Äther in Bzl. und trockner HCl; beim Äthyläther entsteht wahrscheinlich zuerst ein Additionsprod. von HCl, das dann in kristallinisches Chlorid übergeht. — Weifse Nadeln (aus Aceton + Bzl.), F. 106—107°, ll. in W. mit saurer Rk. — $C_{14}H_{11}N_2Cl_4Au$; gelbe Nädelchen, F. 181°, swl. — $C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$; orangerote Kristalle, F. 224 bis 225°. — *Phenylphtalazon, Anhydrid der Phenylhydrazinphtalaldehydsäure*, $C_{14}H_{10}ON_2$

(VII.); aus 1,2-Dihydro-2-phenyl-1-oxyphtalazin oder dessen Äthern und verd. sodaalkal Permanganatlsg. Feine Nadeln (aus W.), F. 106°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln.

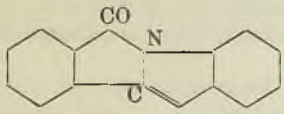
Erhitzt man 4 g o-Phtalaldehyd, gelöst in 300 ccm h. W., mit 5,4 g salzsaurem o-Phenylendiamin in 100 ccm h. W. 15 Min. lang, so erhält man *o-Benzylenbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}N_2$ (VIII.); Nadeln (aus Bzl.), F. 210°, ll. in organ. Lösungs-

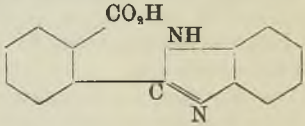
VI. 

VII. 

VIII. 

mitteln aufser Lg. u. PAe. — Dessen Salze zerfallen schon mit W. teilweise. — HCl-Salz; farblose Nadeln; zwl. in k. W.; swl. in verd. HCl. — Sulfat; Blättchen, wl. — $C_{28}H_{22}N_4Cl_6Pt$; gelbe Kristalle. — o-Benzylenbenzimidazol, versetzt mit verd. H_2SO_4 bis zur Lsg. oder besser suspendiert in Eg., gibt mit $KMnO_4$ *Benzoylenbenzimidazol*, $C_{14}H_8ON_2$ (IX.); gelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 211—212°, sublimierbar, zwl. in k. Alkohol, l. in Aceton oder Benzol, swl. in k., verd. Mineralsäuren, unl. in k., verd. Sodalösung; gibt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien (vorteilhaft Soda) *Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure* (X.); entsteht auch neben

IX. 

X. 

Benzoylenbenzimidazol aus o-Benzylenbenzimidazol u. $KMnO_4$; weifser Nd., F. 273°, kaum l. in W., leichter l., besonders in der Wärme bei Ggw. von Mineralsäuren, ll. in Soda und NH_3. — *Äthylester*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$; aus der S., absol. A. und H_2SO_4; Blättchen (aus verd. A.), F. 163—164°, ll. in verd. Mineralsäuren. — $C_{32}H_{30}O_4N_4Cl_6Pt$; gelber Nd. — *o-Benzylentolimidazol*, $C_{15}H_{12}N_2$; man erwärmt 2 g o-Phtalaldehyd, 3 g salzsaures o-Toluylendiamin und 300 ccm W. auf dem Wasserbade; farblose Kristalle (aus Bzl.), F. 192—193°; ll. in organischen Lösungsmitteln aufser Ä., Lg. und PAe.; die salzsaure Lsg. wird durch Natriumacetat gefällt. — $C_{30}H_{26}N_2Cl_6Pt$; gelber Nd. (Liebigs Ann. **347**. 112—31. 28/5. Strafsburg. Chem. Inst. der Univ.)

Bloch.

Anton Kailan, *Über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure.* H. Goldschmidt hatte bei Verss. über den gleichen Gegenstand bisweilen ein Sinken der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet u. auf den Einflufs des bei der Veresterung gebildeten W. zurückgeführt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3218; C. **1896**. I. 412 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2209; C. **1896**. II. 820). Vf. beobachtete bei seinen Verss. einen ausgeprägteren Gang der Konstanten und erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen HCl-Konzentration u. Rk.-Geschwindigkeit. Er unternahm es daher, die Gröfse der Einflüsse der verschiedenen Faktoren aufzusuchen. Er konnte hierbei Goldschmidts Ansicht über die Ursache des Ganges der Konstanten bestätigen, die in der Änderung des Mediums durch das bei der Rk. entstehende W. zu suchen ist. Andere Ursachen konnten Verseifung des Esters oder Chloräthylbildung sein. Um über den Einflufs des W. klarere Vorstellungen zu gewinnen, machte Vf. Verss. mit absol. u. mit wasserhaltigem A. Er ermittelte hierbei, dafs in wasserhaltigem A. die Geschwindigkeitskonstante stärker anwächst als die HCl-Konzentration. Für die Abhängigkeit der

Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der HCl-Konzentration wurde die allgemeine Gleichung:

$$\frac{1}{k} = 5{,}78 + \frac{13{,}24}{c} + \left(-35{,}36 + \frac{59{,}26}{c} - \frac{4{,}778}{c^2} + \frac{1{,}707}{c^3}\right)w +$$
$$\left(16{,}98 - \frac{24{,}80}{c} + \frac{38{,}35}{c^2} - \frac{3{,}679}{c^3}\right)w^2$$

ermittelt.

Sie gilt für Wassergehalte w zwischen 0,02—2,25, sowie für HCl $c = 0{,}15$ bis 0,8 Mol. im l, ferner für $^2/_3$-n. HCl auch bis $w = 6$, wie Proberechnungen bestätigten. Für GOLDSCHMIDTs Verss. mit wasserhaltigem A. ist die Formel nicht zu gebrauchen. Sonst liefs sie sich aber noch durch Rechnung mit einer integrierten Geschwindigkeitsgleichung in Fällen, wo der Wassergehalt als konstant nicht betrachtet werden kann, bestätigen.

In absol. alkoh. Lsg. erhält man kleinere Konstanten, wenn man die alkoh. HCl nicht unter Eiskühlung, sondern ohne Ableitung der Wärme vornimmt, für wasserreicheren A. verschwindet dieser Einflufs.

Setzt man den reagierenden Stoffen ferner von vornherein Benzoesäureäthylester hinzu, so wird die Veresterung der Benzoesäure verlangsamt. Wenn c (Konzentration HCl in Molen im l) $> A + E$ (E = Konzentration des Esters im gleichen Mafs, A der HCl), tritt der Einflufs des Esters fast völlig zurück. Bei ca. 0,3-n. HCl und $c < A + E$ ist seine verzögernde Wrkg. = ca. $^1/_{10}$ der des W. Einen ähnlichen, vom Vf. vorläufig als katalytisch bezeichneten Einflufs übt die Benzoesäure aus.

Das Absinken der Konstanten bei langer Versuchsdauer beruht wahrscheinlich auf durch Verdunstung hervorgebrachten Versuchsfehlern. In sehr wasserreichem A. kann bei weit vorgeschrittener Rk. ein Absinken der Konstanten auch durch Verseifung hervorgerufen werden. Die von GOLDSCHMIDT angegebene Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und HCl-Konzentration trifft nur in absol. A. (99,85 Gewichtsprozente) und darüber zu. (Monatshefte f. Chemie **27.** 543—600. 21/7. [26/4.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

R. A. Weermann und **W. J. A. Jongkees**, *Über die Wirkung von Natriumhypochlorit und von Brom und Natriumalkoholat auf Hydrozimtsäureamid.* Das *Hydrozimtsäureamid* wird beim Einleiten von NH_3-Gas in geschmolzene Hydrozimtsäure bei 180—200° erhalten. F. 99°. Führt man 1 Mol. des Amids in die berechnete Menge Na-Hypochlorit (50 g aktives Cl im Liter; 1 NaOCl auf $^1/_2$ NaOH) ein, so löst es sich langsam, u. bald beginnen sich Kristalle von *symm. β-Diphenyläthylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$, abzuscheiden, aus A. zierliche glänzende Tafeln, F. 138°. Enthält die Na-Hypochloritlsg. mehr als 1 Mol. NaOH auf 1 NaOCl, und erwärmt man auf 80°, so scheidet sich das *Amin* $C_8H_{11}N$ als ein gelbes Öl ab. Nach Dest. farblos, Kp. 198°. Der symm. β-Diphenylharnstoff ist als Zwischenprod. aufzufassen bei der schon von HOFMANN, HOOGEWERFF u. VAN DORP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18.** 2740; Rec. trav. chim. Pays-Bas **5.** 252) beobachteten Umwandlung von Hydrozimtsäureamid in *β-Phenyläthylamin* und bildet sich nach folgendem Reaktionsschema:

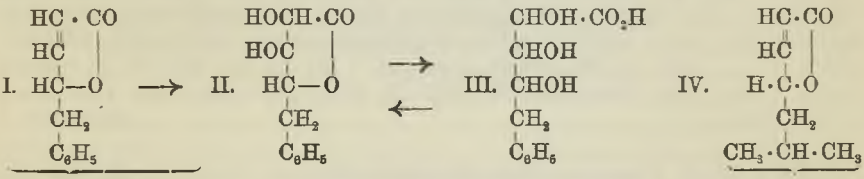
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CONH_2 + NaOCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(ONa):NCl + H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(ONa):NCl \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(ONa)Cl,$$
$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(ONa)Cl + NaOH + H_2O =$$
$$(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CO + 2\,NaCl + NaHCO_3.$$

β-Phenyläthylaminameisensäuremethylester, $C_{10}H_{13}NO_2$. B. aus 18 g Hydrozimt-

säureamid in 75 g absol. CH_3OH, wenn man auf einmal 6 g Na in 150 g absol. CH_3OH u. 20 g Br zusetzt u. $^1/_4$ Stunde sd. läſst. Der A. wird dann abdestilliert, der Rückstand mit Ä. extrahiert. Aus PAe. Nädelchen, F. 30—31°. — *β-Phenyläthylaminameisensäureäthylester*, $C_{11}H_{15}NO_2$. B. wie vorher. Glänzende Schuppen, F. 34—35°. — *Benzylaminameisensäureäthylester*, $C_{10}H_{13}NO_2$. B. wie oben aus Phenylessigsäureamid. Glänzende Schuppen, F. 44°. — *Benzylaminameisensäuremethylester*, $C_9H_{11}NO_2$. Nädelchen, F. 64—65°. Mit HCl zersetzt es sich unter B. von Benzylamin.

In einer Anmerkung teilen Vff. mit, daſs sie bei der Behandlung von Zimtsäureamid mit KOCl ein kristallisiertes Prod., F. 225—226°, erhalten haben, während NaOCl nach Versuchen von A. W. v. HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2695) und ihren eigenen keine Rk. hervorruft. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 238—43. Juli 1906. [Juli 1905.] Leiden. Lab. de chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Johannes Thiele und **Wilhelm Wedemann**, *Über die Konstitution des Phenylangelikalaktons und des Isoktenlaktons.* Ungesättigte *γ-Laktone* sind bisher als Δ^2-ungesättigt angesehen worden. Die Vff. haben jetzt nachweisen können (vgl. auch LIEBIGS Ann. **319**. 146), daſs Phenylangelikalakton u. Isoktenlakton der Δ^1-Reihe angehören, denn sie liefern mit $KMnO_4$ die für Δ^1-Crotonlaktone charakteristischen α,β-Dioxylaktone, welche sich in Salze der zugehörigen Trioxysäuren verwandeln und daraus zurückgewinnen lassen. Ihre Konstitution ist also sichergestellt:



Phenylangelikalakton Isoktenlakton

Zweifellos ist auch *Isoheptenlakton* ein Δ^1-Crotonlakton.

Experimenteller Teil. *Phenylangelikalakton* (I.); man kocht das Dibromid der Hydrocinnamenylakrylsäure, in A. gel., mit etwas mehr als 2 Mol. trockenem Natriumacetat 6 Stunden lang und gieſst in eiskalte Sodalsg. Reduziert Permanganat und ammoniakalisch-alkal. Silberlösung sofort. — *Phenyldioxyvalerolakton*, $C_{11}H_{12}O_4$ (II.); man rührt 5 g Phenylangelikalakton, gel. in 200 ccm A., mit 25% mehr als der berechneten Menge $2^1/_2$%ig. $KMnO_4$-Lsg., der $MgSO_4$ zugesetzt ist, bei einer —2° nicht übersteigenden Temperatur. — Nädelchen (aus Chlf.), F. 124°, l. in h. W., A., Ä., Essigester und Aceton, unl. in PAe. — *Diacetat*, $C_{15}H_{16}O_6$; aus dem Dioxyvalerolakton u. Acetylchlorid; dickes Öl. — *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{25}H_{18}O_{10}N_2$; aus Phenyldioxyvalerolakton, gel. in wenig trockenem Aceton und Pyridin und p-Nitrobenzoylchlorid; weiſse Nadeln (aus Toluol + PAe.), F. 130°. — *Phenyltrioxyvaleriansäure*, $C_{11}H_{14}O_5$ (III.); das Ba-Salz entsteht aus Phenyldioxyvalerolakton bei $^3/_4$stdg. Kochen mit Barytwasser. — Ba-Salz, perlmutterglänzende Blättchen (aus W. + A.). — $C_{11}H_{13}O_5Ag$; weiſser, amorpher Nd., zers. sich beim Umkristallisieren oder im Licht. Aus den Salzen wird beim Ansäuern mit verd. HCl das Phenyldioxyvalerolakton zurückgebildet.

Isoktensäuredibromid, $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus 10 g trockener Isoktensäure in 100 g Chlf. und 11 g Br in 100 g Chlf. im Sonnenlicht in der Kältemischung; Kristalle (aus PAe. oder Chlf. + Gasolin), F. 76°; sll. in organischen Lösungsmitteln auſser PAe. — *Isoktenlakton* (IV.); man kocht Isoktensäuredibromid mit etwas mehr als 2 Mol. entwässertem Natriumacetat in

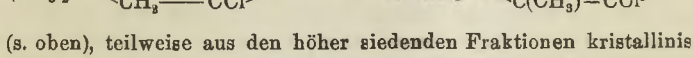
absol. A. 6 Stunden lang; angenehm riechendes Öl; reduziert Permanganat und ammoniakalisch-alkal. Silberlösung momentan. — *α,β-Dioxy-γ-isobutylbutyrolakton*, $C_8H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH$ (O———CO); aus Isokten und $KMnO_4$ wie bei der Oxydation von Phenylangelikalakton; Nadeln, F. 124°, wl. in k. W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln (aufser PAe.), die k., wss. Lsg. reagiert neutral. — *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{22}H_{20}O_{10}N_2$; Darst. wie beim p-Nitrobenzoesäureester des Phenyldioxyvalerolaktons; F. 147°. — *3-Isobutyl-1,2,3-trioxybuttersäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2H$; das Ba-Salz und daraus das Ag-Salz werden wie die Salze der Phenyltrioxyvaleriansäure gewonnen und haben gleiche Eigenschaften, doch ist das Ag-Salz, $C_8H_{15}O_6Ag$, etwas zersetzlicher. Die aus den Salzen frei gemachte S. geht wieder in das Dioxylakton zurück. (LIEBIGS Ann. **347**. 132—39. 28/5. Strafsburg. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Tibor Széki, *Über einige Derivate des Asarons.* Durch Eintragen von Na in seine sd., alkoh. Lsg. geht das *Asaron*, $(CH_3O)_3^{2,4,5}C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, in *Dihydroasaron* (*1-Proyl-2,4,5-trimethoxybenzol*), $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, über; schwach aromatisch riechendes Öl; Kp_{40}. 185—188°, Kp_{760}. 260—270°; mischbar mit A., Ä., Bzl., Eg. — *Asarondibromid*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, in CS_2 dargestellt; hellgelbe, sehr veränderliche Kristalle; F. 83°; spaltet beim Kochen mit Na-Äthylatlsg. NaBr ab, das schmierige, unangenehm riechende Prod. war aber nicht zu reinigen. — Die Oxydation des Asarons mit HgO + J in gekühltem A. nach BOUGAULT führte zum *α-2,4,5-Trimethoxyphenylpropionaldehyd*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, der — über die Bisulfitverb. gereinigt — als ein bei 275° sd. Öl erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2419—21. 21/7. [22/6.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

Tibor Széki, *Diisoapiol, Diisoeugenolmethyläther und Diasaron.* Aus Arbeiten von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2870), sowie ANGELI und MOLE (Gaz. chim. ital. **24**. II. 127) ist bekannt, dafs Isoeugenol und Isosafrol sich beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Mineralsäuren in dimolekulare Prodd. umwandeln, die wahrscheinlich Cyklobutanderivate sind. Auch aus den folgenden Arylpropenen: *Isoapiol*, $(CH_3O)_2(CH_2O_2:)C_6H \cdot CH : CH \cdot CH_3$, *Isoeugenolmethyläther*, $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, und *Asaron*, $(CH_3O)_3^{2,4,5}C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, wurden ll., gegen Brom indifferente Polymerisationsprodd. gewonnen, deren Auffassung als Cyklobutanabkömmlinge mit dem Molekulargewicht der Verbb. im Einklang steht. — Zur Darst. des *Diisoapiols*, $C_{24}H_{28}O_8$, wurde eine äth. Isoapiollsg. mit HCl-Gas gesättigt, nach 24 Stdn. der Ä. verdampft und der noch chlorhaltige Rückstand im Rohr $1^1/_2$ Stde. auf 200° erhitzt. Kristalle aus A.; F. 97°. — Eine mit HCl gesättigte äth. Isoeugenolmethylätherlsg. hinterliefs einen hellgelben Sirup, der bei mehrmaligem Behandeln mit W. allmählich wachsartig erstarrte. Aus wenig A. + PAe. schied sich der *Diisoeugenolmethyläther*, $C_{22}H_{26}O_4$, in Nädelchen vom F. 106° ab. — Das Asaron verwandelte sich mit äth. HCl in eine schmutzig-violette, nur teilweise kristallinische M., die beim Verreiben mit wenig A. das *Diasaron*, $C_{24}H_{32}O_6$, zurückliefs. Nadeln aus wenig A.; F. 100°. — Manchmal bildeten sich bei Darst. dieser Verb. auch bei 96° schm. Kristalle, die leicht Brom addieren und wahrscheinlich das *symm. Di-2,4,5-trimethoxyphenyläthylen*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2422—24. 21/7. [22/6.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. F.-J.-Univ.) STELZNER.

Arthur William Crossley und **James Stuart Hills**, *Darstellung aromatischer Verbindungen aus der hydroaromatischen Reihe. II. Teil. Die Einwirkung von*

Phosphorpentachlorid auf Trimethyldihydroresorcin. Bei der Einw. von PCl_5 auf Trimethyldihydroresorcin entstehen zwei Substanzen, nämlich *3,5-Dichlor-1,1,2-trimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol* u. *3,5-Dichlor-1,2,6-trimethylbenzol.* Letzteres liefert bei der Oxydation *3,5-Dichlorhemimellitsäure.* Man versetzt 30 g Trimethyldihydroresorcin in 80 g Chlf. allmählich mit 84 g PCl_5, erhitzt 5 Stdn. u. giefst in 500 ccm W. Das mit Ä. extrahierte Prod. wird fraktioniert destilliert. — *3,5-Dichlor-1,1,2 trimethyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol,* $C_9H_{12}Cl_2$ (I.). Öl. Kp_{33}. 118—119°. Riecht kampferartig. Setzt man zu einer Lsg. dieser Verb. Brom, bis eben ein Überschufs merkbar ist, so entsteht das unten beschriebene Dichlortrimethylbenzol. Mit einem grofsen Überschufs von Brom entsteht Dichlorbromtrimethylbenzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ein Gemisch von *Dimethylmalonsäure* und *as-Dimethylbernsteinsäure.* — *3,5-Dichlor-1,2,6-trimethylbenzol,* $C_9H_{10}Cl_2$ (II.). Scheidet sich teilweise aus dem



Rohprod. (s. oben), teilweise aus den höher siedenden Fraktionen kristallinisch aus. Nadeln aus Methylalkohol. F. 76,5°; ll. in Chlf., Bzl. Liefert in Chlf. mit Brom und einer Spur Eisen *3,5-Dichlor-4-brom-1,2,6-trimethylbenzol,* $C_9H_9Cl_2Br$. Nadeln aus absol. A. F. 222—223°; ll. in Chlf. Löst man Dichlortrimethylbenzol in Chlf., setzt etwas Eisen zu und leitet Chlor ein, so erhält man *3,4,5-Trichlor-1,2,6-trimethylbenzol,* $C_9H_9Cl_3$. Nadeln aus A. F. 217—218°; ll. in Bzl. u. Chlf. Versetzt man ein Gemisch von 2 g Dichlortrimethylbenzol und 15 ccm Eg. tropfenweise mit 16 ccm rauchender HNO_3, so entsteht ebenfalls 3,4,5-Trichlor-1,2,6-trimethylbenzol, das sich ausscheidet, und daneben in geringer Menge *3,5-Dichlor-4-nitro-1,2,6-trimethylbenzol,* $C_9H_9O_2NCl_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 175—176°; ll. in Bzl. u. Chlf.

Oxydiert man Dichlortrimethylbenzol durch sechsstündiges Erhitzen von je 2 g mit 16 ccm HNO_3 (D. 1,15) im Rohr auf 180°, so erhält man *Dichlorhemimellitsäure* (*3,5-Dichlorbenzol-1,2,6-tricarbonsäure*), $C_9H_4O_6Cl_2$. Farblose Nadeln aus HCl. F. 226 bis 227° nach vorherigem Erweichen. Hexagonale Platten aus W. beim Verdunsten; unl. in Bzl. und Chlf.; ll. in W., A. und Ä. — $C_9HO_6Cl_2Ag_3$. Weifser, käsiger Nd. — *Anhydrid,* $C_9H_2O_5Cl_2$, entsteht beim kurzen Erhitzen der S. auf 240°. Feine Nadeln aus Essigsäureanhydrid. F. 227—228°; ll. in W.; l. in A.; unl. in Bzl. u. Chlf. — *Imid,* $C_9H_3O_4NCl_2$, entsteht beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid. Mkr. Kristalle aus W. F. 253—254°. — *Trimethylester,* $C_{12}H_{10}O_6Cl_2$. Aus dem Ag-Salz und CH_3J in Bzl. Rhomboeder aus PAe. F. 62—63°; unl. in k. W.; ll. in Chlf. Aus dem Anhydrid mit Methylalkohol entsteht in kleiner Menge der *Monomethylester,* $C_{10}H_8O_6Cl_2$. Nadeln aus W. F. 141—142°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 144—45. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 875—86. Juni. Pharmaceut. Soc. Research Lab.) POSNER.

P. Freundler, *Untersuchungen in der Cyklohexanreihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1905**. II. 1429; **1906**. I. 934.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Reinigung des rohen *Cyklohexanols* durch Auflösen des Rohprod. in Ä. und Ausschütteln der Lsg. nacheinander mit ziemlich konz. Kalilauge und $NaHSO_3$-Lsg. beobachtete Vf., dafs einige Tropfen der gereinigten äth. Lsg. beim Verdunsten auf einem Uhrglas anfangs keinen, nach einiger Zeit aber einen deutlichen Phenolgeruch zu erkennen gaben. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung in der Löslichkeit des Phenolnatriums in der äth. Cyklohexanollsg. Beim Verdunsten der Lsg. tritt ein Phenolgeruch demnach erst dann ein, wenn das Phenolnatrium durch die Feuchtigkeit u. CO_2 der Luft zers. worden ist. — *Jodcyklohexan,* Kp_{20}. 80—81°. — *Cyklohexylmalonsäureester,* $C_6H_{11}\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, durch Auflösen von 13,5 g Na in einem Gemisch von 97 g Malonester und 150 g Xylol u. 20-stdg.

Erhitzen dieser Lsg. mit 125 g Jodcyklohexan auf 140—150°, Fl. von schwachem Geruch, Kp_{20}. 148—155°, unl. in W. — *Hexahydrobenzyljodid*, $C_7H_{13}J$, ziemlich bewegliche Fl., Kp_{12-13}. 88—89°, Kp_{19}. 97—99° unter geringer Bräunung. — *Dicyklohexyläthan*, $C_{14}H_{26}$, etwas dickliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_{20}. 145—150°. — Bei der Kondensation von Essigester mit der Mg-Verb. des etwas Hexahydrobenzylalkohol enthaltenden Hexahydrobenzylbromids entstand eine geringe Menge des *tertiären Alkohols* $(C_6H_{11}\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_3$, Kp_{45}. 202—205°, der beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 140—150° einen ungesättigten KW-stoff vom Kp_{12-13}. 143—147° lieferte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 539—51. 5—20/6.)

DÜSTERBEHN.

A. Kötz u. A. Michels, *Synthesen mit Carbonestern cyklischer Ketone.* II. *Synthese des m-Menthanon-2 und des m-Menthanon-4 aus Methyl-1-cyklohexanon-2 und Methyl-1-cyklohexanon-4.* Die Vff. haben die beiden bisher nicht bekannten m-Menthanone mit der CO-Gruppe in Stellung 2 u. 4 im Anschluſs an die Synthese des p-Menthanon-3 von KÖTZ und HESSE (LIEBIGS Ann. **342**. 306; C. **1905**. II. 1791) aus Oxalester und den entsprechenden Methylhexanonen dargestellt. Bei dieser Rk. entstehen zuerst *Methyl-1-cyklohexanon-2-oxalsäureäthylester-3* (I.), *Methyl-1-cyklo-*

I. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CH_2-\!-\!-CHCO\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CO-\!-\!-CHCOCOOC_2H_5 \end{array}$

hexanon-4-oxalsäureäthylester-3 (II.), welche durch CO-Abspaltung übergehen in *Methyl-1-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-3* (III.), Kp_{12}. 115°, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F. 140°, bezw. *Methyl-1-cyklohexanon-4-carbonsäureäthylester-3* (IV.), Kp_{10}. 110°. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, F. 134°. — Aus diesen erhält man mit

III. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CH_2-\!-\!-CHCOOR \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CO-\!-\!-CHCOOR \end{array}$

Natriumäthylat und Isopropyljodid: *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-3*, Kp_{10}. 128°; das Semicarbazon entsteht langsam; sowie den *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-4-carbonsäureäthylester-3*, Kp_{10}. 125—127°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{26}O_3N_3$, F. 130°. — Durch Verseifen und CO_2-Abspaltung entstehen daraus

V. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CH_2-\!-\!-CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CO-\!-\!-CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-2 (*m-Menthanon-2*) (V.), $C_{10}H_{18}O$, Kp_{10}. 82°, D^{15}. 0,9128, u. *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-4* (*m-Menthanon-4*) (VI.), $C_{10}H_{18}O$, Kp. 195°, D^{15}. 0,8914. *Oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, F. 105°. (LIEBIGS Ann. **348**. 91—96. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.)

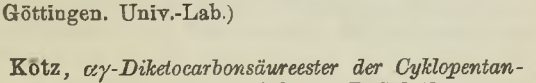
FRANZ.

A. Kötz u. G. Kayser, *Synthesen mit Carbonestern cyklischer Ketone.* III. *Zweikernige Systeme mit indirekt verbundenen Sechsringen.* Die Vff. synthetisieren mit Hilfe des *Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4* eine Reihe von zweikernigen Systemen, in denen ein Benzolkern mit einem hydrierten oder zwei hydrierte Kerne indirekt verbunden sind, da solche Verbb. nur wenig bekannt sind. Die Rkk. verlaufen so, daſs das H in Stellung 4 durch Einw. von Halogenderivaten u. Natriumäthylat substituiert wird. — *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4*, $C_{17}H_{22}O_3$, Öl, Kp_{12}. 194°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{25}O_3N_3$, F. 169°. Der Ester gibt durch Verseifen und CO_2-Abspaltung mittels methylalkoh. KOH *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3:*

$$C_{14}H_{18}O = \begin{array}{l} CH(CH_3)-CH_2-CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!-\!-CH_2-\!-\!-CH-CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Öl, Kp_{10}. 166°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{21}ON_3$, F. 172°. *Oxim*, $C_{14}H_{19}ON$, F. 139°. — *Methyl-1-p-nitrobenzyl-4-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4*, $C_{17}H_{21}O_5N$; goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 90,5°. Analoge Verss. mit Äthylenbromid u. Bromacetophenon ergaben keine Resultate.

An Stelle des zu erwartenden Dimethyl-1,1'-methylen-4-dicyklohexanon-3,3'-dicarbonsäureester-4,4' (aus 2 Mol. Methylenhexanoncarbonsäureester und 1 Mol. Methylenjodid) entsteht das durch die Einw. des Natriumäthylats gebildete Aufspaltungsprod. desselben: *Dimethyl-β,β'-undekantetracarbonsäureäthylester-α,α'-ε,ε'*, $C_{25}H_{44}O_8$. Dickfl. Öl, Kp_{16}. 253°. — *Dimethyl-1,1'-trimethylen-4-dicyklohexanon-3'3'-dicarbonsäureäthylester-4,4'* (aus 2 Mol. Ester u. 1 Mol. Trimethylenbromid), $C_{23}H_{36}O_6$, Öl, Kp_{18}. 257—263°. Durch Verseifen und CO_2-Abspaltung wird *Dimethyl-1,1'-trimethylen-4-dicyklohexanon-3,3'* gebildet:

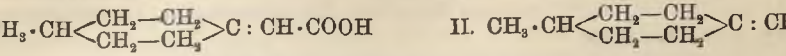


Öl, Kp. 204° (?). *Semicarbazon*, $C_{19}H_{34}O_2N_6$; F. 107°. Der Carbonsäureester läfst sich durch Natriumäthylat ebenfalls aufspalten zu *Dimethyl-β,β'-tridekantetracarbonsäureester-α,α'-ε,ε'*, $C_{27}H_{48}O_8$. Öl; Kp_{14}. 287—294°. (LIEBIGS Ann. **348**. 97—110. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) FRANZ.

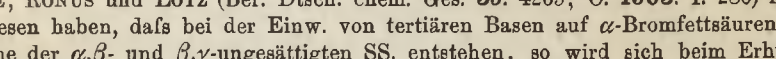
Arthur Kötz, *αγ-Diketocarbonsäureester der Cyklopentan- und Bicyklo-[0,1,3-] hexangruppe.* (Mitbearbeitet von **A. Bieber** u. **P. Schüler**.) Die durch Kondensation von Ketonen der Cyklopentanreihe mit Oxalester entstehenden Ketonoxalester werden wie die Derivate der Cyklohexanone durch NaOH in Keton u. Oxalsäure gespalten, sind dagegen beim Erhitzen im Vakuum sehr beständig, sie spalten kein CO ab. Beim starken Erhitzen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zerfallen sie in das Keton u. die Zersetzungsprodd. des Oxalesters (nebenbei entsteht etwas Ketoncarbonsäureester?). Durch diese Rk. kann man feststellen, ob eine CO-Gruppe im Fünf- oder Sechsring steht. Untersucht wurden Cyklopentanon, Thujon u. Isothujon. — *Cyklopentanon-2-oxalsäureester-1* (aus Cyklopentanon, Natriumäthylat und Äthyloxalat in absol. A.), $C_9H_{12}O_4$; Öl, Kp_{14}. 138—139°. $FeCl_3$ gibt Braunfärbung; der Ester läfst sich in saurer Lsg. nicht verseifen, gibt in alkal. Lsg. Oxalsäure. Kochen unter gewöhnlichem Druck bewirkt Verharzung, Erhitzen im Rohr auf 150° verändert nicht. — *Dimethyl-1,5-isopropyl-4-cyklopenten-5-on-2-oxalsäureester-3* (*Isothujonoxalester*), $C_{14}H_{20}O_4$, Kp_{11}. 182—184°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht Isothujon, eine kleine Menge (Kp_{11}. 169°; durch $FeCl_3$ blaugefärbt) ist *Isothujoncarbonester* (?), $C_{13}H_{20}O_3$. *Semicarbazon des Isothujonoxalesters*, $C_{15}H_{23}O_4N_3$; F. 168—169°. — *Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0,1,3-]hexanon-3-oxalester-4* (*Thujonoxalester*), $C_{14}H_{20}O_4$. Öl, Kp_{11}. 168—170°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{23}O_4N_3$, F. 156 bis 157°. Der Ester gibt beim Kochen mit Anilin Oxanilid und Thujon. Bei der Dest. verhält er sich wie die Iso-Verb.: es entsteht Thujon, nebenbei etwas *Thujoncarbonester* (?), $C_{13}H_{20}O_3$, Kp_{11}. 140—150°; mit $FeCl_3$ violette Färbung. Die Darst. der Thujonoxalsäure gelang nicht. (LIEBIGS Ann. **348**. 111—19. 27/7. [28/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) FRANZ.

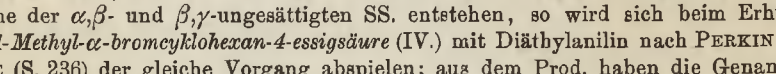
W. Marckwald und **R. Meth**, *Über die 1-Methylcyklohexyliden-4-essigsäure.* Zu Gunsten der von ihnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1171. 2035; C. **1906**. I. 1421; II. 237) für diese S. befürworteten Formel I. führen Vff. noch folgende Tatsache an: Die Dibromide α,β-ungesättigter SS. spalten beim Kochen mit Sodalsg. CO_2 und HBr ab und gehen in bromierte KW-stoffe, R·CH : CH·Br, über; so erhält man beim Zufügen von Bromwasser zu einer Na_2CO_3-Lsg. der *Zimtsäure* reich-

liche Mengen *ω-Bromstyrol.* — Auf ganz dem gleichen Wege, und zwar ebenfalls schon in der Kälte, konnten Vff. ihre S. in *1-Methyl-4-brommethylencyklohexan* (II.)



überführen. Die Konstitution dieser inzwischen auch schon von WALLACH (vgl. S. 599 u. folg.) erhaltenen Verb. ergibt sich daraus, dafs letztere bei 3-stdg. Erhitzen mit W. auf 140—150° in *Hexahydro p-toluylaldehyd* (III.) übergeht. — Da nun RUPE, RONUS und LOTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4265; C. **1903**. I. 280) nachgewiesen haben, dafs bei der Einw. von tertiären Basen auf α-Bromfettsäuren Gemische der α,β- und β,γ-ungesättigten SS. entstehen, so wird sich beim Erhitzen der *1-Methyl-α-bromcyklohexan-4-essigsäure* (IV.) mit Diäthylanilin nach PERKIN und POPE (S. 236) der gleiche Vorgang abspielen; aus dem Prod. haben die Genannten nur ihre höher schm. und schwerer l. *1-Methylcyklohexen-(3)-yl-(4)-essigsäure* (V.) iso-





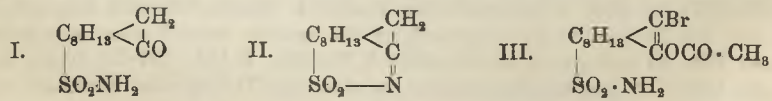
liert, die gleichzeitig entstandene, in allen Solvenzien sll. S. der Vff. vermutlich aber übersehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2404—5. 21/7. [2/7.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Hypolyt Trephiliew, *Eine Synthese des Tetrahydrochinondicarbonsäurediäthylesters.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 343—48. 4/7. — C. **1906**. II. 110.) v. ZAWIDZKI.

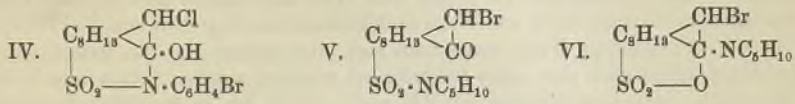
Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie. IV. Teil. Stereoisomere Halogenderivate des Kampfers.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 1614.) Aus den Löslichkeitsbestst. liefs sich das Mengenverhältnis der in Lsg. im Gleichgewicht befindlichen Isomeren α : α′ annähernd bestimmen. Gleichzeitig mit der Löslichkeitszunahme auf Zusatz einer Spur Alkali zeigt sich gewöhnlich eine Zunahme des Drehungsvermögens. Beim α,β-Dibromkampfer u. α,β-Chlorbromkampfer nimmt das Drehungsvermögen ab. Die Prodd. der Umlagerung sind also anscheinend linksdrehend. Aus den beobachteten Veränderungen läfst sich das Drehungsvermögen der α′-Verbb. in roher Annäherung bestimmen.

π,α,α′-Chlorbromnitrokampfer, $C_{10}H_{15}O_3NClBr$, entsteht durch Einw. von HNO_3 auf Chlorbromkampfer. Orthorhombische Kristalle. F. 138°. (J. Chem. Soc. London **89**. 1033—42. Juli. London. Westminster Training College.) POSNER.

Thomas Martin Lowry und **Egbert H. Magson**, *Studien über dynamische Isomerie. V. Teil. Isomere Sulfonderivate des Kampfers.* Die Vff. messen die Löslichkeit einer Reihe von 20 Sulfonderivaten des Kampfers allein und in Ggw. einer Spur Alkali. Die gröfste Zahl der Verbb., die sich vom α-Bromkampfer und α-Chlorkampfer ableiten, zeigt eine ähnliche Löslichkeitszunahme, wie diese Verbb. selbst und ihre β- und π-Halogenderivate (s. vorstehendes Ref.). Beim *Kampfersulfonamid* (I.) resultierte bei Zusatz von Alkali eine Abnahme der Löslichkeit. Es wurde gefunden, dafs das Amid bei 20° in alkoh. Lsg. durch $^1/_{500}$-n. Natriumäthylatlsg. quantitativ in das *Anhydramid* (II.) übergeführt wird. Das π-Amid, das



sich vom α-Bromkampfer ableitet, konnte nicht in ein Anhydramid übergeführt werden, lieferte aber ein Acetylderivat, dessen Löslichkeit auf Zusatz von Alkali unverändert blieb und dem daher die Formel III. zuerteilt wurde. Die β-Sulfonanilide von α-Bromkampfer u. α-Chlorkampfer sind ll. in Alkali. Wahrscheinlich infolge ihrer sauren Eigenschaften zeigen die Anilide, denen z. B. die Formel IV. zukommt, keine Löslichkeitszunahme bei Zugabe einer Spur Alkali. Die früher (ARMSTRONG, LOWRY, J. Chem. Soc. London **81**. 1449; C. **1902**. II. 1464) bei den Kampfersulfopiperididen beobachtete Isomerie, wurde jetzt auch bei den α-Brompiperididen beobachtet. Beide Verbb., welche den Formeln V. u. VI. entsprechen,



zeigen eine Löslichkeitszunahme bei Zusatz von Alkali und existieren wahrscheinlich in zwei stereoisomeren Formen.

Acetyl-α-bromkampfer-π-sulfonamid, $C_{12}H_{18}O_4NBrS$ (III.). Entsteht beim Kochen von α-Bromkampfer-π-sulfonamid mit Essigsäureanhydrid und einer Spur H_2SO_4. Orthorhombische Kristalle vom F. 199°. — *α-Chlorkampfer-β-sulfonanilid.* Nadeln aus A. F. 97°. $[\alpha]_D = +79°$ in A. Wird durch Zinkstaub und Eg. zu Kampfersulfonanilid reduziert. — *α-Chlorkampfer-β-sulfo-p-bromanilid*, $C_{16}H_{19}O_6NClBrS$. Rechteckige Tafeln aus A. F. 115°. Liefert bei der Reduktion Kampfer-β-sulfo-p-bromanilid. — *α-Bromkampfer-β-sulfo-p-bromanilid*, $C_{16}H_{19}O_6NBr_2S$. Aus Bromkampfersulfochlorid und p-Bromanilin oder aus Bromkampfersulfanilid und Brom. F. 95°. — *Kampfer-β-sulfopiperidid* (Formel analog V.) früher (ARMSTRONG, LOWRY, l. c.) als Isokampfersulfopiperidid beschrieben. F. 56°. — *Kampfer-β-sulfopiperidolakton* (Formel analog VI.) früher (l. c.) als Kampfersulfopiperidid beschrieben. F. 140°. — *α-Bromkampfer-β-sulfopiperidid*, $C_{15}H_{24}O_3NBrS$ (V.). Orthorhombische Prismen aus A. F. 75°. — *α-Bromkampfer-β-sulfopiperidolakton* (VI.). Früher als α-Bromkampfer-β-sulfopiperidid beschrieben. F. 123°. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 145. 30/5.; J. Chem. Soc. London **89**. 1042—53. Juli. London. Westminster Training College.) POSNER.

J. Bredt, *Untersuchungen über die Konstitution des Kampfers und seiner Derivate.* 9. Abhandlung. *Über die Elektroreduktion der Kampfocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure und über Dehydroborneolcarbonsäure*, mitbearbeitet von **Karl Burkheiser.** Die Reduktion der Kampfocarbonsäure zur entsprechenden Oxy-(Borneol-)carbonsäure ist zwar mehrfach versucht worden, bisher aber nicht gelungen. Vff. haben erst Erfolg gehabt, als sie den elektrischen Strom zu Hilfe nahmen und die Reduktion in alkal. Lsg. unter Anwendung von K-Amalgam vor sich gehen liefsen. Der benutzte App. bestand aus einem sogen. Phillipsbecher von etwa 1 l Inhalt, der durch eine dem Rande des Bechers lose aufliegende, dreifach durchbohrte Korkscheibe verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein längeres, an seinem unteren Ende mit einem Pt-Draht versehenes Glasrohr, in das ein Eisendraht eingeschoben worden war, der durch Hg den Kontakt mit dem Pt-Draht u. dadurch mit dem als Kathode dienenden K-Amalgam, das in etwa 1 cm hoher Schicht den Boden des Bechers bedeckte, vermittelte. Durch die zweite Bohrung ging gleichfalls ein Glasrohr, das eine Platinanode trug von ähnlicher Form, wie sie zu Elektrometallanalysen verwendet werden. Der Abstand beider Elektroden betrug etwa 15 cm. Die dritte Bohrung nahm ein Thermometer auf. Der ganze App. stand in einem gröfseren Gefäfse, durch das ständig ein Strom W. flofs. Zur Reduktion wurde eine Lsg. von 100 g Kampfocarbonsäure und 100 g K_2CO_3 in

1300—1400 g H_2O benutzt; bei 30 Volt Spannung und 7—7,5 Ampère Stromstärke dauerte die Elektrolyse 24 Stdn., wobei die Temperatur des Elektrolyten nicht über 30° stieg.

Nach beendeter Reduktion wurde die alkal. Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. von geringen Mengen neutraler Verbb. befreit; auf Zusatz von HCl fiel dann das Reaktionsprod. als dickfl. M. aus, aus der flüchtige SS. und unveränderte Kampfocarbonsäure, die beim Kochen mit W. vollständig in CO_2 und Kampfer zerfällt, durch Dest. mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Das hinterbleibende dickfl., getrocknete Öl begann nach einiger Zeit zu kristallisieren, schneller erfolgte dies beim Lösen des Rückstandes in wenig Bzl. Die abgesaugte und aus sd. Toluol umkristallisierte S. schied sich aus W. in seideglänzenden Blättchen vom F. 170—171° ab; in der benzolischen Mutterlauge fand sich eine isomere S., die zuerst nur in fl. Zustande, schliefslich aber auch kristallisiert erhalten wurde, Nadeln (aus h. W.), F. 101—102°. Nach Ermittlungen der Vff. stehen beide SS. in ähnlicher Beziehung zueinander, wie Isoborneol zu Borneol, einstweilen bleibt es aber dahingestellt, welche von beiden SS. als *Borneol-*, und welche als *Isoborneolcarbonsäure* anzusehen ist.

Wird die flüssig gebliebene isomere S. rasch im Vakuum destilliert, so geht unter 13 mm Druck bei 190° ein festes Prod. über, das aus Bzl. oder Toluol Kristalle, F. 170—171°, liefert. Verläuft die Dest. langsam, so dafs die Temperatur des Bades nicht über 190° steigt, so geht eine *Säure*, $C_{11}H_{16}O_2$, über, die durch H_2O-Abspaltung entsteht und entweder eine Kampfen- oder Bornylencarbonsäure ist. Dieselbe S. bildet sich auch, wiewohl schwieriger, wenn reine β-Oxykampfancarbonsäure unter gleichen Bedingungen destilliert wird.

β-Oxykampfancarbonsäure (Borneolcarbonsäure?), $C_{11}H_{18}O_3$. Seideglänzende Blättchen (aus h. W.), F. 170—171°, zl. in sd. W. Ihr Calciumsalz, $Ca(C_{11}H_{17}O_3)_2$, scheidet sich beim Eindampfen der Lsg. bei bestimmter Konzentration in der Hitze kristallinisch aus. — *Dehydroborneolcarbonsäure (Kampfencarbonsäure?)*, $C_{11}H_{16}O_2$. Die durch langsame Dest. der Borneolcarbonsäure im Vakuum entstehende S., Kp_{13}. 160—170°, ist im Gegensatze zu jener mit Wasserdampf flüchtig. Man erhält sie aus einem Gemisch von W. und Aceton in langen Nadeln vom F. 112—113°. Calciumsalz, $Ca(C_{11}H_{15}O_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$, glänzende Blättchen (aus W.); Silbersalz, $Ag \cdot C_{11}H_{15}O_2$, ziemlich lichtbeständiger, wl. Nd. Die Kampfencarbonsäure liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte neben anderen Prodd. eine gut kristallisierende S. vom F. 209—210°.

Die von den Höchster Farbwerken durch Reduktion des Oxymethylenkampfers erhaltenen *Kampfylglykole* (D.R.P. 123909; C. **1901**. II. 796) stehen in engster Beziehung zu den Oxykampfancarbonsäuren, zu denen sie sich wie Alkohole zu Säuren, resp. wie Glykole zu Oxysäuren verhalten; wahrscheinlich entspricht der trans-Kampfylglykol, F. 117—118°, der Säure vom F. 170—171°. (Liebigs Ann. **348**. 199 bis 209. 30/7. [4/4.] Aachen. Organ. Lab. der techn. Hochschule.) Helle.

Alfredo Pagniello, *Über die quantitative Bestimmung von Jalappa und Scammonea in einem Gemisch von ihnen.* Eine vom Vf. untersuchte Probe erwies sich, wie aus den in den obigen Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen ersehen liefs, als ein Gemisch von *Jalappa-* (*Convolvulus purga* Werderot) und *Scammonea-* (*Convolvulus scammonia L.*) -Pulvern zu gleichen Teilen ohne weitere fremde Beimischungen.

In ihren äufseren Eigenschaften unterschied sich die fragliche Probe von einem Gemisch gleicher Teile von Jalappa und Scammonea, doch sind diese Unterschiede wohl nur der verschiedenen Qualität der Drogen zuzuschreiben. Zur Charakteristik derselben dient auch ihre Prüfung u. Mk., dann vor allem das in ihnen enthaltene

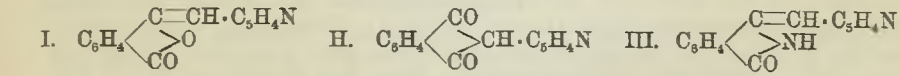
Harz. Jalappaharz ist unl. in sd. Glycerin, in Bzl. u. in PAe., swl. in Ä., während das Scammoneaharz sll. in Ä. ist, so dafs man schon dieses Verhalten zur Trennung

Analysierte Probe	Feuchtigkeit %	Asche		Harzextrakt mit A.	
		natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.
Jalappa	16,22	3,87	4,62	7,22	8,62
Scammonea	8,35	4,27	4,66	67,27	73,88
Gemisch zu gleichen Teilen .	11,78	4,13	4,68	36,42	41,28
Fragliche Probe	11,65	4,67	5,17	36,32	41,11

Analysierte Probe	Harzextrakt mit Ä.		Jalappaharz		Scammoneaharz	
	natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.	natürlich	getrockn.
Jalappa.	0,28	0,33	7,22	8,62	—	—
Scammonea . . .	67,76	74,42	—	—	67,52	74,15
Gemisch zu gleichen Teilen	32,24	33,24	3,51	4,37	32,91	36,91
Fragliche Probe. .	33,32	37,71	3,93	4,45	32,39	36,66

u. Best. der beiden Harze benutzen kann. (Giorn. Farm. Chim. **55**. 289—97. 15/7. [Februar.] Florenz.) ROTH-Cöthen.

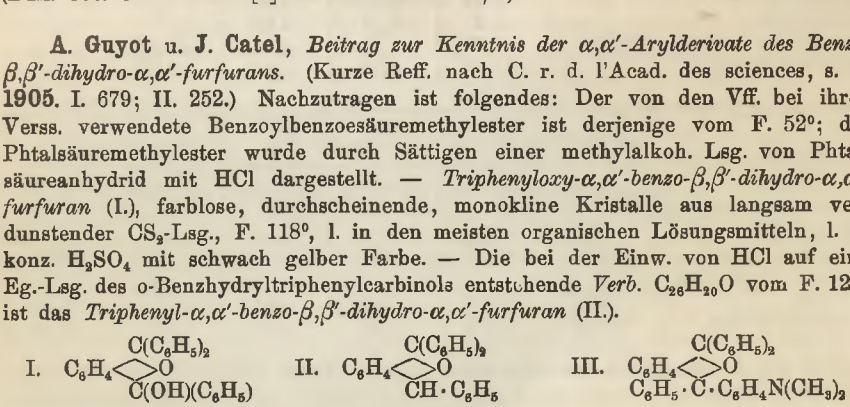
A. Eibner u. M. Löbering, *Zur Frage der Existenz des „Isopyrophtalons“. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3023; C. **1904**. II. 1411.) Vff. zeigen, dafs das *„Isopyrophtalon“* von v. HUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1653; C. **1903**. II. 39) nicht die asymm. Konstitution (I.), sondern die symm. (II.) besitzt. „Isopyrophtalon“ und *Pyrophtalon* sind identisch. In reinem Zustande schm. die Verb. bei 287°; aus Eg. scheidet sie sich auf Zusatz von A. in Nadeln aus; diese verwandeln sich nach einiger Zeit in dunkelgelbe Blättchen; beide Formen haben den gleichen F. Pyrophtalonnatrium, $Na \cdot C_{14}H_8O_2N$, kristallisiert in roten Nadeln; es ist in W. ohne Zers. l. — *Monobrompyrophtalon*, $C_{14}H_8O_2NBr$, entsteht durch Bromierung von Pyrophtalon in Eg. oder durch Einw. von Brom auf Pyrophtalonnatrium oder durch partielle Entbromung der Tetrabromverb. (s. u.). Weifse Blättchen, F. 157°, l. in Chlf., durch Ä. fällbar; wird durch Kochen mit W., A., NH_3 etc. in Pyrophtalon zurückverwandelt. — *Tetrabromverb.* $C_{14}H_9O_2NBr_4$. B. aus Pyrophtalon und überschüssigem Brom in Eg. oder Chlf. Orangegelbe Säulen, wird durch W., A. oder NH_3 in Monobrompyrophtalon verwandelt. — *Anil des Pyrophtalons*, $C_{20}H_{14}ON_2$, erhalten in Bzl.-Lsg. mittels $AlCl_3$ als Kondensationsmittel, bildet granatrote Nadeln (aus A.), wl. in Chlf., Ä., F. 185°; beim Erwärmen mit HCl bildet es Pyrophtalon zurück. — *Phenylhydrazon des Pyrophtalons*, $C_{20}H_{15}ON_3$, rotbraune Nadeln, F. 215°, ll. in Chlf. und A., wl. in Ä.



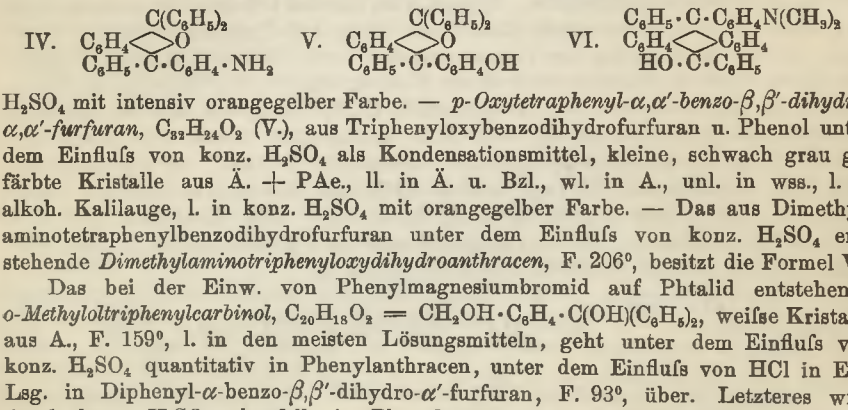
Wirklich asymm. Konstitution (III.) besitzt das β-Pyrophtalin v. HUBERS. Möglicherweise sind auch die von v. HUBER erhaltenen Verbb. $C_{14}H_{10}O_2NCl$ und $C_{14}H_{11}O_3N$ Derivate des α-Pyrophtalons; dieses selbst ist aber bis jetzt nicht bekannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2447—50. 21/7. [20/6.] München. Lab. d. Techn. Hochschule.) PRAGER.

J. Moitessier, *Einwirkung von Natriumfluorid auf die mit Hilfe von Globin und Hämatin erhaltenen Methämoglobine.* Wie die natürlichen, vermögen auch die auf synthetischem Wege aus Globin und Hämatin erhaltenen Methämoglobine (Bertin-Sans u. Moitessier, C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 923; C. **92**. I. 821) bei der Einw. von NaF fluoriertes Methämoglobin zu bilden, welches sich durch eine Verschiebung der Absorptionslinien gegen das Violett, insbesondere des Bandes λ 633 nach λ 612, unter gleichzeitiger Erhöhung der Intensität zu erkennen gibt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 575—76. 5—20/6.) Düsterbehn.

A. Guyot u. **J. Catel**, *Beitrag zur Kenntnis der α,α'-Arylderivate des Benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfurans.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1905**. I. 679; II. 252.) Nachzutragen ist folgendes: Der von den Vff. bei ihren Verss. verwendete Benzoylbenzoesäuremethylester ist derjenige vom F. 52°; der Phtalsäuremethylester wurde durch Sättigen einer methylalkoh. Lsg. von Phtalsäureanhydrid mit HCl dargestellt. — *Triphenyloxy-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran* (I.), farblose, durchscheinende, monokline Kristalle aus langsam verdunstender CS_2-Lsg., F. 118°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — Die bei der Einw. von HCl auf eine Eg.-Lsg. des o-Benzhydryltriphenylcarbinols entstehende *Verb.* $C_{26}H_{20}O$ vom F. 120° ist das *Triphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran* (II.).



p-Dimethylaminotetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran, $C_{34}H_{29}ON$ (III.), durch Kochen einer Lsg. von Triphenyloxybenzodihydrofurfuran in Eg. mit einem geringen Überschuſs von Dimethylanilin und einigen Tropfen HCl, bis ein Tropfen der Fl. sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv orangegelber Farbe löst, weiſse Blättchen aus Bzl. + A., F. 177°, ll. in Bzl. + Ä., wl. in A., bildet ein in W. unbeständiges Chlorhydrat u. ein in gelben Blättchen kristallisierendes Chlorplatinat, $(C_{34}H_{29}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. — *p-Aminotetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran*, $C_{32}H_{25}ON$ (IV.), aus Triphenyloxybenzodihydrofurfuran und Anilinchlorhydrat analog der vorhergehenden Verb., weiſses Kristallpulver, ll. in Bzl. + Ä., swl. in A., l. in konz.

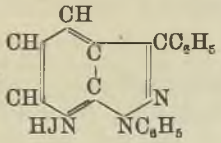


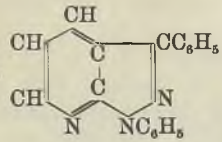
H_2SO_4 mit intensiv orangegelber Farbe. — *p-Oxytetraphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran*, $C_{32}H_{24}O_2$ (V.), aus Triphenyloxybenzodihydrofurfuran u. Phenol unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 als Kondensationsmittel, kleine, schwach grau gefärbte Kristalle aus Ä. + PAe., ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A., unl. in wss., l. in alkoh. Kalilauge, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. — Das aus Dimethylaminotetraphenylbenzodihydrofurfuran unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 entstehende *Dimethylaminotriphenyloxydihydroanthracen*, F. 206°, besitzt die Formel VI.

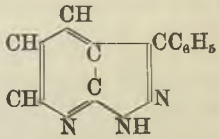
Das bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phtalid entstehende *o-Methyloltriphenylcarbinol*, $C_{20}H_{18}O_2 = CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, weiſse Kristalle aus A., F. 159°, l. in den meisten Lösungsmitteln, geht unter dem Einfluſs von konz. H_2SO_4 quantitativ in Phenylanthracen, unter dem Einfluſs von HCl in Eg.-Lsg. in Diphenyl-α-benzo-β,β'-dihydro-α'-furfuran, F. 93°, über. Letzteres wird durch konz. H_2SO_4 ebenfalls in Phenylanthracen verwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 551—71. 5—20/6. Nancy. Chem. Inst.) Düsterbehn.

G. Ortoleva, *Über eine neue Verbindung, die man bei Einwirkung von Jod*

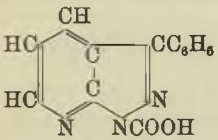
auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlösung erhält. Die bei Einw. von Jod auf Benzalphenylhydrazon in Pyridinlsg. als Hauptprod. entstehende *Verb.*, F. 265—267°, besitzt nicht die früher (vergl. Vf., Gaz. chim. ital. **33**. II. 51; C. **1903**. II. 1056) angegebene Formel $C_{18}H_{18}N_3J$, sondern höchst wahrscheinlich die Konstitution $C_{18}H_{14}N_3J$ (Formel I.), eines Jodhydrats einer *Base* $C_{18}H_{13}N_3$ (Formel II.). Denn bei Einw. von $KMnO_4$ wird Jod und Phenyl, aber kein N abgespalten unter B. einer *Base* $C_{12}H_9N_3$, aus Bzn. Kriställchen, F. 75—78°, l. in den meisten organ. Solvenzien, in guter Ausbeute. Dieselbe liefert mit $AgNO_3$ u. $HgCl_2$ weifse Ndd., mit konz. HCl und Pikrinsäure die entsprechenden Salze und mit $PtCl_4$ in alkoh., salzsaurer Lsg. das Chlorplatinat, $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, rötliches Salz, etwas l. in kaltem W., das durch siedendes W. unter Abspaltung der freien Base zers. und beim Erhitzen auf 180—200° in das gelbe Salz, $(C_{12}H_7N_3)_2PtCl_4$, verwandelt wird. Danach erscheint die neue Base $C_{12}H_9N_3$ als ein Pyrazolderivat, während das dritte N-Atom einem Pyridinringe angehört, u. zwar sind Pyrazol- u. Pyridinring eng aneinander gebunden (vergl. Formel III.). Selbst bei der Dest. über Kalk

I.


II.


III.


entsteht kein Pyridin, sondern ein Öl von einem andern Geruch, das sich mit konz. HNO_3 rot färbt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird wahrscheinlich aus der Verb. $C_{18}H_{14}N_3J$ KJ abgespalten, worauf, die bei Pyrazolderivaten öfters, durch Oxydation des an N gebundenen Phenyls die wenig beständige S. (Formeln IV.) entsteht, die alsbald sich in CO_2 und $C_{12}H_9N_3$ zers. Die bereits (l. c.) erwähnten Derivate besitzen die Formeln $(C_{18}H_{13}N_3JHCl)_2$, $3HgCl_2 + H_2O$, bezw. $C_{18}H_{14}N_3J, PtCl_4$. Letzteres Salz liefert beim Kochen mit W. das Pt-Salz $(C_{18}H_{13}N_3HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Mit HNO_3 entsteht das Nitrat $C_{18}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, das mit $PtCl_4$ das Pt-Salz $(C_{18}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$, zurückbildet. Durch Einw. von Pikrinsäure, bezw. Brom in Eg.-Lsg. auf $C_{18}H_{14}N_3J$ liefs sich noch das Pikrat u. ein Dibromid des Bromhydrats der Base $C_{18}H_{13}N_3$ gewinnen. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 473—76. 18/7. 1906. [10/10. 1905.] Mailand. K. Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

IV.


A. Windaus und **F. Knoop**, *Zur Konstitution des Histidins.* Die Einwände S. FRÄNKELS (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 156; C. **1906**. I. 1616) gegen die Annahme eines Imidazolkernes im Histidin (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 144; C. **1905**. II. 830) sind, wie Vff. des näheren ausführen, nicht stichhaltig. — Die Formel eines angeblichen Abbauprod. des Histidins $C_4H_6N_2O_2$ ist keineswegs begründet. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **8**. 406—8. Juli. Freiburg i. B. Mediz. Abt. des Univ.-Lab.) RONA.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen.* XXI. Abhandlung. *Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoesäuren und ihre Umsetzungsprodukte.* Bearbeitet von **Anton Weindel** (vgl. STOLLÉ, J. f. pr. Chem. [2] **73**. 277; C. **1906**. I. 1782). *Di-p-brombenzoylhydrazidchlorid*, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2Br_2 = BrC_6H_4C(Cl) : N \cdot N : (Cl)CC_6H_4Br$. B. beim Erwärmen von 110 g bei 130° getrocknetem Di-p-brombenzoylhydrazin mit 150 g fein zerriebenem PCl_5 im Ölbad unter Umrühren auf etwa 120° neben *Dibromphenylfurodiazol* (Ausbeute 7,8 g). Ausbeute an Chlorid 91,7% der Theorie. Derbe, grofse, durchsichtige Kri-

stalle (aus Ä. oder A.), F. 145°, ll. in h., wl. in k. A. und Bzl., swl. in Ä. unter schwacher Grünfärbung, unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 unter Gelbfärbung. Zers. sich beim Erhitzen in alkoh. Lsg. oder auf Zusatz alkoh. $AgNO_3$-Lsg. zu Dibromphenylfurodiazol. — *Di-p-bromphenylpyrrodiazol*, $C_{14}H_9N_3Br_2$ (Formel I.). B. bei etwa 3-stdg. Erhitzen von 3 g Dibrombenzoylhydrazidchlorid mit überschüssigem, k., mit NH_3 gesättigtem A. in der Bombe auf 150°. Feine Nädelchen (aus A.), F. 284°, l. in NaOH, durch CO_2 daraus ausfällbar, wl. in konz. NH_3 und Ä., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen, beständigen Nd. — *Phenyldibromphenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{13}N_3Br_2$. B. bei etwa $^1/_4$-stdg. Erhitzen des in Anilin gel. Hydrazidchlorids, F. 145°, auf 170°. Feine, leicht verfilzbare Nädelchen (aus A.), F. 261°, wl. in k., ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. — *Dibromphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ (Formel II.). B. bei mehrstündigem Erhitzen von

I. $BrC_6H_4C{<}^{N\cdot N}_{NH}{>}CC_6H_4Br$ II. $BrC_6H_4C{<}^{N\text{——}N}_{NH\cdot NH}{>}CC_6H_4Br$

1 Mol. Hydrazidchlorid in äth. Lsg. mit 2 Mol. Hydrazinhydrat am Rückflufskühler. Rötliche Kristalle (aus A.), gelbe (aus Bzl.), F. 235° unter Gasentw., wl. in Ä., A. und k. Bzl., ll. in Aceton. Oxydiert sich in alkoh. Lsg. an der Luft sowie auch bei Zusatz alkoh. $AgNO_3$-Lsg., in letzterem Falle unter Silberabscheidung, und in Bzl.-Lsg. durch Amylnitrit zu *Di-p-bromphenyltetrazin*, $C_{14}H_8N_4Br_2$ (Formel III.). Blaurote Blättchen (aus h. Bzl.), F. über 280°, swl. in h. A. und Bzl., unl. in Ä., wl. in Aceton. Zers. sich bei stärkerer Erhitzung unter B. eines Sublimats. Beim Sättigen mit HCl-Gas gibt die alkoh. Lsg. neben etwas Tetrazin das isomere *Di-p-bromphenyl-s-dihydrotetrazin*, dessen Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_4Br_2HCl$, aus A. in kleinen, säulenförmigen Kriställchen, F. 230° unter Gasentw., unl. in W. und Ä., swl. in h. A., erhalten wurde. Die aus der alkoh. Lsg. dieses Salzes durch konz., wss. NH_3 abgeschiedene *Base* $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ (Formel IV.) kristallisiert aus A. in

III. $BrC_6H_4C{<}^{N\cdot N}_{N:N}{>}CC_6H_4Br$ IV. $BrC_6H_4C{<}^{N\cdot NH}_{NH\cdot N}{>}CC_6H_4Br$

weifsen, glänzenden Nadeln, F. über 300°. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen, in der Hitze l. Nd. — *Dibenzoylverb. des o-Dihydrotetrazins.* B. beim längeren Erwärmen des Tetrazins in Pyridinlsg. mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Schwach gelb gefärbte Kristalle (aus A.), $C_{28}H_{18}O_2N_4Br_2$ (Formel V.), F. 248°, wl. in A., mehr l. in Bzl., swl. in Ä. — *Phenyldi-p-bromphenyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ (Formel VI.). B. bei längerem Er-

V. $BrC_6H_4C{<}^{N\text{————}N}_{N(COC_6H_5)N(COC_6H_5)}{>}CC_6H_4Br$ VI. $BrC_6H_4Br{<}^{N\text{——}NH}_{N(C_6H_5)\cdot N}{>}CC_6H_4Br$

wärmen des Hydrazidchlorids mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Kleine, weifse, körnige Kristalle (aus A.), F. 260° unter Gasentw., l. in A. und Ä. Die isomere Verb. des *v-Dihydrotetrazins*, $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ (Formel VII.), entsteht bei etwa $^1/_4$-stdg. Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenylhydrazin in Pyridinlsg. Gelbrote, feine Nädelchen (aus A.), F. 167° unter Zers., l. in A. und Ä. Die alkoh. Lsg. trübt sich mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. u. gibt beim Erhitzen einen braunen Nd. — *Di-p-brombenzhydrazidoäthyläther*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$ = $BrC_6H_4C(OC_2H_5):N\cdot N:C(OC_2H_5)C_6H_4Br$. B. bei mehrstündigem Erwärmen von 5 g Dibrombenzhydrazidchlorid mit einer Lsg. von 2 g met. Na in absolutem A. am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Feine, leicht verfilzende Nädelchen (aus A.), F. 111°, l. in A. und Ä. Beim 4-stdg. Erhitzen von 0,5 g des Ä. im Einschmelzrohr mit 3 ccm konz. HCl u. 1 ccm W. auf 150° spaltet sich derselbe in *Hydrazin*,

Brombenzoesäure u. *A.*, bezw. *Chloräthyl.* Mit alkoh. NH_3 liefert der Ä. bei 1-stdg. Erhitzen auf 200° das oben beschriebene *Di-p-bromphenylpyrrodiazol* (F., vom Vf. jetzt zu 254, oben zu 284° angegeben. Der Ref.). — *Di-p-chlorbenzhydrazidchlorid*, $C_{14}H_{13}N_2Cl_4 = ClC_6H_4C(Cl):N\cdot N:C(Cl)C_6H_4Cl$. B. beim Erhitzen von Di-p-chlorbenzoylhydrazin (bei 130° getrocknet) mit der $1^1/_2$-fachen Menge fein gepulvertem PCl_5 unter zeitweiligem Umrühren im Ölbade auf 115°. Grofse, glänzende Kristalle, F. 125°, l. in h. A. und Ä. mit grünlicher Farbe. — *Di-p-chlorphenyl-v-dihydrotetrazin*, $C_{14}H_{10}N_4Cl_2$. B. bei mehrstündigem Erwärmen der äth. Lsg. des Dihydrazidchlorids mit etwas überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade. Gelbe Kristalle (aus Bzl.), F. 215° unter Rotfärbung, l. in Bzl., A. und Ä. Reduziert k., alkoh. $AgNO_3$-Lsg. und wird auch in alkoh. Lsg. an der Luft, sowie in h. Bzl.-Lsg. durch Amylnitrit oxydiert (Tetrazin). — *Di-p-chlorbenzhydrazidomethyläther*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$. B. aus dem Hydrazidchlorid durch Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. F. 162°, l. in A. — *Di-o-nitrophenylfurodiazol*, $C_{14}H_6O_5N_4$ (Formel VIII.). B.

VII. $BrC_6H_4C<\begin{matrix}N\text{———}N\\N(C_6H_5)NH\end{matrix}>CC_6H_4Br$ VIII. $NO_2C_6H_4C<\begin{matrix}N\cdot N\\O\end{matrix}>CC_6H_4NO_2$

bei der Einw. von PCl_5 auf Di-o-nitrobenzoylhydrazin nach Behandeln mit Ä., Eis und W. Weifse Nädelchen, F. 195°, wl. in h. A., etwas l. in Ä. — *Phenyldi-m-nitrophenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{13}N_5O_4$ (Formel IX.). B. Das Rk.-Prod. von PCl_5 und Di-m-nitrobenzoylhydrazin wurde mit Anilin in der Wärme behandelt. Feine, leicht verfilzende Nädelchen (aus A.), F. 215°, l. in A., unl. in W., wl. in Ä. — Bei Einw. von PCl_5 auf Benzhydrazid entstand neben Diphenylpyrrodiazol ein *Körper*, $C_{21}H_{19}O_3N_6P = P(:NNHCO\cdot C_6H_5)_2NHNHCOC_6H_5$, aus A. Kristalle, F. etwa 220°. (J. f. pr. Chem. [2] **74.** 1—12. 11/7. Heidelberg. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

IX. $NO_2C_6H_4Cl<\begin{matrix}N-N\\NC_6H_5\end{matrix}>CC_6H_4NO_2$

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XXII. Abhandlung. Über Dihydrazidchloride substituierter Benzoesäuren und der α-Naphtoesäure.* Bearbeitet von **Adolf Bambach.** (Vgl. vorst. Ref.) *Dimethoxybenzhydrazidchlorid* $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$. B. beim vorsichtigen Erhitzen von 30 g trockenem Dimethoxybenzoylhydrazin mit 75 g fein zerriebenem PCl_5 in einem mit $CaCl_2$-Rohr versehenen Kolben im Ölbade auf etwa 135°, wobei als Hauptprod. stets *Dimethoxyphenylfurodiazol* (s. u.) erhalten wurde. In anderen Fällen entstanden chlorhaltige Verbb. a) ein aus A. in grünen glänzenden Nädelchen kristallisierender *Körper*, F. 185° und b) eine weifse *Verb.*, F. etwa 210°. Das Dimethoxyhydrazidchlorid, F. 130—150°, aus Ä. und Alkohol. Nädelchen oder Blättchen, unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen Nd. von AgCl. Das zu seiner Darst. benutzte *Dimethoxybenzoylhydrazin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, farblose Kristalle (aus A.), F. 224°, wl. in A., kaum l. in Ä., und in W. wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN aus Anissäurechlorid (2 Mol.) mit Hydrazinsulfat (1 Mol.) bei Ggw. verd. KOH (4 Mol.) gewonnen. Daneben entsteht *Methoxybenzoylhydrazin*, dessen *Benzalverb.* $C_{15}H_{14}O_2N_2$, aus A. in weifsen Nadeln F. 198°, ll. in A., wl. in Ä., kaum l. in Lg., unl. in W., kristallisiert u. sich beim Kochen mit verd. SS. unter Benzaldehydabspaltung zers. — *Dimethoxyphenylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$. B. aufser in der oben angegebenen Weise beim Erhitzen von a) Dimethoxybenzoylhydrazin mit Thionylchlorid am Rückflufskühler oder b) von sekundärem Hydrazid der Anissäure auf 260°. Glänzende, weifse Nadeln (aus A.) F. 164°. Ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., liefert bereits mit k. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. die *Doppelverbindung* $C_{16}H_{14}O_3N_2AgNO_3$, aus h. A. weifse, am Licht sich violett färbende M., F. 233°. — *Dimethoxyphenylpyrrodiazol*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$. B. beim 6-stdgn. Erhitzen von 3,5 g Di-

hydrazidchlorid mit 10 ccm k. mit NH_3 gesättigtem A. im Bombenrohr auf 150° (Ausbeute 1,5 g Rohprod.). Weifse Blättchen oder rhombische Kristalle (aus A.), F. bei langsamem Erhitzen 180—182°. Beim Eintauchen einer Probe in ein auf 150° erwärmtes H_2SO_4-Bad tritt bereits Verflüssigung ein; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in W., ll. in NH_3 u. Alkalien sowie w. konz. Na_2CO_3-Lsg.; durch SS. wieder ausfällbar. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen weifsen Nd. — *N-Phenyldimethoxyphenylpyrrodiazol*, $C_{22}H_{19}O_2N_5 + C_2H_5OH$. B. bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5 g Dimethoxybenzhydrazid mit 10 g Anilin auf 180° (Ausbeute 4 g). Weifse, glänzende Fäden, ihren Kristallalkohol bereits im Exsikkator zum Teil verlierend, F. bei langsamem Erhitzen 250°, ll. in h., weniger in k. A., wl. in Ä., unl. in W. u. Alkalien, etwas l. in SS. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. erst nach einiger Zeit einen Nd. — *Dimethoxybenzhydrazidoäthyläther*, $C_{30}H_{24}O_4N_2$. B. bei 2-stdg. Erhitzen von 2 g Dimethoxybenzhydrazidchlorid in äth. Lsg. mit 1,5 g Natriumäthylat. Weifse Nädelchen (0,6 g aus A.), F. 116—117°, sll. in Ä. und h. A., ll. in h. Bzl., unl. in W., l. in konz. HCl, sd. wss. alkoh. HCl wirkt zers. — *Di-α-naphthhydrazidchlorid*, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$. B. beim vorsichtigen Erhitzen von 30 g trockenem s-Dinaphtoylhydrazin mit 125 g PCl_5 im Ölbade auf 130°. Derbe, bernsteinfarbene Kristalle, F. 104—105°, l. in A. u. Ä. mit grüner Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. AgCl.

α-Naphtoylhydrazid und Derivate. Bearbeitet von **Zinsser** (vgl. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901) *α-Naphtoylhydrazid*, feine Nadeln aus A., F. 166°. *Benzalderivat*, feine verfilzte Nadeln aus A., F. 224°. *o-Oxybenzalderivat*, feine verfilzte Nadeln aus A., F. 235°. *s-Di-α-naphtoylhydrazin.* B. a) aus Naphtoesäureäthylester u. Hydrazinhydrat, b) aus Naphtoylhydrazid durch Jod und c) aus Naphtoylchlorid, Hydrazinsulfat und KOH Pulver, F. 260°, swl. auch in h. A.

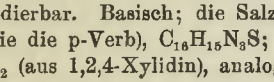
Di-α-naphtylfurodiazol, $C_{22}H_{14}ON_2$. Verbleibt als Rückstand beim Behandeln des Einwirkungsprod. von PCl_5 auf Dinaphtoylhydrazin mit Ä. und Eiswasser. Kristallpulver (aus A. oder Eg.), F. 175°, zwl. in A. u. Ä. unter violetter Fluoreszenz. — *Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid*, $C_{14}H_8O_4N_4Cl_2 = C_6H_4(NO_2)C(Cl):N\cdot N:C(Cl)C_6H_4(NO_2)$. B. beim Erhitzen von 10 g s-Di-p-nitrobenzoylhydrazin, F. 284 bis 285° mit 20 g PCl_5 im Ölbade auf 150°. Gelbe Nadeln, bezw. grofse rhombische Kristalle (aus Xylol oder Aceton), F. 187°, unl. in W., l. in Aceton u. Xylol, wl. in A. u. Ä. — *Di-p-nitrophenylfurodiazol*, $C_{14}H_8O_5N_4$. B. beim 2 tägigen Kochen von Hydrazidchlorid in Aceton + A.-Lsg. mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. oder glatter aus Di-p-nitrobenzoylhydrazin durch Thionylchlorid. Glänzende, schwach rosa gefärbte Blättchen (aus Aceton) F. 302°, wl. in den üblichen Solvenzien, ll. in h. Nitrobzl., spurenweise l. in Ä. — *Di-p-nitrophenylpyrrodiazol*, (vgl. PINNER, LIEBIG's Ann. **298**. 52), entsteht in Form des Na-Salzes bei 2-tägigem Erwärmen von Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr auf 200°. — *N-Phenyldi-p-nitrophenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{13}O_4N_5$. B. bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5 g Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit 20 g Anilin auf 180°. Weifse, filzige Fäden (aus Aceton), bezw. kleine derbe Kristalle, F. 270°, zl. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. u. Aceton. Die h. alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. ein gelatinöses Doppelsalz. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 13—24. 11/7. Heidelberg, Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Emil Fromm, *Über ungesättigte Disulfide.* HANTZSCH und WOLVEKAMP (LIEBIGs Ann. **331**. 273; C. **1904**. II. 31) haben angenommen, dafs bei Disulfiden mit 2 direkt verbundenen S-Atomen die Zersetzbarkeit durch Alkalien durch eine cyklische Konstitution bedingt sei. Demgegenüber leitet der Vf. aus zahlreichen Literaturbeispielen folgende Regeln ab: 1. Disulfide werden durch Alkalien oder Amine nicht gespalten: sie enthalten dann keine oder wenigstens keine der Disulfidgruppe benachbarte Doppelbindungen. 2. Die Spaltung erfolgt ohne Ab-

scheidung von S, wenn Doppelbindungen in beständigen Ringen stehen (Phenyldisulfid). 3. Die Spaltung ist von S-Abscheidung begleitet, wenn die Doppelbindungen in offener Kette enthalten sind. (LIEBIGS Ann. **348**. 144—60. 27/7. [26/3.].) FRANZ.

Emil Fromm u. Kurt Schneider, *Über Dithiobiurete.* Die Unterss. der Vff. sind Ergänzungen älterer Arbeiten von TURSINI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 589), FROMM und JUNIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1098; C. **95**. II. 107) und FROMM (LIEBIGS Ann. **275**. 20; C. **93**. I. 1015). Es werden die Dithiobiurete des *o-Toluidins*, *as-m-Xylidins* und des *o-Phenetidins* durch Einwirkung der Persulfocyansäure nach dem alten Verfahren dargestellt, um auch an diesen die Umwandlung in die Aminothiazole, Cyanamide und Keturete mit Hilfe bekannter Reaktionen zu studieren. — *p-Tolyldithiobiuret*, $C_9H_{11}N_3S_2$: Kristallpulver aus A.; F. 173,5° gibt mit Jod *jodwasserstoffsaures p-Tolylthiuret*, $C_9H_9N_3S_2HJ$, gelbe Kristalle, F. 221,5°. Durch Einw. von CH_3J und NH_3 läſst sich p-Tolyldithiobiuret methylieren. Monomethylderivat (s. TURSINI). *ψ-Dithiomethyl-p-tolylbiuret*, $C_{11}H_{15}N_3S_2$, Nadeln, F. 67° (durch die Einw. von 2 Mol. CH_3J u. NH_3). Gibt beim Erhitzen Methylmerkaptan ab und kondensiert sich mit Aceton zum *ψ-Dithiomethyl-p-tolyldimethylketuret*, $C_{14}H_{19}N_3S_2$, Nadeln, F. 164°. — Die Einw. von CH_3J u. NH_3 verläuft also anders als die Einw. von Benzylchlorid und NaOH, welche auch in diesem Fall zu einem Harnstoffcyanid führt:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 + 3NaOH + 3C_7H_7Cl =$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4N : C(SC_7H_7) \cdot NH \cdot CN + 3NaCl + 3H_2O + (C_7H_7)_2S.$$

p-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid, $C_{16}H_{15}N_3S$, Schuppen aus A., F. 181,5°. — *o-Tolyldithiobiuret*, $C_9H_{11}N_3S_2$; Nadeln aus verd. A.; F. 159°; gibt mit Jod *jodwasserstoffsaures o-Tolylthiuret*, $C_9H_9N_3S_2HJ + C_2H_6O$, gelbe Nadeln, F. 153°; enthält Kristallalkohol. Konz. HCl verwandelt in *Aminomethenylamino-o-tolylmerkaptan*, $C_8H_9N_2S$ =  , Nadeln, F. 126,5°. Feucht an der Luft leicht oxydierbar. Basisch; die Salze sind ll. in W. *o-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid* (wie die p-Verb), $C_{16}H_{15}N_3S$; Kristallpulver, F. 165°. — *m-Xyliyldithiobiuret*, $C_{10}H_{13}N_3S_2$ (aus 1,2,4-Xylidin), analog der o-Tolylverb. Gelbliche Kristalle, F. 129°, unl. in W., sll. in A. *m-Xylylthiuret*, HJ-Salz, $C_{10}H_{11}N_3S_2 \cdot HJ$. Gelbe Nadeln, F. 146°. — *o-Phenetyldithiobiuret*, $C_{10}H_{13}ON_3S_2$; gelbliche Nadeln aus A., F. 153°. *o-Phenetylthiuret* bildet sich durch die Einw. von Jod auf das Thiobiuret als HJ-Salz ($C_{10}H_{11}ON_3S_2 \cdot HJ$, gelbe Nadeln aus A., F. 181—182°), durch Einw. von $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. beim Kochen als HCl-Salz, F. 205°. (LIEBIGS Ann. **348**. 161—73. 27/7. [28/3.].) FRANZ.

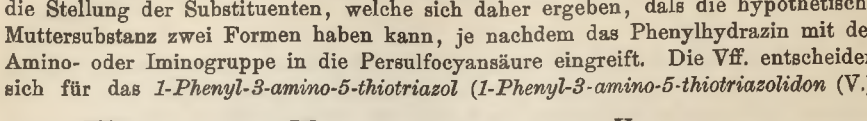
Emil Fromm u. Kurt Schneider, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Disulfide. Synthese von Triazolen.* Die Vff. untersuchen die Einw. von Phenylhydrazin auf Persulfocyansäure. Im Prinzip verläuft die Rk. wie die zwischen Aminen und Persulfocyansäure (vergl. vorstehendes Ref.), nur erleidet das zu erwartende *Phenylaminodithiobiuret*, $C_6H_5N(NH_2)CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, Zers. in zwei Richtungen, indem einmal H_2S, das andere Mal NH_3 abgespalten werden. Es entstehen gleichzeitig 2 Verbb.:

$$\text{I.}\quad C_8H_{10}S_2N_4 - NH_3 = C_8H_7N_3S_2,$$
$$\text{II.}\quad C_8H_{10}S_2N_4 - H_2S = C_8H_8N_4S.$$

I. Die Eigenschaften des Körpers sprechen für die Auffassung desselben als

eines *1-Phenyl-3,5-dithiotriazolidon* (*Phenyldithiourazol*), das auch nach der tautomeren Form 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol reagieren kann (III. u. IV.).

II. Für diesen Körper, welcher ebenfalls ein Triazol ist, bestehen Zweifel über die Stellung der Substituenten, welche sich daher ergeben, dafs die hypothetische Muttersubstanz zwei Formen haben kann, je nachdem das Phenylhydrazin mit der Amino- oder Iminogruppe in die Persulfocyansäure eingreift. Die Vff. entscheiden sich für das *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol* (*1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazolidon* (V.).



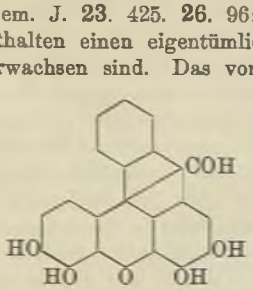
Neben diesen Körpern entsteht noch ein dritter, der als *Anilthiuret* aufgefafst wird. Seine B. kann unter Benutzung der Formel der Persulfocyansäure als Xanthanwasserstoff (HANTZSCH, WOLVEKAMP, LIEBIGs Ann. **331**. 270; C. **1904**. II. 31) erklärt werden: $C_6H_5NH—N\boxed{H_2S:}\overset{S}{\overset{|}{C}}\cdot NH\cdot\overset{S}{\overset{|}{C}}:NH$. Für die Möglichkeit dieser Rk. spricht, dafs as-Methylphenylhydrazin ebenfalls mit Persulfocyansäure unter B. von H_2S reagiert.

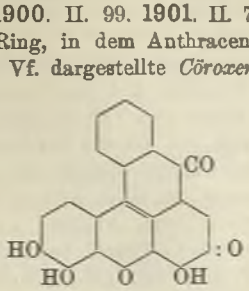
Experimenteller Teil. Gleiche Gewichtsmengen Persulfocyansäure und Phenylhydrazin bleiben unter Umschwenken zusammen stehen, bis die Rk. unter Gasentwicklung plötzlich eintritt. Dann wird in h. W. gelöst u. mit Dampf destilliert, bis fast alles gelöst ist. Nach dem Filtrieren und Abkühlen kristallisiert $C_8H_8N_4S$ aus, mit konz. HCl wird $C_8H_7N_3S_2$ gefällt, aus der Mutterlauge wird das Anilthiuret, $C_8H_8N_4S_2$, gewonnen. — *Verbindung* $C_8H_8N_4S$, hellgelbe Nadeln, F. 134,5°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; besitzt saure und basische Eigenschaften; wird durch 1 Atom Jod oxydiert. Mit Benzylchlorid u. NaOH entsteht *1-Phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{15}H_{14}N_4S$, Kristallmasse, F. 116,5°; sehr beständig gegen konz. HCl und gegen Oxydationsmittel, l. in SS., nicht in Alkalien; mit HNO_2 N-Entw.; reagiert nicht mit H_2S; gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, *Diacetyl-1-phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol*, $C_{19}H_{18}O_2N_4S$. — *Verbindung* $C_8H_7N_3S_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 193°, ll. in h. W. Lsg. reagiert stark sauer u. gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen (Ag, Pt, Hg″, Pb, Sn, Zn); gegen HCl sehr beständig u. gibt beim Erhitzen mit Plumbit kein H_2S ab; läfst sich oxydieren u. benzylieren. — *1-Phenyl-3,5-dithiobenzyltriazol*, $C_{22}H_{19}N_3S_2$, Nadeln; F. 69,5°; unl. in W.; neutral; sehr beständig gegen SS. und Basen. — *Verbindung* $C_{16}H_{10}N_6S_4$ = Oxydationsprod. von $C_8H_7N_3S_2$ durch Einw. von je 2 J. F. 181°. Mol.-Gew. in Naphtalin 420 (ber. 416). — *Anilthiuret*, $C_8H_8N_4S_2$, gelbes Kristallpulver, F. 224—227°. Bildet kein HCl-Salz (abweichendes Verhalten), spaltet beim Kochen mit Plumbit H_2S ab, reduziert nicht; bildet kein Keturet (s. vorstehendes Ref.). Durch die Einw. von Benzylchlorid und NaOH entsteht nicht, wie zu erwarten, ein Harnstoffcyanid, sondern dieses kondensiert sich zu einem Körper, $C_{15}H_{14}N_4S$ (F. 116,5°), welcher isomer dem Benzylderivat des 1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol und diesem so ähnlich ist, dafs er als *1-Phenyl-5-amino-3-thiobenzyltriazol* angesehen werden mufs. Es ist indessen noch nicht mit Sicherheit bestimmt, wie sich die Formeln auf die beiden Isomeren verteilen:

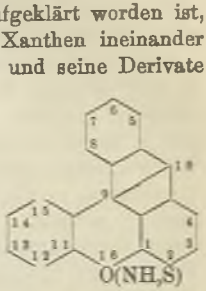
Das Triazol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb., deren Zus. durch die Analyse nicht sicher ermittelt werden konnte. Die Vff. nehmen an, es sei die Monoacetylverb. $C_{17}H_{16}ON_4S$. — Symm. Phenylmethylhydrazin gibt mit

Persulfocyansäure *1-Phenyl-2-methylaminotriazol* unter H_2S-Entw.; Nadeln aus verd. A.; F. 213°. $C_9H_{10}N_4S$. (LIEBIGS Ann. **348**. 174—98. 27/7. [28/3.].) FRANZ.

Herman Decker, *Über Cöroxen, seine Abkömmlinge und Isologen.* Das Cörulin (I.) und das Cörulein (II.), dessen Konstitution von ORNDORFF und BREWER (Amer. Chem. J. **23**. 425. **26**. 96; C. **1900**. II. 99. **1901**. II. 775) aufgeklärt worden ist, enthalten einen eigentümlichen Ring, in dem Anthracen und Xanthen ineinander verwachsen sind. Das von dem Vf. dargestellte *Cöroxen* (III.) und seine Derivate

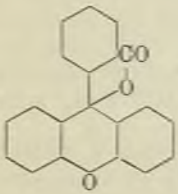
I. 

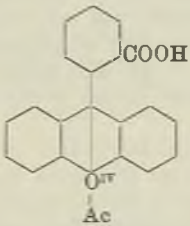
II. 

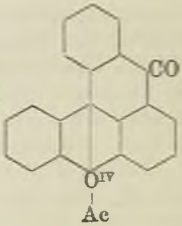
III. 

weisen den gleichen Ringkomplex auf und sind als die Muttersubstanz des Farbstoffes anzusehen.

Synthese der Cöroxoniumsalze aus Fluoran. (Mit **Enos Ferrario**.) Die Salze des farblosen Fluorans (IV.), bezw. seine Lsgg. in starken SS. sind gelb gefärbt und besitzen eine grüne Fluoreszenz; die Salze des Fluorans (V.) und Dimethylfluorans entsprechen nach Unters. des Vfs. in ihrem Aussehen und Verhalten den orangefarbenen Phenylxanthyliumsalzen von BÜNZLY u. DECKER. Die Fluoransalze (V.) können sich a priori zu *Cöroxoniumsalzen* (VI.) kondensieren, da sie eine

IV. 

V. 

VI. 

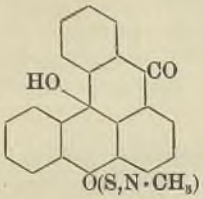
freie CO_2H-Gruppe in einer Stellung enthalten, die die B. eines neuen Sechsringes ermöglicht. — Beim Erwärmen einer Lsg. von Dimethylfluoran in konz. H_2SO_4 auf 150—160° geht die orangerote Farbe der Fluoransalze unter gleichzeitigem Verschwinden der Fluoreszenz in eine kirschrote Färbung über; das Verhalten der Lsg. deutet auf das Vorhandensein eines neuen, bedeutend basischeren Oxoniumsalzes. — In gleicher Weise verhält sich das Fluoran, jedoch entstehen neben den neuen Salzen erhebliche Mengen Sulfonsäuren. Die B. der letzteren wird durch Verwendung von rauchender H_2SO_4 bei niederer Temperatur vermieden. — Man gibt zu einer Lsg. von 5 g Fluoran in 5 Tln. konz. H_2SO_4 5 Tle. einer 60% Anhydrid enthaltenden H_2SO_4, hält die Temperatur auf höchstens 40°, verdünnt mit H_2SO_4 u. gießt die Lsg. auf so viel Eis, daß sie einer 15—25%ig. H_2SO_4 entspricht. Die dunkelrote Lsg. enthält das *Cöroxiumsulfat* und wird zur Darst. der weiteren Derivate verwendet. — Gießt man die Sulfatlsg. in eisgekühltes NH_3, so fällt das *Cöroxonol* (VII.) aus; stark lichtbrechende, violett schimmernde Kristalle, schm. bei raschem Erhitzen bei 179—180° unter Schwarzfärbung; färbt sich bei langsamem Erwärmen leicht violett, wird bei 140° dunkel und bei 160° fast schwarz. Es ist in Bzl., Ä., Chlf., Essigsäure und Aceton l., in Lg. und PAe. wl. Beim Erwärmen in Lösungsmitteln färbt es sich leicht violett. Am Licht und an der Luft wird es

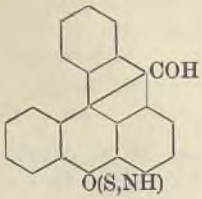
allmählich dunkel. Es läfst sich in alkoh. Lsg. zu Cöroxenol reduzieren, aus dem es durch Oxydation (Luftsauerstoff) wieder gewonnen wird. Mit SS. bildet es die Cöroxoniumsalze. In essigsaurer Lsg. ist das Cöroxonol als solches vorhanden, geht aber auf Zugabe von Mineralsäuren oder Wasser, besonders beim Erwärmen in die Oxoniumform über. Beim Erwärmen mit Alkoholen bildet es Äther. — *Äthyläther* $C_{20}H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$. Violettschimmernde Kristalle aus absol. A., F. 145—146°; gibt mit SS. Cöroxoniumsalze.

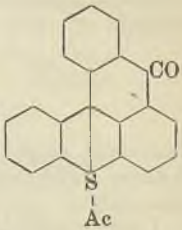
Die dunkelroten *Cöroxoniumsalze* (VI.) sind infolge ihrer geringeren Löslichkeit in säurehaltigem W. im Vergleich mit den Phenylxanthoniumsalzen gegen W. beständiger als diese. Sie können zum Teil aus Essigsäure umkristallisiert werden. — Der F. der Salze variiert sehr mit der Art des Erhitzens. — Bei längerem Erwärmen mit SS. bildet sich in wechselnden Mengen ein in SS. unl., schwarzes Kondensationsprod. — Zur Isolierung der Salze ist das in k. HCl fast unl. $FeCl_3$-Salz besonders geeignet. — Durch W. oder Alkalien werden die Salze in das Cöroxonol, durch Reduktionsmittel in das Cöroxenol übergeführt. — $C_{20}H_{11}O_2Cl$. Nadeln aus HCl-haltiger Essigsäure, F. 185°. — $C_{20}H_{21}O_2Cl \cdot FeCl_3$. Kristalle aus HCl-haltiger Essigsäure, F. 233°. — $C_{20}H_{11}O_2Cl \cdot HgCl_2$. Braunviolette Kristalle, die u. Mk. orange erscheinen, schm. bei 228° nach vorausgehender Zers. — $(C_{20}H_{11}O_2Cl)_2PtCl_4$. Rötlicher Nd., wl. in W., leichter in A. und Eg., zers. sich bei 315°. — $C_{20}H_{11}O_2Br$. Nädelchen aus Essigsäure, schm. bei ca. 115°. — $C_{20}H_{11}O_2Br_3$. Ziegelrote Kristalle aus Br-haltiger Essigsäure; verlieren im Exsikkator Brom. — $C_{20}H_{11}O_2J$. Kaffeebraune, violettschimmernde Kristalle, F. 216°; bildet beim Lösen in Eg. Cöroxenol und Polyjodide. — *Pikrat.* Rotes Kristallpulver; zerfällt beim Lösen in A. in seine Komponenten. — *Chromat.* Dunkelroter, swl. Nd., verpufft beim Erwärmen; zers. sich an der Luft. — *Sulfat* und *Nitrat.* Kristallinische Ndd. — Nach dem für das Fluoran angegebene Verf. entsteht aus dem Dimethylfluoran das dunkelrote *3,13-Dimethylcöroxoniumsulfat* neben einer alkalilöslichen roten Sulfonsäure und einer farblosen alkalilöslichen Verb. — Aus dem Sulfat wird die bei 152° schm. *Carbinolbase* gewonnen, und das Chlorid in das *$FeCl_3$-Salz*, $C_{22}H_{15}O_2Cl \cdot FeCl_3$ verwandelt. Letzteres schm. bei 160°.

Über Cöroxen und seine Derivate. (Mit **Enos Ferrario** u. **Matei Sassu.**) Das *Cöroxenol* (VIII.) wird durch Reduktion des Cöroxonols in alkoh.-alkal. Lsg. oder aus den Cöroxoniumsalzen (Chlorid) durch Reduktion in saurer Lsg. mit Zn, $SnCl_2$ oder HJ, sowie in essigsaurer Lsg. mit Zinkstaub erhalten. Gelbgrüne Täfelchen aus Essigsäure, F. 136°. Die rot gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. Es löst sich in warmer NaOH mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz. Es wird, auch in Lsgg., an der Luft und durch Oxydationsmittel [As_2O_5, Cr_2O_3, $K_3Fe(CN)_6$] leicht zu Cöroxoniumsalzen oxydiert. — Das *Acetylcöroxenol*, $C_{20}H_{11}O_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht bei der Reduktion der Cöroxoniumsalze in Ggw. von Acetanhydrid. Zusammengewachsene, gelbe Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 212°, l. in organischen Solvenzien mit gelber Fluoreszenz; unl. in Alkalien; oxydiert sich nicht an der Luft; wird beim Kochen mit alkoh. NaOH zu Cöroxenol verseift. — Neben Cöroxonol bildet sich das Cöroxenol beim Erwärmen von Phenylxanthencarbonsäure (Hydrofluoransäure) mit konz. H_2SO_4 auf 100°. — Bei 1-stdg. Kochen des Cöroxenols oder der Cöroxoniumsalze mit HJ (D. 1,6) und P, sowie bei der Zinkstaubdest. des Cöroxenols entsteht das *Cöroxen* (III.). Tiefgelbe Blättchen aus sd. Eg., F. 153°; unl. in W., wl. in sd. A. und Methylalkohol, ll. in Chlf., Bzl. und Lg.; unl. in NaOH. Die Lsgg. fluoreszieren gelbgrün. Es ist an der Luft u. gegen schwache Oxydationsmittel beständig. Die rot gefärbte und gelb fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen oberhalb 50° violett gefärbt durch W. wird sie unter Abscheidung des Cöroxens entfärbt. In essigsaurer und mineralsaurer Lsg. läfst sich das Cöroxen zu Cöroxoniumsalzen oxydieren (CrO_3 + Eg;

$PbO_2 + H_2SO_4$). — Aus Phenylmagnesiumbromid u. Cöroxonoläthyläther entsteht das *10-Phenylcöroxen*, $C_{20}H_{10}O \cdot C_6H_5$; orangerote Kristalle aus Eg. oder A.; F. 188°; sublimiert bei höherem Erhitzen unter Entw. eines fluoreszierenden Dampfes; ll. in KW-stoffen; ist mit Wasserdampf etwas flüchtig; wird aus der orangefarbenen Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unter Entfärbung der Lsg. gefällt. Von schwachen Oxydationsmitteln wird es nicht angegriffen. Die mit H_2SO_4 versetzte Eg.-Lösung wird durch CrO_3 oder PbO_2 unter Verschwinden der Fluoreszenz ziegelrot gefärbt, aus der erhaltenen Lsg. wird durch W. ein farbloser Körper gefällt.

VII. 

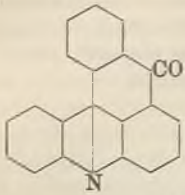
VIII. 

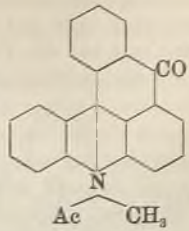
IX. 

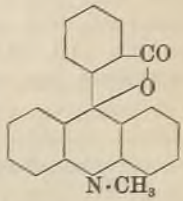
Synthese der Cöroxoniumsalze aus 1-Oxyanthrachinon. (Mit **Eduard Laube**. Kurzes Ref. nach LAUBE S. 439.) Der nach dem DRP. 158531 (C. **1905**. I. 1517) aus 1-Nitroanthrachinon oder 1-Anthrachinonsulfosäure dargestellte *Phenoläther des 1-Oxyanthrachinons*, $C_{14}H_7O_2 \cdot O \cdot C_6H_5$, wird in hellrotgelben, sublimierbaren Kristallen erhalten; F. 145°; sll. in Bzl., Toluol und Lg., wl. in h. A., unl. in W., etwas flüchtig mit Wasserdämpfen; wird aus der dunkelroten Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unverändert gefällt. — Erhitzt man 1 Tl. des Ä. mit 20 Tln. einer 65—70%ig. H_2SO_4 8 Stdn. auf 160—180°, so entsteht neben geringen Mengen Sulfosäure das *Cöroxoniumsulfat*. Die Kondensation kann auch durch die 20-fache Menge $ZnCl_2$ in Eg. unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem HCl bewirkt werden. — *β-Naphtoläther des 1-Oxyanthrachinons*, $C_{24}H_{14}O_3$. Gelbe Kristalle aus Bzl., F. ca. 180°; ll. in Bzl., Ä. und Eg., weniger in A. und Lg. Die olivgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen auf 100° dunkelkarmin. — *β-Benzocöroxoniumsalze. Chlorid.* Ll. Nadeln. — *Nitrat.* Ll. Nadeln. — *Sulfat.* Wl. — *Jodid.* Violettes, unl. Kristallpulver. — *Pt-Salz.* Scharlachrot. — *β-Benzocöroxonol*, $C_{24}H_{14}O_3$. Farbloser, an der Luft veränderlicher Nd., kann aus Bzl. kristallisiert werden; gibt mit SS. farbige Salze. — *Äthyläther*, $C_{26}H_{18}O_5$. Fast farblose, bei 193—194° schm. Kristalle. — *Acetylderivat des β-Benzocöroxenols.* Gelbbraune Kristalle aus A., F. ca. 206°; l. mit Fluoreszenz in den gebräuchlichen Solvenzien außer W.

Über Cörthienderivate. (Mit **August Würsch**.) Thiophenolkalium, das durch 1½-stdg. Erhitzen von 5 g Thiophenol und 4 g KOH auf 150° erhalten wird, gibt mit α-anthrachinonsulfosaurem K bei 170° den *Thiophenoläther des Erythrooxyanthrachinons*, $C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 185°; ll. in A. und Bzl.; sublimierbar; die dunkelgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. Der Ä. wird durch NaOH und NH_3 leicht verändert; beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien gibt er Erythrooxyanthrachinon. — Bei 30 stdg. Erhitzen des Ä. mit 70%ig. H_2SO_4 auf 170° oder in kürzerer Zeit auf 180° entsteht eine Lsg. des *Cörthioniumsulfats* (IX.). Aus dieser wird durch W. das wl., schwarzviolette Salz gefällt oder durch Kochen mit 15%ig. HCl und Fällen der Chloridlsg. mit $FeCl_3$ das *$FeCl_3$-Salz* erhalten. — $C_{20}H_{11}OClS \cdot FeCl_3$. Violettschwarze Kristalle, schm. bei ca. 227° unter Zers.; läßt sich teilweise unverändert aus Essigsäure + wenig HCl umkristallisieren; wird durch W. in $FeCl_3$ und *Cörthionol* zers. — Letztere Verb. (VII.) entsteht beim Verdünnen der obigen Chloridlsg. mit W. oder beim

Neutralisieren derselben mit Alkalien; wenig gefärbte Prismen aus Bzl., schm. bei 220° unter Zers. nach vorangehender Dunkelfärbung; in verd. SS. mit violetter Farbe l. — Das durch Reduktion der Cörthioniumsalze oder der Carbinolbase dargestellte *Cörthienol* (VIII.) ist ein hellgelber Körper, der in Ä., A. etc. eine grüne

X. 

XI. 

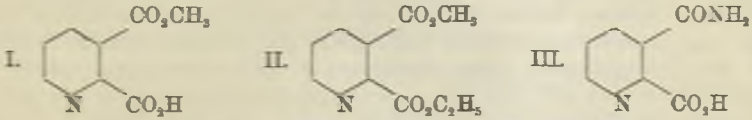
XII. 

Fluoreszenz zeigt. Seine Lsg. in w. Alkalien ist dunkelviolett gefärbt. Durch schwache Oxydationsmittel wird er in die Carbinolbase, bezw. ihre Salze zurückverwandelt.

Über Cöramidenderivate. (Mit **Carl Schenk, Enos Ferrario** und **Matei Sassu**.) Von DANNEMANN und GATTERMANN (Ztschr. f. Farbenindustrie **1.** 325) wurde aus Akridylbenzoesäure und Phosphorsäure das *Cöramidonin* (X.) erhalten. Zweckmäßig wird die S. zur Kondensation zunächst 12 Stdn. mit 65%ig. H_2SO_4 auf 165° und dann weitere 8 Stdn. auf 180° unter gleichzeitiger Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration auf 70% erwärmt oder in konz. H_2SO_4-Lsg. bei höchstens 10° mit einer H_2SO_4 von 30% Anhydridgehalt behandelt. Goldgelbe Blättchen aus Methylalkohol, gelbgrüne, metallglänzende Nadeln aus Bzl., F. 206°; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe, in Eg. gelb, in Pyridin goldgelb. — *Tertiäre Salze des Cöramidoniums.* $(C_{20}H_{12}ONCl)_2PtCl_4$. Glänzender, roter Nd., F. 260°; wl. in W., ll. in A. und Eg. — *Pikrat,* $C_{26}H_{14}O_8N_4$. Rote Kristalle, F. 241°. — *Quaternäre Cöramidoniumsalze* (XI.). Das *methylschwefelsaure Salz*, das aus Dimethylsulfat und Cöramidonin in Bzl. bei 100°, bezw. 120° erhalten wird, bildet samtrote Blättchen. Seine wss. Lsg. färbt Seide gelbrot, tannierte Baumwolle seifenecht braunrot. — *Pikrat,* $C_{27}H_{16}O_8N_4$. Rote Kristalle, F. 208°. — *Jodmethylat,* $C_{21}H_{14}ONJ$. Braunrote Nadeln, schm. bei 218° unter B. von CH_3J; l. in sd. W. — *Nitrat.* Braunrote Kristalle, F. 188—189°; ll. in W. — Aus den quaternären Salzen entsteht durch NaOH das *N-Methylcöramidonol* (VII.), gelbe Kristalle aus A., unl. in W., ll. in Bzl., PAe., Lg., Chlf., Toluol. — *Äthyläther.* Täfelchen aus absol. A., F. 152°. — *Methyläther.* Braune, metallglänzende Blättchen, F. 155°. — Nach dem oben für das Fluoran angegebenen Verf. werden aus dem von DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 1002; C. **1904.** I. 1275) beschriebenen Lakton der Oxydihydromethylphenylakridincarbonsäure (XII.) durch rauchende H_2SO_4 das *N-Methylcöramidoniumsulfat* und aus diesem die eben beschriebene Carbinolbase und ihre Salze erhalten. — Durch Reduktion des Cöramidonins in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit verschiedenen Reduktionsmitteln entsteht das *Cöramidenol* (VIII.); löst sich in Ä. und Bzl. mit dunkelroter Farbe und rotgelber Fluoreszenz; ist in verd. SS. unl. Die Lsg. in w. Alkalien ist dunkelrot gefärbt. Es wird an der Luft sehr leicht oxydiert. — Seine beständigere *Acetylverb.*, $C_{20}H_{12}ON \cdot CO \cdot CH_3$, erhält man bei der Reduktion des Cöramidonins mit Zinkstaub in Ggw. von Acetanhydrid; dunkelrote Kristalle, F. 254°; löst sich mit gelber Fluoreszenz, unl. in Alkalien; geht beim Kochen mit diesen wieder in Cöramidonin über. (LIEBIGS Ann. **348.** 210—50. 27/7. [29/3.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

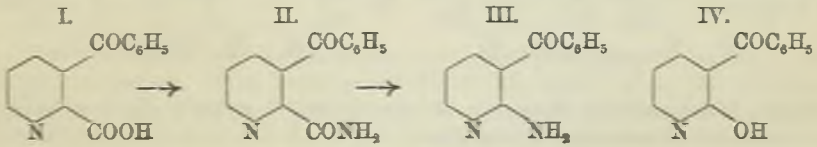
Alfred Kirpal, *Über Chinolinsäureester.* Neben dem Chinolinsäure-α-methyl-

ester, der sich bei Einw. von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid als Hauptprod. bildet (Monatshefte f. Chemie **20**. 766; **21**. 957; C. **99**. II. 878; **1901** I. 329), läfst sich auch der β-Methylester (I.) in geringen Mengen erhalten, er läfst sich über das Säurechlorid in den Chinolinsäure-α-äthyl-β-methylester (II.) umwandeln und auch Rkk. der Estersäure mit Metallsalzen sprechen dafür, dafs sich dieses freie Carboxyl in α-Stellung befindet. Zwischen den Salzen der Pikolinsäure und der Chinolin-β-methylestersäure einerseits u. den Rkk. der Nikotinsäure u. jenen der Chinolin-α-methylestersäure andererseits ist ein Parallelismus zu erkennen (Tabelle s. Original). — Die nunmehr abgeschlossene Reihe der sauren Ester der Chinolinsäure u. Cinchomeronsäure bildet ein Beispiel zur Prüfung der von WEGSCHEIDER für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln.



Experimenteller Teil. *Chinolinsäure-α-methylester;* tafelige, trikline Kristalle (nach GAREISS); wl. in konz. NH_3. — NH_4-Salz: wl. — *Chinolinsäure-β-methylester* (I.); rhombische Kriställchen (nach GAREISS), F. 106° (aus BzL), spaltet bei 120° CO_2 ab unter B. von Nikotinsäuremethylester; l. in allen üblichen Solvenzien, ll. in W.; durch W. schwer verseifbar, ll. in konz. NH_3, gibt mit Eisensulfat rotgelbe Färbung. — Cu-Salz: aus der h. Lsg. und überschüssigem Kupferacetat: violettblaue Prismen; gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid das *Chlorid des Chinolinsäure-β-methylesters;* farblose Kristallmasse; dieses löst sich in A. zu *Chinolinsäure-α-äthyl-β-methylester* (II.); Öl; Pt-Salz: strohgelbe Nadeln, F. 174°. — *Chinolin-β-aminsäure* (III.): das NH_4-Salz entsteht aus Chinolinsäure-α-methylester und konz. NH_3: man leitet in die vom überschüssigen NH_3 befreite Lsg. SO_2 ein; farblose Prismen, F. 160° unter NH_3-Abspaltung und B. von *Chinolinsäureimid*, $C_7H_5O_2N_2$; Kristalle (aus Eg.); F. 230°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 363—70. 24/6. [15/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

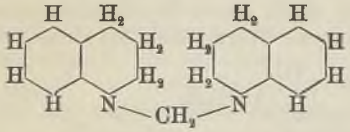
Alfred Kirpal. *Zur Struktur der β-Benzoylpikolinsäure.* Der durch Einw. von *Benzol auf Chinolinsäureanhydrid* bei Ggw. von $AlCl_3$ entstehende Körper ist tatsächlich β-Benzoylpikolinsäure (BERNTHSEN, METTEGANG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1208), obwohl bei Rkk. ähnlicher Art, besonders in der Chinolinsäurereihe, molekulare Umlagerungen beobachtet worden sind. Die erhaltene Säure liefs sich nämlich nach der HOFMANNschen Rk. abbauen zu einem Amin (III.), welches sich bei der Diazotierung und beim Umkochen in α-Oxy-β-phenylpyridylketon (IV.) verwandelte. Dieses wurde an der Identität mit einem aus α-Oxynikotinsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ hergestellten Produkt erkannt. Warum sich bei Chinolinsäure-

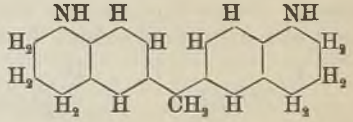


anhydrid Benzol in β-, Methylalkohol u. NH_3 aber in α-Stellung (vgl. Monatshefte f. Chemie **21**. 957; C. **1901**. I. 329), bei Cinchomeronsäureanhydrid aber alle drei Körper an gleicher Stelle anlagern, ist noch zu untersuchen. Die Oxydation des α-Aminophenylpyridylketons (II.), welche auch zum Konstitutionsbeweis herangezogen wurde, ergab nur Benzoesäure und anscheinend einen weitgehenden Zerfall des Pyridinkerns.

Experimenteller Teil. *β-Benzoylpikolinsäure* (I.); gibt mit $FeSO_4$ Rotfärbung; bei Einw. von NH_3 auf den Methylester entsteht nach JEITELES (vgl. auch H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **27**. 31; C. **1906**. I. 1235) das NH_4-Salz der S., nicht das Amid; letzteres, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, entsteht aus dem Säurechlorid und gekühltem NH_3; quadratische Täfelchen (aus W. oder A.), F. 175°, wl. in W., l. in h. A.; wird von kochendem W. nur schwer verseift. — *α-Amino-β-phenylpyridylketon*, $C_{12}H_{10}ON_2$ (III.); man löst 5 g β-Benzoylpikolinsäureamid in wenig NaOH, fügt bis zur Gelbfärbung Bromlauge zu, welche im Liter 6 g Br und 15 g NaOH enthält, verd. auf 10 l und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade; schwach gelbe Nadeln, F. 145° (aus W.). — *α-Oxy-β-phenylpyridylketon*, $C_{12}H_9O_2N$ (IV.); aus 2 g α-Amino-β-benzoylchlorid, gelöst in verd. H_2SO_4 und 1 g $NaNO_2$, gelöst in W.; aus α-Oxynikotinsäurechlorid (s. Einleitung); farblose Nadeln, F. 149°, die wss. Lsg. gibt mit Eisensulfat Rosafärbung. — *α-Oxynikotinsäurechlorid*, $C_6H_4O_2NCl$; aus α-Oxynikotinsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid; gelbe Nädelchen, F. 225° unter Zers., spaltet bei längerem Erhitzen auf 100° HCl ab. — *α-Oxynikotinsäuremethylester;* aus der S., beim Erhitzen mit Methylalkohol u. 1 Tropfen H_2SO_4; aus dem Chlorid u. Methylalkohol; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 153°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 371—78. 24/6. [22/3.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

R. A. Weerman, *Die Wirkung von Formaldehyd auf das Tetrahydrochinolin.* Vf. hat die Fortsetzung einer von **J. C. de Ruyter de Wildt** auf Veranlassung FRANCHIMONTS 1904 begonnenen Arbeit unternommen, in der bei der Rk. von 1 oder 2 Mol. Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Formaldehyd stets eine Verb. $C_{19}H_{22}N_2$, F. 59,5—60,5°, u. eine Verb. derselben Zus., F. 113—114°, erhalten wurde, während der erwartete Tetrahydrochinolinmethylalkohol nicht zu gewinnen war. Bei Wiederholung der Verss. wurden beide Verbb. $C_{19}H_{22}N_2$ wieder erhalten, die letzte aber in sehr geringer Menge und mit höherem F. 120°. Sie bildete Nädelchen und war wl. in Ä. Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, löst sie sich mit roter Farbe und spaltet Formaldehyd ab (Konstitution III.?). Die andere Verb. kristallisierte in grofsen, rhomboidalen Tafeln u. schm. bei 61—62°. Vf. hält sie für *Ditetrahydrochinolinmethan* (Konstitution I.). Das beim Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. entstehende Chlorhydrat dieser Verb., $C_{19}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, ist sehr unbeständig. Erwärmt man aber 1,05 g der bei 61° schm. Kristalle 10 Min. mit 10 ccm HCl (1 ccm HCl, D. 1,2, mit 4 ccm W.) auf dem Wasserbade, so erhält man 0,91 g des Chlorhydrats einer neuen Base, $C_{19}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, das sich bei ca. 210° braun färbt und bei 255° unter vollständiger Zers. schm. Die neue Base selbst, mit Na_2CO_3 daraus abge-

I. 

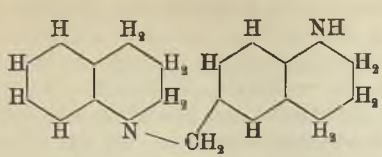
II. 

schieden, bildet gelbliche Nädelchen, F. 130°, u. wird vom Vf. für *Di-6-tetrahydrochinolinmethan* (Konstitution II.) erklärt.

Wenn man 4 g Tetrahydrochinolin unter Schütteln langsam zu 4 g 40%iger Formaldehydlsg. setzte, nach einigen Stunden in Ä. löste, einmal mit W. auswusch, den Ä. vorsichtig verdampfte u. den Rückstand mit konz. HCN-Lsg. schüttelte und bis zum nächsten Tag stehen liefs, das Prod. der Rk. in Ä. löste, mit $CaCl_2$ trocknete u. im Vakuum destillierte, so erhielt man 2 g einer Fraktion Kp_{20}. 155—166°, die, verseift und aus A. umkristallisiert, weifse Nädelchen, F. 153—154°, dasselbe

Tetrahydrochinolinacetamid, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, lieferten, wie es erhalten wurde, wenn man zu 23 ccm einer Lsg. von 53,4 g $NaHSO_3$ in 100 ccm W. 10 ccm Formaldehydlsg. (35 g in 100 ccm) u. dann 15 g Tetrahydrochinolin setzte, bis zur völligen Lsg. auf dem Wasserbad erwärmte, das auskristallisierende Salz der Sulfosäure w. mit 9,1 g KCN in 15 ccm W. versetzte u. die aus dem sich abscheidenden gelben Öl gewonnene, farblose Fraktion, Kp_{27}. 193—195°, nach der Analyse noch nicht völlig reines *Tetrahydrochinolinacetonitril*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN$, mit alkoh. NaOH verseifte. Demnach war oben die B. des Tetrahydrochinolinacetamids über den gesuchten *Tetrahydrochinolinmethylalkohol* verlaufen:

III.



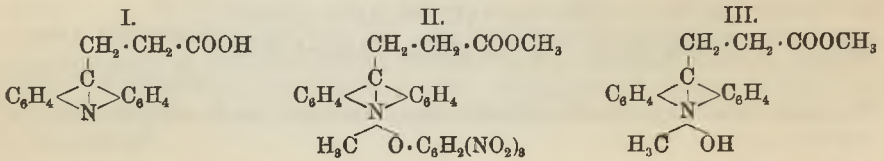
$$C_9H_{10}NH + H_2CO \longrightarrow C_9H_{10}NC_2H_2OH + HCN \rightleftarrows C_9H_{10}NCH_2 \cdot CN$$
$$C_9H_{10}NH + HOCH_2 \cdot SO_3Na \longrightarrow C_9H_{10}NCH_2 \cdot SO_3Na + KCN \rightleftarrows C_9H_{10}NCH_2 \cdot CONH_2.$$

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 260—70. [Jan.] Leiden. Lab. de chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

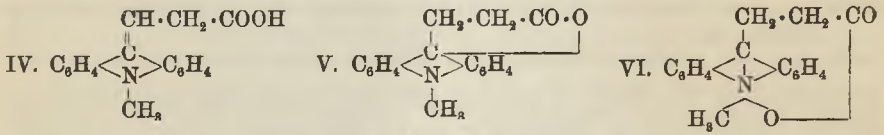
Albert Ernest Dunstan und **James Arthur Stubbs**, *Derivate des 9-Phenylakridins. III. Mitteilung: Über 9-Bromphenylakridin.* Im Anschlufs an die Arbeit von DUNSTAN und OAKLEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 981; C. **1906**. I. 1358) über Chlor- und Bromderivate des *ms*-Phenylakridins haben Vff. behufs eventueller Aufklärung der Konstitution dieser Verbb. zunächst das *9-p-Bromphenylakridin*, $C_6H_4 \langle C(C_6H_4 \cdot Br) \underset{N}{} \rangle C_6H_4$, synthetisiert. Sie erhitzten 10 g *p-Brombenzoesäure* mit 8 g *Diphenylamin* u. 16 g $ZnCl_2$ 10 Stdn. auf 220—230°, extrahierten die grün fluoreszierende Schmelze mit A., filtrierten in starkes NH_3 hinein, entzogen dem gelbbraunen Nd. den Rest des Diphenylamins mittels k. A. und l. den Rückstand aus Toluol um. Grüngelbe, prismatische Kristalle; F. 234°; ll. in aromatischen KW-stoffen und Essigsäure, schwerer in Alkoholen; von diesen Lsgg. fluoresziert die essigsaure am stärksten. — Chlorhydrat. Grünliche Blättchen; F. 267°; wl. in W. — Das leuchtend gelbe Pt-Salz, $(C_{19}H_{12}NBr)_2H_2PtCl_6$, wird bei 270° noch nicht fl. — Nitrat. Olivgrüne, in W. wl. Blättchen; F. 172°. — Das bräunlichgelbe Chromat, $(C_{19}H_{12}NBr)_2H_2CrO_4$, ist bei 250° noch nicht geschm. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{12}NBr \cdot CH_3J$, durch 3-stdg. Erhitzen der Base mit $CH_3J + CH_3 \cdot OH$ auf 130° erhalten, dunkelrote Kriställchen; schm. unter Zers. bei ca. 240°; zl.; die Lsgg. fluoreszieren nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2402—4. 21/7. [30/3.] London. East Ham Techn. College.) STELZNER.

Carl Schenk, *Über die Umlagerung der quartären Ammoniumhydroxyde der Akridylpropionsäure.* Nach DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1002; C. **1904**. I. 1275) entsteht bei der Einw. von Alkalien auf das Jodmethylat der 9-Akridyl-o-benzoesäure oder ihrer Ester das Akridanolbenzoesäurelakton, während andererseits die Jodmethylate des 9-Benzylakridins u. ähnlicher Cyklamine hierbei gelbe, ungesättigte Basen (z. B. Benzylidenakridon) liefern. — Auf Veranlassung von H. DECKER hat Vf. nunmehr das Verhalten der *β-Akridyl-9-propionsäure* (I.) gegen Alkalien untersucht, die a priori sowohl ein Lakton, wie auch eine ungesättigte S. liefern konnte. — Die Säure I. entsteht nach VOLPI (Gaz. chim. ital. **22**. 552) aus Bernsteinsäureanhydrid + Diphenylamin; sie schm. bei 310° unter

Bräunung, aber ohne CO_2-Entw. Letztere tritt nach Zusatz von $ZnCl_2$ jedoch schon bei 250° ein, und es entsteht (in kleiner Menge) *9-Äthylakridin*, $C_{13}H_8(C_2H_5)N$. — *Methylester*, $C_{13}H_8N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3)$. Kristalle; F. 95°; läfst sich durch 2-stdg. Kochen mit NaOH verseifen. — Jodhydrat, $C_{17}H_{18}O_2NJ$. Orange Nadeln; F. 205° unter Gasentw.; ll. in h. A., wl. in h. W. — Pikrat, $C_{23}H_{18}O_9N_4$. Gelbe Tafeln aus A.; F. 222°. — Erhitzt man den Methylester mit Dimethylsulfat 2 Stdn. auf 120°, löst die Schmelze in W. und fällt unveränderten Ester mit $NaHCO_3$ aus, so enthält das Filtrat ein *quartäres Salz des N-methylierten Esters*, aus welchem man mit Trinitrophenol das *Pikrat* II. gewinnt; Kristalle aus A.; F. 210°; wird im Gegensatz zu dem oben erwähnten tertiären Salz von W., A. oder $NaHCO_3$ nicht zers. — *Akridylpropionsäureäthylester*, $C_{18}H_{17}O_2N$. Nadeln aus A. + W.; F. 83°; sll. in A. — Pikrat, $C_{24}H_{20}O_9N_4$. Kristalle aus A.; F. 192°. — Setzt man aus einem quartären Salz vom Typus II. das Hydroxyd III. in Freiheit, so bewirkt ein Überschufs



an NaOH schon in der Kälte Verseifung und Umlagerung, und es fällt das in Ä., Bzl. und A. ll. *Lakton* (V.) aus; da der Nd. jedoch anfangs ölig ist, so entsteht intermediär vielleicht die *ungesättigte S.* IV., die sich dann zu V. isomerisiert. Letzteres Lakton ist viel unbeständiger als das früher beschriebene, analoge Derivat



der Akridylbenzoesäure; schon in schwach alkal. Lsg. wandelt es sich unter Auftreten einer gelben Farbe und starker Fluoreszenz in das *Betain* VI. um, und beim Lösen in warmer, verdünnter HCl geht es in *β-Akridyl-9-propionsäurechlormethylat*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)\\ N(CH_3)(Cl)\end{matrix}>C_6H_4$, über. Braungelbe Rosetten; F. 260° unter Zers.

Verschmilzt man nach BERNTHSEN 2 Mol. Diphenylamin mit 1 Mol. Bernsteinsäure, so finden sich im Prod., neben Akridylpropionsäure, reichliche Mengen einer Base, die vielleicht *symm. Di-ms-akridyläthan*, $C_{13}H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{13}H_8N$, ist. Gelbe Kristalle; F. ca. 92°; bildet rotviolette Salze; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz. Das Pikrat schm. bei 113—114°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2424—27. 21/7. [27/6.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

Karl Kaas, *Über den Phosphorgehalt von Hühnereiweifs.* Im kristallisierten Hühnereiweifs (*Ovalbumin*), das aus frischen Eiern nach dem von HOPKINS und PINKUS (Journ. of Physiology **23**. 130; C. **98**. II. 436) abgeänderten HOFMEISTERschen Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **14**. 165) dargestellt worden war, fand Vf. 0,919%, im mit Eg. und Nitrit desamidierten 2,42% P, so dafs beim Desamidieren eine Anreicherung des P-Gehaltes stattgefunden hatte. Das nicht desamidierte zeigte anfänglich 3,06%, bei weiterer Umfällung bei der siebenten Fraktion 1,73% P. Rohes, im Exsikkator getrocknetes Eiereiweifs aus einem ganz frischen Ei, das noch warm vom Dotter getrennt wurde, hatte 0,155%, ein vom gleichen Huhn gelegtes Ei, bei welchem Dotter und Eiweifs nach etwa 1 Monat getrennt

wurden, 0,228%. In einem älteren nach HAMMARSTEN dargestellten reinen Eierweifs wurde kein, in einem zweiten nach HOFMEISTER-HOPKINS-PINKUS dargestellten und durch Dialyse noch von $(NH_4)_2SO_4$ befreiten — der Inhalt des Dialysators wurde im Vakuum bei 40° eingedampft u. getrocknet — 0,352% P. — Der Gehalt des Ovalbumins an P scheint demnach sehr schwankend zu sein; durch längeres Liegen von Roheiweifs dürfte eine Zunahme des P-Gehaltes im Eiklar, wohl infolge Diffusion aus dem Dotter, stattfinden. Die Best. des P geschah durch Schmelzen mit NaOH und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel, Lösen der Schmelze in W., Ansäuern mit HNO_3, Fällen mit Ammoniummolybdat und Überführen des Mo-Niederschlages in Ammoniummagnesiumphosphat.

In einer Fufsnote bemerkt **Zd. H. Skraup**, dafs nunmehr feststeht, dafs kristallinisches Ovalbumin sehr häufig P enthält, dessen Menge wechselt. Vielleicht haben Rasse und Futter der Hühner darauf Einflufs. Wahrscheinlich ist der P konstitutionell darin enthalten u. sein Gehalt wechselt wie die N-haltigen primären Spaltungsstücke auch, z. B. im Kaseïn und den Edestinen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 403—10. 24/6. [5/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Eugen Petry, *Über die Einwirkung des Labfermentes auf Kaseïn.* Wie Unterss. des Vf. zeigen, bleibt die Labwrkg. nicht bei der B. von Parakaseïn und einer Spur einer als Molkeneiweifs bekannten Albumose stehen, sondern ersteres erfährt eine weitere Umwandlung in ein durch Kalk nicht mehr fällbares Kaseïnderivat und unterliegt zu einem sehr bedeutenden Anteile einer weiteren Aufspaltung. Als Prodd. der letzteren liefsen sich sekundäre und primäre Albumosen nachweisen. Die proteolytische Wrk. des Labs als etwas prinzipiell Verschiedenes von der peptischen Spaltung anzusehen, liegt kein Grund vor: es handelt sich auch hier um eine tiefgehende Spaltung des Kaseïnmoleküls. Eine merkliche Abspaltung von Molkeneiweifs fand bereits bei niedriger Temperatur statt. Die Vermutung verschiedener Autoren, dafs die Molkeneiweifsbildung dem SCHÜTZschen Gesetze folge, konnte Vf. bestätigen. Auf die einzelnen Eiweifskörper wirken die Labextrakte in sehr ungleicher Weise ein: gelöstes Serumalbumin, Gelatine und gekochtes Eieralbumin greifen sie gar nicht an, koaguliertes Serumalbumin in äufserst geringem Mafse, Kaseïn hingegen bereits bei neutraler Rk. und niederen Temperaturen. Es mufs also neben dem Pepsin ein anderes proteolytisches Ferment vorhanden sein, das nur auf das Kaseïn allein einzuwirken vermag. Anwesenheit von Kalksalz hemmt die Wirksamkeit dieses Fermentes vollständig. (Bezüglich näheres vergl. Original.) — Um die Beziehungen der Milchgewinnung zur proteolytischen Wirksamkeit des Labfermentes festzustellen, untersuchte Vf. zunächst, ob ein Parallelismus zwischen der Gerinnungszeit und der im Momente der Gerinnung abgespaltenen Menge Molkeneiweifs besteht. Die Verss. zeigen, dafs letztere nicht als für den Zeitpunkt der Gerinnung mafsgebend anzusehen ist. Weiterhin ergibt es sich, dafs die spaltende Komponente des Fermentes gegen Alkalicarbonat entschieden weniger resistent wie die koagulierende ist, was gegen die substantielle Einheitlichkeit beider Fermentwrkgg. spricht. Vf. gelang es auch, durch Digestion einer Lablsg. mit Alkalicarbonat ein Präparat zu erhalten, das bei erhaltener koagulierender Fähigkeit eine spaltende Wrkg. auf Kaseïn nicht mehr auszuüben vermochte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 339—64. Juli. Graz. Mediz. Klinik). RONA.

K. Spiro, *Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges. 3. Mitteilung.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 485; C. **1906**. I. 573.) Bei der Parakaseïnausfällung handelt es sich um eine chemische, erst in der Wärme stattfindende Rk.; sie ist bezüglich der Temperatur auch von der Menge der Ca-Ionen abhängig. Die Verss. des Vfs. zeigen von neuem, dafs auch reinstes *Kaseïn* durch das Labferment

in kürzester Zeit in nachweisbarer Menge gespalten wird. Diese proteolytische Wrkg. kommt dem Labpräparate selbst und nicht dem beigemengten Pepsin zu. Einen Zusammenhang zwischen der verdauenden und der koagulierenden Wrkg. zu behaupten oder zu leugnen, ist noch verfrüht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8.** 365—69. Juli. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Wl. Ssadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe. IV. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen und Säure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38.** 234 bis 240. 23/7. — C. **1906.** I. 475.) v. ZAWIDZKI.

Physiologische Chemie.

Sigmund Fränkel und **Max Hamburg**, *Über Diastase. 1. Mitteilung. Versuche zur Herstellung von Reindiastase und deren Eigenschaften.* Zur Darst. von reiner Diastase werden 5 kg Malzschrot mit 15 l W. von 25° eingemaischt; nach einstündigem Umrühren überläfst man die Maische einer $^1/_2$-stündigen Ruhe, dann koliert man und prefst den Rückstand aus. Man bestimmt in abgemessenen Mengen des wss. Auszuges die diastatische Kraft in Bezug auf Verflüssigung und Verzuckerung und versetzt mit einer (an einer Probe vorher bestimmten Menge) Bleiessig-lsg., filtriert durch Papier, zieht die gesamte Lsg. durch grofse sterile Pukalfilter rasch in sterile Flaschen und läfst nach Impfen mit einer geringen Menge einer Reinkultur von Frohberghefe bei 28° vergären. Sobald die Gärung zu Ende ist, zieht man wieder durch Pukalfilter in einen vorher sterilisierten Vakuumapparat ein, destilliert die Lsg. bei 10 mm Hg und engt auf ca. 500 ein. Bei Sauerwerden der Lsg. neutralisiert man mit sterilisiertem, kohlensaurem Kalk. Nun wird die Lsg. mit einer Mischung von Frohberg- und Logoshefe vergoren, die Lsg. nach dem Filtrieren durch Pukalfilter im Vakuum zum Sirup eingeengt, der durch Einengen im absol. Vakuum über H_2SO_4 in ein Pulver verwandelt wird. Auf diese Weise erhält man eine von gärbarem und reduzierendem Kohlehydrat wie von Eiweifs freie Substanz. — Verss., aus den eiweifs- und kohlehydratfreien Lsgg. die reine Diastase an ein anorganisches Kolloid zu binden, hatten ein negatives Resultat. Auch der elektrische Strom selbst bei sehr hohen Spannungen befähigt die Diastase durch poröse Diaphragmen weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung elektrosmotisch zu wandern. Mit Hilfe des Ultramikroskopes läfst sich ein das Licht reflektierendes System nachweisen, das jedoch so klein ist, dafs es durch das Ultramikroskop nicht mehr aufgelöst werden kann und poröse Tonfilter zu passieren vermag. — Wurde die Diastaselsg. gegen gekochtes Brunnenwasser dialysiert, so konnte eine ziemlich deutliche Trennung der beiden Hauptgruppen der Diastasen, der Stärke verflüssigenden und der Stärke verzuckernden, erzielt werden. In das W. gehen vornehmlich die verzuckernden Diastasen hinein, während die verflüssigenden innerhalb der Dialysiermembran bleiben. Das reine Diastasenpräparat ist chemischen Einflüssen gegenüber (wie W., A., Aceton) ungemein empfindlich. — Das Präparat ist ein lichtgelbes, in W. ll., in A. unl. Pulver, keine Biuret- und Xanthoproteïnrk.; mit alkal. Bleilsg. gekocht, keine Schwarzfärbung; zeigt spurenweise MILLONsche Rk. Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, MOLISCHsche Rk. positiv, schwache Pentosenrk. Näheres siehe Original. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **8.** 389—98. Juli. Wien. Lab. der SPIEGLERschen Stiftung). RONA.

A. W. K. de Jong, *Die Alkaloide der Koka.* Die Verringerung des Alkaloidgehaltes in den Blättern der Kokapflanze mit dem Alter ist durch ihr Gröfserwerden verursacht. Die B. der Alkaloide erfolgt hauptsächlich in dem Blatt am Gipfel.

Beim Absterben des Blattes verringert sich der Alkaloidgehalt langsam, ohne auch im toten Blatt ganz verschwunden zu sein. Mit dem Alter der Pflanze ändert sich der Alkaloidgehalt der Blätter nicht. Mit dem Alter des Blattes bildet sich Cinnamylcocain in Cocain um. (Rev. trav. chim. Pays-Bas **25**. 233—37. Februar. Buitenzorg.) LEIMBACH.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Die chemische Zusammensetzung des Faserstoffs des Zuckerrohrs* Der Gehalt an Faserstoff, der für Cheribonrohr immer nahe um 10% geschwankt hatte, war bei neu eingeführten Zuckerrohrarten höher, durchschnittlich 13%, im Maximum 17%. Vf. hat eine grofse Anzahl Zuckerrohrarten verschiedenster Herkunft untersucht und die Resultate der Unters. in mehreren Tabellen zusammengestellt. Insbesondere wird dabei die Verschiedenheit des Brennwertes der einzelnen Zuckerarten hervorgehoben und nachgewiesen, dafs sie nicht in chemischen Verschiedenheiten der Faser seine Ursache hat, sondern wesentlich in der bald holzigen, bald schwammigen Struktur. Faserstoff von schwarzem Cheribonrohr hatte folgende Zus., und ähnlich war die Zus. der anderen untersuchten Faserstoffe: 55,94% Zellulose, 22,33% Pentosan, 1,98% Asche, 2,0% Eiweifs etc. Die wasserfreie Asche bestand im Mittel aus 80,57% Kieselsäure, 6,87% Eisen- u. Calciumphosphat, 0,86% Ca-Carbonat und 11,70% Kaliumcarbonat und -oxyd. Die Elementaranalyse zeigte wieder für schwarzes Cheribonrohr 6,67% H und 46,33% O an, für andere Rohre nahe denselben Wert. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1906**. Afl. Nr. 7. Mededeelingen van het Proefstation voor Suikerriet in West-Java „Kagok" te Pekalongan Nr. 91. 1—20. Juli. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

Henry G. Smith, *Einige neue chemische Entdeckungen im Gebiet des Eukalyptus.* Vf. bespricht einige neuere Arbeiten über das V. von gelatinierenden u. nicht gelatinierenden Tanninen, auch von kristallisierten Körpern, wie Aromadendrin u. Eudesmin, in den Kinos oder adstringierenden Ausschwitzungen der verschiedenen Eukalyptusarten, über das für einzelne Eukalyptus besonders charakteristische V. von Ca-Oxalat in der Rinde und über die Zus. der Öle und zeigt, ein wie wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der botanisch oft schwer unterscheidbaren Spezies die Chemie liefern kann. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 101—2. 28/7.) LEIMBACH.

H. Micheels und **P. De Heen**, *Bemerkung über die Reizwirkung des Mangans auf die Keimung.* Kolloidale Mn-Lsg. ist in noch etwas stärkerem Mafse als kolloidale Zinnlsg. ein Reizmittel für die pflanzliche Ernährung und spielt den in den Keimen aufgespeicherten Reservestoffen gegenüber die Rolle einer Diastase, eines Ferments. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 288—89. 8/5.* Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

H. Micheels und **P. De Heen**, *Bemerkung über die Wirkung des Ozons auf keimende Körner.* In zwei Verss. zeigt sich deutlich die schädliche Wrkg. weniger auf die Zahl der Keimungen, als auf das Gewicht, deutlich auch auf die Länge des ersten Blattes, vor allem aber auf die Länge der Wurzeln, die in einem Vers. ca. $^1/_{11}$, im anderen ca. $^1/_7$ cm der Länge erreicht haben, bis zu der sie ohne Ozon gewachsen sind. Vff. halten es trotzdem nicht für ausgeschlossen, dafs das Ozon unter gewissen Umständen auch günstig auf die Keimung wirkt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1906**. 364—67. 2/6.* Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

Armand Manasse, *Über den Gehalt des Eidotters an Lecithin.* Nach den Unterss. des Vfs. ergibt sich als Durchschnittswert des Gehaltes von feuchtem

Hühnereigelb an Lecithin 9,41 %. (Biochem. Ztschr. 1. 246—52. 27/7. [30/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Th. R. Offer, *Über eine neue Gruppe von stickstoffhaltigen Kohlehydraten.* 15 kg Pferdeleber wurden mit 30 l sd. W. extrahiert, der Extrakt mit Zinkacetat enteiweifst, mit absol. A. versetzt, das Filtrat vom Zink befreit, im Vakuum auf $^1/_2$ l eingeengt, die Fl. mit Methylalkohol versetzt, wobei ein Nd. entstand. Der Nd. wurde, im W. gel., mit H_2SO_4 versetzt und mit Phosphorwolframsäure gefällt, das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, im Vakuum eingeengt und mit Methylalkohol gefällt, der Nd., in W. gel., mit Kupferchlorid versetzt und mit Methylalkohol gefällt. Der getrocknete amorphe Nd. ist in W., A., Methylalkohol, Ä. unl.; in verd. SS. l. — FEHLINGsche Lsg. wird erst nach Kochen mit starker HCl reduziert. Mit Phloroglucin und HCl, wie mit Orcin u. HCl charakteristische Pentosenrk. Die Substanz enthält 7,53 % Asche. Zus. auf aschefreie Substanz berechnet, entsprechend der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_7(CuO)_2$. Der Körper ist vielleicht als Biose eines Pentosamins, also als *Dipentosamin* aufzufassen. — Aus der methylalkoholischen Lsg. konnte noch (vgl. Original) eine in W. ll., in A. l., in Ä. und Methylalkohol unl. Substanz, die die FEHLINGsche Lsg. erst nach Kochen mit HCl reduziert und die Pentosenrk. zeigte, isoliert werden. 6,11 % Asche. Zus. der Barytverb. (auf aschefreie Substanz berechnet) entspricht der Formel $C_{14}H_{22}N_2O_9Ba$. Vielleicht liegt hier ein *diacetyliertes Dipentosamin* vor. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 399—405. Juli. Wien. Lab. der L. SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Alexis von Drjewezki, *Über den Einflufs der alkalischen Reaktion auf die autolytischen Vorgänge in der Leber.* Aus den Verss. geht hervor, dafs die Autolyse in einem alkal. Medium von der Konzentration 0,2—0,3 % in derselben Weise wie unter gewöhnlichen Bedingungen vor sich geht, nur werden die Eiweifskörper unter dem Einflufs der Alkalien viel langsamer gespalten. Bei einem Alkaligehalt von 0,5 % Na_2CO_3 — eine Alkaleszenz, die die des Blutes übersteigt — findet eine Autolyse nicht mehr statt. — Bei der gewöhnlichen Autolyse entstehen Albumosen in ganz beträchtlichen Mengen. — Aus der „Monoaminosäuren-N-Fraktion" konnte Vf. mittels der Naphtylcyanatmethode Glykokoll, und als Hauptanteil der Fraktion, Leucin isolieren. (Biochem. Ztschr. 1. 229—45. 27/7. [28/6.] Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

H. Dreser, *Über die „freie Salzsäure" des Magensaftes.* Die Unters. der nach dem „Probefrühstück" (nach EWALD) ausgeheberten und filtrierten Magensäfte auf HCl geschah folgendermafsen: Zunächst wurde die Acidität durch Tüpfeln auf Kongopapier mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert, entsprechend dem so ermittelten Gehalt an „freier" HCl wurde eine 0,1-n. HCl entsprechend mit W. verd. u. diese Verdünnung ebenfalls gegen $^1/_{10}$-n. NaOH durch Tüpfeln mit Kongopapier titriert. Auf diese Best. der Acidität folgte die Vergleichung der „Acidität" der Magensaftsäure mit der zugehörigen, auf dieselbe Acidität gegen Kongo verd. HCl, indem zu beiden Fll. als „Bodenkörper" die in reinem W. unl. Salze Bariumchromat, bezw. Bariumoxalat in Überschufs zugesetzt wurden. Beide zu vergleichenden Fll. wurden dann klar filtriert, das in einem genau abgemessenen Volumen aus dem unl. Salze in Lsg. übergeführte Baryt als Sulfat bestimmt u. prozentisch die $BaSO_4$-Menge aus jedem Magensaft mit derjenigen aus der zugehörigen HCl verglichen. Als Maximum der Acidität wurden bei den Unterss. 95 % der HCl beobachtet, gewöhnlich betrug sie nur 70—80 % der HCl. — Bezüglich des Einflusses der Temperatur bei der Best. der Acidität, wie die Verwendung dieses Einflusses zur Berechnung der chemischen Arbeitsleistung einer Magensalzsäure siehe Original. — Zur Erforschung der Frage,

welche Acidität eine Magensaftsäure für eine erfolgreiche Pepsinverdauung besitzen muſs, schwächte Vf. die Acidität der Magensalzsäure mittels Glykokoll willkürlich in berechenbarer Weise ab, ohne an der Menge Magensalzsäure zu ändern. Die Verss. zeigen, daſs die Magensalzsäure jedenfalls eine ganz beträchtliche Einschränkung ihrer Acidität verträgt, wenn nur ihre Menge erhalten bleibt. Die Bedeutung der Menge der Magensaftsäure für die Geschwindigkeit der Pepsinverdauung ist deutlich: während die Steigerung der normalen Acidität auf das Doppelte nur eine gewisse Beschleunigung hervorrief, setzte die Verminderung der normalen Acidität auf die Hälfte, die Verdauungsgeschwindigkeit auf nahezu den dritten Teil herunter. Zur Best. der Aciditätsherabsetzung reiner HCl untersuchte Vf. bei 18°, wie das Auflösungsvermögen für Ba-Chromat und -Oxalat bei $^1/_{10}$-n. HCl durch den Gehalt von $^1/_4$, $^2/_4$, $^3/_4$ u. $^4/_4$ Molekül Glykokoll verändert wird. Die Tabellen zeigen, daſs von beiden Bodenkörpern prozentisch zu der von der reinen HCl gelösten Bariummenge die relative Verminderung durch die einzelnen Zusätze fast die gleiche ist. Ferner ist es bemerkenswert, daſs die von den einzelnen wachsenden Zusätze hervorgebrachten Gewichtsprozentverminderungen eine fallende geometrische Reihe bilden. Wird der von einer willkürlich gewählten Einheit (z. B. $^1/_4$ Mol. Glykokoll) hervorgebrachte Abschwächungseffekt mit A bezeichnet, so berechnet sich der Effekt p, hervorgebracht aus x-Einheiten zu $A^x = p$. — Der weiterhin gefundene Parallelismus zwischen der die Leitfähgkeitsverminderung bedingenden Ionenabnahme und der verminderten Zersetzungswrkg. der HCl auf die Bodenkörper infolge steigender Glykokollzusätze weist hinsichtlich der Aciditätsabnahme der Säure des Magensaftes darauf hin, daſs die einzelnen Eiweiſsverdauungsprodukte ein spezifisches Bindungsvermögen auf die freie HCl ausüben und dabei einen bestimmten Bruchteil derselben temporär in den nicht ionisierten Zustand versetzen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 285—301. Juli. Elberfeld.) Rona.

Eduard Müller u. **Georg Jochmann**, *Über eine einfache Methode zum Nachweis proteolytischer Fermentwirkungen (nebst einigen Ergebnissen, besonders bei der Leukämie).* Blut von myelogener Leukämie bringt auf Löfflerschem Blutserum (mit Traubenzuckerbouillon versetztes Serum) bei 50° Verdauungserscheinungen hervor, die bei der lymphatischen Leukämie fehlen. Als Träger des fermentativen Prozesses sind nicht die Lymphozyten, sondern die Myelozyten u. die polynukleären Leukozyten zu betrachten. Bewiesen wurde dies u. a. durch einen Vers. mit Brei aus durch Autopsie gewonnenen Lymphdrüsen (Lymphozyten) einerseits u. andererseits durch einen Vers. mit Brei aus Knochenmark. — Die Stärke der Fermentwrkg. war bei den einzelnen Fällen von myelogener Leukämie im groſsen und ganzen proportional der Leukozytenzahl. Der fermentative Prozeſs macht sich auch bei 37° ebenso wie bei 50° geltend, sobald man das leukämische Blut — etwa durch mehrstündiges Erhitzen auf 55° — schädigt. Die Abtötungstemperatur des Fermentes scheint über 65° zu liegen. Aus dem Befund, daſs die bei 37° fehlende Verdauung des leukämischen Blutes durch vorangehendes stärkeres Erwärmen künstlich hervorgerufen werden kann, scheint hervorzugehen, daſs die Fermentwrkg. durch das Absterben der Leukozyten ausgelöst wird, oder daſs in dem ungeschädigten Blut hemmende Einwrkgg. sich geltend machen.

Auch die polynukleären Leukozyten des n. Blutes sind Träger von Fermentwrkgg. Ebenso bewirkt frischer Eiter bei 37°, besser noch bei 50° die Dellenbildung auf Löfflerschem Serum; dagegen kam dem Eiter von kalten Abszessen, wie überhaupt dem sogen. tuberkulösen Eiter im allgemeinen eine Fermentwrkg. auf das Löfflersche Serum nicht zu. Beide Eiterarten können auch beim Stehen bei 50° im Reagensglase voneinander unterschieden werden, da dem tuberkulösen Eiter für das Auge die Selbstverdauung abgeht. Dahingegen wirkt das tuberkulös

eitrige Sputum fermentativ. — Das Pankreas zeigt bei 50° auf LÖFFLERschem Serum sehr starke Verdauungserscheinungen und zugleich rapide Selbstverdauung. Deutliche, wenn auch geringere Verdauungserscheinungen riefen ferner die Leber und vor allem die Milz hervor. Zwischen Milz und Lymphdrüsen müssen daher trotz des ähnlichen histologischen Baues biologische Unterschiede existieren.

Das LÖFFLERsche Serum bietet demnach bei 50° ein sehr empfindliches Medium, um mit kleinsten Mengen von Material proteolytische Prozesse nachzuweisen. Das Prinzip des Verf. läfst sich auch auf die Unters. anderer Fermente, z. B. der Diastasewrkg., unter Verwendung von Stärkekleisterplatten bei 50°, übertragen. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1393—95. 17/7. Breslau. Med. Klinik. PROSKAUER.

Eduard Müller u. **Georg Jochmann**, *Über proteolytische Fermentwirkungen der Leukocyten.* (2 Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Referat). Verss., die auf Anregung von R. STERN ausgeführt wurden, ergaben, dafs die Leukocyten des n. und leukämischen menschlichen Blutes und dementsprechend auch frischer menschlicher Eiter, sowie rotes Knochenmark schon durch Zusatz geringer Mengen von Blutplasma oder Blutserum auch bei 50—55° ihre Verdauungskraft verlieren, obwohl sie bei dieser Temperatur trotz hoher Verdünnungen mit physiologischer NaCl-Lsg. noch eine erhebliche Fermentwrkg. entfalten. Darnach ist das Verdauen durch weifse Blutkörperchen bei 50° in erster Linie auf das durch die hohe Temperatur verursachte Absterben der Leukocyten und auf das damit einhergehende Freiwerden des proteolytischen Fermentes zurückzuführen. Erythrocyten besitzen keinen hemmenden Einflufs auf die Fermentwrkg. der gelapptkernigen Leukocyten, bezw. Myelocyten. Anorganische Körper, besonders in verd. Lsgg., scheinen keine Hemmung oder Beschleunigung zu bewirken, wenn auch eine schwach alkal. oder neutrale Rk. dem Fermente besser zusagt, als eine schwach saure Rk. Die verdauende Kraft der Leukocyten scheint daher vorzugsweise durch ein tryptisches Ferment bewirkt zu werden.

Von weiteren Befunden, die die Verss. zeitigten, sei angeführt, dafs das Ferment durch die Röntgenbestrahlung nicht beeinflufst wird, und dafs die gelapptkernigen Leukocyten des Meerschweinchens und Kaninchens durch das Ausbleiben einer proteolytischen Fermentwrkg. sich bei dieser Methode scharf von den polynukleären weifsen Blutkörperchen des Menschen unterscheiden. Während die Leukocyten der genannten Tierarten weder Menschen- noch Rinderblutserum, noch das eigene erstarrte Serum verdauen, trat Verdauung des eigenen Serums und aller genannten Sera durch menschliche Leukocyten prompt ein. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1507 bis 1510. 31/7. Breslau. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Müller u. **Jochmann**, *Nachtrag zur Arbeit: „Über proteolytische Fermentwirkungen der Leukocyten.* Vff., bemerken, dafs die von R. STERN u. EPPENSTEIN in ihrem Vortrage (Sitzung d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Breslau 29/6.) dargelegten Unterschiede isolierter Myelocyten und polynukleärer Leukocyten einerseits und Lymphocyten andererseits auf Verflüssigung resp. Nichtverflüssigung von Gelatine im Reagensglas beruhen; n. Blutserum und Blutplasma wirken bei der Gelatinemethode und bei 37° auf das verdauende Leukocytenferment hemmend. Somit haben STERN u. EPPENSTEIN auf einem anderen Wege die Angaben der Vff. bestätigt. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1552. 31/7. Breslau.) PROSKAUER.

Jacques Loeb, *Versuche über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über seine Verss., den Befruchtungsvorgang betreffend (cf. Original, ferner PFLÜGERs Arch. **93**. 59; C. **1903**. I. 47; PFLÜGERs Arch. **97**. 394; C. **1903**. II. 454; PFLÜGERs Arch. **103**. 257; C. **1904**. I.

354), und kommt zu dem Schlufs, dafs das Wesen der Entwicklungserregung bei der Befruchtung wie bei der künstlichen Parthenogenese in einer Beschleunigung von Oxydationsprozessen im Ei besteht. Diese Oxydationsvorgänge bilden die Voraussetzung für die Entstehung von Nukleïnverbb. aus protoplasmatischen Substanzen des Eies und damit für die Kern- und Zellteilung. Die Verss. machen es wahrscheinlich, dafs der Vorgang der Entwicklungserregung beim Seeigelei aus zwei getrennten Prozessen, erstens aus der Membranbildung, zweitens aus dem Eingriff, durch welchen die Oxydationsprozesse in richtige Bahnen gelenkt werden, besteht. Der letztere geschieht bei der künstlichen Parthenogenese durch kurze Behandlung der Eier mit hypertonischem Seewasser. Diese Behandlung wirkt chemisch und hat nur in Ggw. von freiem O Erfolg. Die Oxydationsprozesse sind jedoch, wie es scheint, nicht die einzigen Prozesse, durch die die Befruchtung im Ei angeregt oder beschleunigt werden. Dies zeigt sich darin, dafs die Cyankaliumvergiftung u. der O-Mangel schädlicher für das befruchtete als für das unbefruchtete Ei sind. (Biochem. Ztschr. **1**. 183—206. 27/7. [25/6.] Univ. of. California. HERZSTEIN Research Lab.) RONA.

Emil Reiss, *Über die Ausscheidung optisch-aktiver Aminosäuren durch den Harn.* Sowohl Mensch wie Hund sind befähigt, sehr erhebliche Mengen von l-Tyrosin zu assimilieren. Die Toleranz des Hundes für das verabreichte Tyrosin (6 g) — da mit grofser Wahrscheinlichkeit ein, wenn auch unerheblicher Teil des Tyrosins unzers. den Körper passiert hat — war jedoch nicht unbegrenzt, während die Assimilationsgrenze des Menschen bei Einnahme von 10 g per os nicht überschritten wurde. — Bei Verabreichung von 6 g d-Leucin beim Hund passierten keine in Betracht kommenden Mengen den Körper unverändert. Zum Schlufs zeigten die Selbstverss. des Vfs., dafs der Organismus das d-Alanin weit vollständiger als das r-Alanin verarbeitet. — Die im Körper selbst vorkommenden aktiven Aminosäuren werden nach diesen Verss. weit besser verbrannt, als die entsprechenden Racemkörper, bezw. die im Organismus abgespaltenen unnatürlichen Spiegelbildisomeren. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 332—38. Juli. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Felix Rogozinski, *Über den Einflufs der Muskelarbeit auf Gewicht, Zusammensetzung und Wassergehalt der Organe des Tierkörpers.* Die an Hunden angestellten Verss. ergaben, dafs weder die physikalischen Eigenschaften, noch die chemische Zus. des Blutes unter dem Einflufs der Arbeitsperioden eine Veränderung erlitten haben. Die Unters. des Wassergehaltes der Organe spricht im Sinne einer Verarmung der Muskelsubstanz an W. infolge lange fortgesetzter Arbeit. Eine Zunahme der M. der arbeitenden Muskeln und des Herzens konnte nur in einem Vers. nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. **1**. 207—28. 27/7. [25/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

B. Slowzow, *Die Wirkung des Lecithins auf den Stoffwechsel.* Die Wrkg. des Lecithins in drei Verss. auf den Stoffwechsel (bei Menschen) war die folgende: N-Retention mit Verminderung der H_2SO_4-Ausscheidung im Harn, was für eine wirkliche Eiweifsretention spricht. Der Eiweifsansatz geht mit P_2O_5-Ansatz und Verminderung des Eiweifs-N einher. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 370—88. Juli. Petersburg.) RONA.

Carl Oppenheimer, *Über die Anteilnahme des elementaren Stickstoffs am Stoffwechsel der Tiere. Vorläufige Mitteilung.* Um die Frage zu entscheiden, ob bei den Stoffumsetzungen der Tiere der gasförmige N der Atmosphäre eine Rolle spielt,

stellte Vf. eine gröfsere Reihe von Respirationsverss. mit gesunden u. diabetischen Hunden, sowie mit Kaninchen an. Mittels Anwendung des ZUNTZschen Thermobarometers war eine genaue Messung der wahren Durchschnittstemperatur im Atemraum während und am Schlusse der Verss. möglich, und so der wesentlichste Fehler der bisherigen Arbeiten über die erwähnte Frage vermieden. Als Fehlergrenze der Methodik mufs etwa 100 ccm N nach beiden Seiten hin angenommen werden. Die Verss. ergeben, dafs an eine irgendwie erhebliche, über die genannten Fehlergrenzen hinausgehende Anteilnahme des elementaren Stickstoffs an den metabolischen Vorgängen der untersuchten Tiere nicht gedacht werden kann. (Biochem. Ztschr. 1. 177—82. 27/7. [11/6.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

G. S. Haynes, *Die pharmakologische Wirkung von Digitalis, Strophantus und Scilla.* 1. Die Giftigkeit der nach B. P. hergestellten Tinkturen von Digitalis, Scilla und Strophantus steht im Verhältnis 1 : 1 : 9. — 2. Die spezifische Wrkg. dieser Mittel richtet sich auf das Herz u. äufsert sich in zwei Stufen. Eine erste Stufe ist durch den Reiz des Herzmuskels und der Nervus vagus-Enden charakterisiert, eine zweite durch Verstärkung des Tonus u. eine Beschleunigung des Pulsschlages infolge Ausdehnung der Wrkg. auf Muskeln bis zum „excito-motor area". — 3. Scillatinktur unterscheidet sich in seiner Wrkg. von den beiden anderen Mitteln wie folgt: a) In therapeutischen Dosen wächst die Kontraktionskraft zu einem erheblich höheren Betrag als bei Digitalis und Strophantus. Nicht nur die Systole ist vollständiger u. länger dauernd, sondern auch die Diastole. b) Es verlangsamt den Herzschlag mehr als Digitalis und, in Anbetracht seiner relativen Giftigkeit, auch mehr als Strophantus. Dies ist seine Wrkg. aber nur, soweit der peripherische Vagalmechanismus gemeint ist. c) Es ruft mehr Vasokonstriktion der Koronargefäfse hervor, als Digitalis und Strophantus. — 4. Digitalistinktur ist als Herzstimulans weniger wirksam als Scilla, indem es nicht in demselben Mafse die Kraft der Herzkontraktion vermehrt. Es ist aber auch nicht möglich, durch Änderung der relativen Dosen von Digitalis eine mit der von Scilla vergleichbare Reizwrkg. hervorzurufen. Digitalis zeigt weniger peripherische Wrkg. auf den Vagalmechanismus als Scilla.

5. Strophantustinktur, 8—10mal giftiger als die beiden anderen, steht mit seiner Wrkg. auf die Stärke des Pulsschlages beträchtlich unter Scilla u. ziemlich tiefer als Digitalis. Es verlangsamt aber das Herz mehr als die beiden anderen. Auf die Koronargefäfse ist es praktisch ohne Wrkg. Anfangs verstärkt es schwach den Ausflufs aus den Koronarvenen, eine Folge von Metaboliten, die durch die verstärkte Herztätigkeit in Freiheit gesetzt sind. Dieses Mittel ist sehr geeignet, das Herz plötzlich zu töten, ohne vorhergehende Reizung des „excito-motor area". — 6. Hat man das herausgeschnittene Herz zuvor mit Atropin behandelt, so verursacht eine Anfüllung mit den 3 Mitteln eine sehr geringe Abnahme des Herzschlages. Ihre lokale Wrkg. auf den peripherischen Vagalmechanismus ist ein wichtiger Faktor bei der Erzeugung der Verlangsamung, die man gewöhnlich während ihrer Aufnahme bei den Patienten beobachtet. — 7. Auf die Schleimhäute wirkt Digitalis am stärksten, nach ihm Scilla, sehr schwach nur Strophantus.

In jedem Fall, wo es wünschenswert ist, den Blutdruck zu heben u. das Herz zu reinigen, wird Scilla dem Digitalis und Strophantus vorzuziehen sein. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 28. 14/7. [7/7.*].) LEIMBACH.

R. O. Neumann, *Untersuchungen über die Einwirkung des Protylins auf die Phosphorausscheidung des Menschen.* Das Protylin (von LA ROCHE & Co. in Basel), ein weifses, feinkörniges Pulver, ist ohne Geruch u. von leichtem Geschmack nach Leim; es ist unl. in W., l. in Alkali u. unter Zers. auch l. in HCl (vgl. auch Pharm.

Centr.-H. **44.** 1; C. **1903.** I. 416). Vf. fand im Protylin 9% W., 12% N, 75% Eiweifs, 3,4% Asche und 2,5% Phosphor. — Bei den Stoffwechselunterss., in denen ein Teil des Nahrungseiweifses und des Phosphors durch eine aliquote Menge Protylin ersetzt wurde, konnte der Organismus ganz oder fast ganz auf seinem N- u. Phosphorgleichgewicht erhalten werden. In anderen Verss., in denen zur vollen genügenden Nahrung verschieden grofse Mengen Protylin gegeben wurden, zeigte sich ein N-Ansatz und gleichzeitige Phosphorretention. Daraus darf geschlossen werden, dafs der Phosphor u. das Eiweifs des Protylins im Organismus zu Gunsten des Zellaufbaues resorbiert und assimiliert wird und dem Körper zu Gute kommt. (Münch. med. Wchschr. **53.** 1558—61. 7/8. Heidelberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Gössling, *Die pharmazeutische Chemie im Jahre 1905.* Bericht über die Fortschritte der Chemie auf dem Gebiete der kolloidalen Metalle, Superoxyde, Schlaf- und Desinfektionsmittel, der Alkaloide, Glucoside und Bitterstoffe, sowie der künstlichen Nährmittel und des Kampfers. (Apoth.-Ztg. **21.** 578—79. 14/7. 590—91. 18/7. 598—600. 21/7.) DÜSTERBEHN.

H. Franke, *Chemie neuerer medizinisch wichtiger Tanninverbindungen.* Vf. berichtet über die Darst., Zus. und Eigenschaften des Tannigens, Tannalbins, Tannoforms, Bismals, Methylentannincarbamids und Tannopins. (Pharm. Centr.-H. **47.** 535—38. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Carl Mackh, *Kurze Beiträge zur Wirkung des Viferrals.* Im Anschlufs an die Verss. WITTHAUERS u. GÄRTNERS (Therap. Monatsh. **19.** Heft 3; C. **1905.** II. 155) teilt Vf. weitere Fälle mit, in denen das Mittel angewandt wurde. Die Wrkg. blieb aus, wenn starke Schmerzen vorhanden waren, u. bei Temperaturen über 39°. Bei rheumatischen und neuralgischen Schmerzen tat das Viferral sehr gute Dienste, wenn 2 Stdn. vorher Aspirin genommmen war. Mit Gaben von 1,0 g kommt man gewöhnlich ans Ziel, manchmal tritt die Wrkg. erst bei 1,5 g ein. Nebenerscheinungen, sowie Gewöhnung an das Mittel wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **53.** 1526—27. 31/7. Halle a/S. Diakonissenhaus.) PROSKAUER.

W. A. H. Naylor, *Fortschritt in Heilmitteln. — Drogen und ihre Bestandteile.* Vf. bespricht Aloe, Tolubalsam, Canthariden, Cascarilla, Evonymus, Gelsemium, Ginger, Guajakharz, Hops, Lobelia, Wurmfarn, Myrrhe, Senega, Veratrix. (Pharmaceutical Journal [4] **23.** 73—78. 28/7.) LEIMBACH.

T. Slater Price, *Einige Anwendungen der physikalischen Chemie auf pharmakologische Probleme.* Vf. weist an einigen Beispielen nach, dafs es zur Beurteilung der Giftwrkg. eines Salzes nicht genügt, seine Gesamtkonzentration zu bestimmen, sondern dafs es notwendig ist, die Ionenkonzentration festzustellen. $HgCl_2$ ist giftiger als $HgBr_2$, weil es stärker dissociiert, also mehr wirksame Hg-Ionen in Lsg. schickt. Auch bei den Silbersalzen $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$ u. $AgCH_3COO$ nimmt die Giftwrkg. der Reihe nach ab. Da hier aber der Grad der Dissociation stets derselbe ist, mufs der Unterschied lediglich in der Verschiedenheit des negativen Ions liegen. Eine Lsg. von $HgCl_2$ wird um so unwirksamer, je mehr NaCl man zusetzt, weil seine Dissociation durch den Zusatz des gleichen Moleküls Cl zurückgedrängt wird. Die toxische Wrkg. kann aber auch infolge B. eines komplexen

Salzes verringert werden, wie die B. von $Hg(S\text{-}SO_2OK)_2$ mit dem Ion $Hg(S\text{-}SO_2\cdot O)_2''$ aus HgO und $2KS\cdot SO_2OK$ beweist. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 89—91. 28/7.)
LEIMBACH.

Egidio Pollacci, *Über natürliche Veränderungen, die sogenannter Mineralkermes und Sulphur auratum nach ihrer Bereitung erleiden.* Diese beiden in der Medizin noch ab und zu gebräuchlichen Antimonpräparate nehmen beim Aufbewahren allmählich eine mehr gelbliche Färbung an. Nach Verss. des Vfs., wobei je 20 g Antimontri- und -pentasulfid bei 16—35° mit W. angefeuchtet und mehrere Tage, ja wochenlang stehen gelassen wurden, ergab sich, dafs diese Präparate sich allmählich in ein Gemisch von *Antimonoxyd* und *Schwefel* verwandeln. Natürlich handelt es sich hierbei nicht um eine gleichmäfsige Mischung, dieselbe hängt vielmehr vom Grade der Oxydation ab. Unter Umständen bei kürzerer Oxydationsdauer wird das Gemisch aufser S und Antimonoxyd noch unverändertes Tri- und Pentasulfid enthalten. Die Kermesproben des Handels entwickelten vielfach mit SS. keine Spur H_2S mehr und waren meist bereits reich an freiem S und Oxyd. Vf. empfiehlt daher statt dieser veralteten Medikamente eine Mischung von Antimonoxyd und gefälltem S in bestimmten Verhältnissen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 401 bis 403. Juni. [Mai.] Pavia. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. Tambach und **H. Taeger**, *Zur Wertbestimmung des Tannalbins.* Aus seinen Untersuchungsergebnissen hatte THAL kürzlich (S. 151) unter anderem gefolgert, dafs, wenn man als wichtigsten Umstand bei der Beurteilung der Güte des Tannalbins den Grad der Unlöslichkeit in künstlichem Magensaft in Betracht zieht, dem Tannin. albuminatum der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. die erste Stelle eingeräumt werden müsse, und dafs der geringe Gehalt desselben an Tannin, gegenüber dem KNOLLschen Präparate, wohl reichlich durch seine geringere Löslichkeit in künstlichem Magensaft ausgeglichen werde. Darauf würde das Präparat von SCHWEICKERT & FROEHLICH, dann das MANDUKsche und erst an vierter Stelle das Tannalbin von KNOLL & Co. zu nennen sein. Hierzu hatte THAL indessen weiter bemerkt, dafs eine derartige Beurteilung aus dem Grunde nicht zulässig sei, weil das Tannalbin-KNOLL klinisch erprobt, über das Tanninalbuminat aller übrigen Firmen aber bisher noch nichts berichtet worden sei. Im Anschlufs hieran erheben Vff. zunächst Widerspruch dagegen, dafs THAL einen Unterschied von 17 % an Tannin für zulässig betrachtet, und erklären dann die abweichenden Zahlen, die THAL bei seinen Verdauungsverss. mit dem KNOLLschen Präparat erhalten hat, aus der Anwendung eines stärker wirksamen Pepsins. Um gleichmäfsige Resultate zu erhalten, sei es daher nötig, bei Verdauungsverss. mit Tannalbin stets das gleiche Pepsin, und zwar Pepsin Witte Ph. G. anzuwenden. Die klinischen Erfahrungen hätten ferner gezeigt, dafs es für den therapeutischen Wert des Tannalbins nicht angezeigt sei, die Dehydratation und damit die Schwerlöslichkeit im Magensaft aufs äufserste zu treiben, weil durch ein solches Verf. das Präparat auch im Darm zu unl. und damit zu wenig wirksam würde. — Der Verdauungsvers. ist in der Weise auszuführen, dafs man 2 g Tannalbin-KNOLL mit 93 ccm W. von 40°, 7 ccm n. HCl und 0,25 g Pepsin Witte Ph. G. gut durchrührt, die M. 3 Stunden bei 40°, ohne zu rühren, stehen läfst, den Rückstand auf ein gewogenes Filter bringt, dreimal mit je 10 ccm k. W. wäscht, bei 100° trocknet und wägt. Das Gewicht des Rückstandes betrage ca. 1 g. (Apoth.-Ztg. **21**. 579. 14/7.)
DÜSTERBEHN.

Cormimbœuf u. **L. Grosman**, *Unterscheidung der verschiedenen pharmazeutisch verwendeten Benzoesäuren.* Zwar gibt die aus dem Benzoeharz gewonnene S. beim Kochen mit etwas sodahaltigem W. einen eigenartigen, aromatisch-angenehmen Geruch, während die synthetische S., ebenso behandelt, einen davon ganz ver-

schiedenen, mehr an Petersilie erinnernden Geruch abgibt. Ist aber nur eine geringe Menge der Harzbenzoesäure der synthetischen beigemengt, so versagt diese Probe. Man erkennt dann die synthetische S. auch in Gemischen beider viel schärfer an dem geringen Chlorgehalt, den diese infolge ihrer Darst. durch Chlorierung des Toluols usw. stets besitzt. Zur Prüfung vermischt man 5 g S. in einem Mörser mit ca. 5 g trockner, Cl-freier Soda, gibt das Gemisch in einen Platintiegel oder -schale und zerstört dort durch Erhitzen die organische Substanz. In der mit W. ausgelaugten Schmelze läfst sich dann nach dem Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ event. vorhandenes Chlor leicht nachweisen. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 243—44. 15/7.) DITTRICH.

E. H. Farr u. R. Wright, *Offizinelle gepulverte alkoholische Extrakte. Nr. 5. Extrakt von Nux vomica.* Nach einer Besprechung fremder und eigener Unterss. über den Alkaloidgehalt von Nux vomica-Extrakten geben Vff. eine Darstellungsweise für den offizinellen Extrakt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 84—86. 28/7.) LEIMBACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen.* Vf. gibt folgendes Resumé: 1. Die Silikate zerfallen in 2 Klassen, die erste zeichnet sich durch gröfsere Viskosität, wenig scharfen F., geringeres Kristallisationsvermögen aus. Das Ionisationsgleichgewicht stellt sich langsam bei ihnen ein. Die andere Klasse hat geringere Viskosität, schärferen F., grofses Kristallisationsvermögen. Zu den ersteren gehören die einfachen, zu den letzteren die komplexeren Silikate, welche in der Schmelze thermolytisch in 2 Komponenten zerfallen. — 2. Für die Möglichkeit der kristallinen Erstarrung eines Silikates ist die Veränderung der Viskosität bei fallender Temperatur von Wichtigkeit; Schmelzen, die bei der Erstarrung unter ihrem F. noch einen grofsen Flüssigkeitsgrad haben, zeigen grofses Kristallisationsvermögen, dies sind zumeist solche Silikate, welche nicht in Komponenten zerfallen. — 3. Zur Bestimmung der Schmelz- u. Erstarrungskurven ist die optische Methode mit dem Kristallisationsmikroskop viel besser geeignet als die thermische bei jenen Stoffen, deren Schmelz- u. Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering ist. — 4. Bei Silikatgemengen müssen die FF. kristalliner Mischungen, die Erweichungspunkte der Gläser u. die EE. bestimmt u. die entsprechenden Kurven verglichen werden. Die letzteren Kurven laufen meist annähernd parallel, doch sind die Punkte der letzten Erstarrung stark von der Unterkühlung abhängig. Das Schmelz- und Erstarrungsintervall eutektischer Mischungen hängt von der Viskosität ab, bei wenig viskosen Mischungen ist es geringer. — 5. Manche Beobachtungen lassen auf Dissociation der Silikatschmelzen schliefsen, doch mufs vor allem die Leitfähigkeit direkt bestimmt werden. (Monatshefte f. Chemie **27**. 433—64. 23/7.) ETZOLD.

Th. Nicolau, *Schwefelkristalle von Miera und Valea-Sărei (Putna, Rumänien).* Schmutziggelber Mergel enthält 19,03% S, zum Teil in schönen, bis 11 mm grofsen Kristallen, aufserdem radiär angeordnete Kalkspatskalenoeder. (Annales scientifiques de l'Université de Jassy **4**. 72—74. Juni.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.* XLVIII. *Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit.* Die in Frage stehenden elf natürlichen Borate lassen sich nach der voraussichtlichen Schwierig-

keit der Ermittlung ihrer Darst. und Gebietsumschränkung in folgende 3 Gruppen einordnen: Borate mit einwertigem Ion: *A.* Tinkal, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *B.* Oktaedrischer Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$. 2. Doppelborate von Ca u. Mg mit einwertigem Ion: *A.* Boronatrocalcit, $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, *B.* Kaliborit, $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$, *C.* Boracit, $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$. 3. Ca- und Mg-Borate ohne einwertiges Ion: *A.* Pandermit, $Ca_8B_{20}O_{38} \cdot 15H_2O$, *B.* Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, *C.* Borocalcit, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, *D.* Pinnoit, $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$, *E.* Ascharit, $Mg_4B_4O_{16} \cdot 2H_2O$, *F.* Sulfoborit, $Mg_9S_3O_{12}B_8O_{18} \cdot 12H_2O$. Unter diesen Verbb. sind die der ersten Gruppe bekannt, von den Verbb. der zweiten Gruppe kennt man die künstliche Darst., aus der dritten Gruppe ist nur der Pinnoit dargestellt.

Boronatrocalcit läſst sich darstellen aus Borax u. Dicalciumtriborat mit $9H_2O$. Zur Beschleunigung wurde in gesättigter NaCl-Lsg. gearbeitet. 600 ccm Lsg. schüttelt man mit 60 g $Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$ und 50 g Borax mehrere Tage und impft Boronatrocalcit ein. Leichter gelingt die Darst. noch durch Vereinigen von 110 g Monoborat, $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$, mit 40 g Borsäure, 100 g Borax, 450 g NaCl und 2500 ccm W., Schütteln u. Impfen, Auswaschen mit W., mit 50%ig. u. schlieſslich mit gewöhnlichem A. Bei der Spaltung des Boronatrocalcits, die sich bei allen Temperaturen über rund 70° vollzieht, bildet sich anfangs Dicalciumtriborat nach der Gleichung: $2NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O + Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O + 4H_2O$, bald folgt ihm aber ein neues Borat, das bei Einimpfen auch sofort entsteht und sich als *Tricalciumpentaborat*, $Ca_3B_{10}O_{18} \cdot 9H_2O$, erweist: feine Nadeln, kompakter und deutlicher doppelbrechend als Boronatrocalcit und nicht so fähig, eine groſse Flüssigkeitsmenge zu verfilzen. In der Natur ist Tricalciumpentaborat noch nicht angetroffen worden.

Die Unters. des Existenzgebietes bei 25° führt zu dem Ergebnis, daſs *Boronatrocalcit* auſser mit seinen Bestandteilen, Borax und Ca-Borat, auch mit Chlornatrium, Natriumsulfat, Glaserit, Chlorkalium, Glauberit, Syngenit, Pentasulfat, Gips und Anhydrit vorkommen kann.

Für die Darst. der Borate zweiwertiger Elemente, wie Pandermit, Colemanit und Borocalcit, zeigte sich der gewöhnliche chemische Weg infolge Auftretens weniger stabiler Borate und dadurch verursachter Verzögerung nicht gangbar. Vorteilhafter schien es, auf geologischer Grundlage mit den Fll. zu arbeiten, aus denen die natürlichen Borate entstanden sein müssen, und, um weniger stabile Formen möglichst auszuschlieſsen, möglichst von einem Naturprod. auszugehen. Die B. von etwas mehr als 2 g *Pandermit* erfolgte leicht durch Zerfall von 5 g Boronatrocalcit in einer Lsg. von 45 g NaCl und 55 g KCl in 180 g H_2O innerhalb von 3—4 Tagen beim Kp. der Lsg. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 566—74. [12/7.*].) LEIMBACH.

E. Severin und **Hurmuzescu**, *Die Radioaktivität des Bodens und der Mineralwässer von Slänic.* An den Sedimenten der Mineralwässer von Slänic, die zu den salzarmen Heilquellen zu rechnen sind, läſst sich Radioaktivität nachweisen. (Ann. scientif. de l'Université de Jassy **4**. 85—86. Juni.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gino Abati, *Über den Gehalt des heiligen Wassers von Sciacca (Sicilien) an Lithium.* Das heilige W. von Sciacca in der Provinz Girgenti galt nach den Analysen von ZINNO aus dem Jahre 1889 für das lithiumreichste natürliche W. Italiens, da es 0,3169 g LiCl im l enthalten soll, bis von NASINI und ANDERLINI (Gaz. chim. ital. **30**. I. 305; C. **1900**. I. 1239) der hohe Lithiumgehalt des W. von Salso maggiore gefunden wurde. Nach den Unterss. der letzteren und besonders nach der kritischen Prüfung der Lithiumbestimmungsmethoden durch RANZOLI (Gaz. chim. ital. **31**. I. 40; C. **1901**. I. 1064) erschien eine Neubest.

des Lithiums in dem heiligen W. von Sciacca geboten. Vf. verfuhr dabei nach der von NASINI und ANDERLINI abgeänderten spektroskopischen FÖHRschen Methode. Eine entsprechend den Angaben von ZINNO bereitete Vergleichslsg. mit 0,346 g K, 1,206 Na, 0,511 Ca und 0,0479 g Li ergab bei der spektroskopischen Prüfung einen fast 12 mal höheren Gehalt als das Mineralwasser. Dagegen entsprach diesem eine Lsg. mit 0,66 g KCl, 2,79 g $CaCl_2$, $6H_2O$, 3,06 g NaCl (entsprechend den von ZINNO angegebenen Daten für K, Ca und Na) im l, aber mit nur 0,00403 g Li (Ion). Danach enthält das heilige W. von Sciacca 0,004035 g Li im l, d. h. also fast 12 mal weniger als ZINNO (0,0479) gefunden. Von grofsem Vorteil ist, dafs man nach der modifizierten FÖHRschen Methode direkt, ohne das W. erst zu konzentrieren, mit ganz geringen Mengen W. bis zu $^{35}/_{1000}$ g Li im l noch nachweisen kann. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle scienze fisiche e matematiche di Napoli. Juli. [9/6.*] Neapel. Chem.-Pharm. Inst. 5 Seiten; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Alfred Salomon, *Apparat zur Untersuchung von Saturations- und Kesselgasen.* Der im Original abgebildete App. schliefst Mängel der STAMMERschen Röhre aus u. hat den Vorzug der Einfachheit u. Gleichwertigkeit mit komplizierten App. Er besteht aus einer Bürette, in welche das bis zum Nullpunkt reichende Gaszuleitungsrohr vom oberen Ende her konzentrisch eingeschmolzen ist u. welche 2 Stutzen hat, aus einem Gefäfs für die Sperrfl., welches mit dem untern Stutzen der Bürette u. aus einer Absorptionsvorrichtung, welche mit dem oberen Stutzen in Verb. ist. Die Absorptionsvorrichtung besteht aus einem Cylinder u. einer nach oben in ein enges Rohr auslaufenden Glocke, welche durch einen auf ersterem lose aufsitzenden Deckel gehalten wird. — Die Skala der Bürette gibt Prozente CO_2 an. — Die Probenahme ist verschieden für Saturationsgase, welche unter Überdruck und für Kesselgase, die unter geringerem als Atmosphärendruck stehen. Die Art der Best. ist aus dem Original zu ersehen. Der App. ist sowohl auf ein Brett aufgehängt, als auch auf einem Stativ befestigt, von F. HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **30**. 638—39. 27/6. Rositz.) BLOCH.

Ernst Bendix u. **Alfred Schittenhelm**, *Das Chromosaccharometer, ein neuer Apparat zur quantitativen Zuckerbestimmung im Urin.* Das Prinzip der Methode, welche mit dem „*Chromosaccharometer Rapid*" benannten Apparat ausgeführt wird, beruht auf der kolorimetrischen Zuckerprobe von MOORE. Der Apparat besteht aus einem Standardröhrchen, dessen Farbe der Braunfärbung eines mit gleichen Teilen Natronlauge gekochten 1%ig. Zuckerurins entspricht, aus einem graduierten Reagensglas, einer 5 ccm Pipette und einem Stativ. Der zu untersuchende Harn wird zunächst auf Zucker geprüft; bei Gegenwart desselben werden gleiche Teile dieses Harns mit 10—15%ig. KHO oder NaHO 1—2 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird die braungefärbte Flüssigkeit in das kalibrierte Reagenzglas bis zum Teilstrich 5 = 1% gebracht und die Farbenstärke mit der des Standardröhrchens verglichen. Ist die Färbung des alkal. Urins stärker, als die im Standardröhrchen, so kann man sie durch Verdünnen mit W. auf gleiche Intensität einstellen; ist erstere schwächer, so beträgt der Zuckergehalt des Harns unter 1%. Bei sehr hohem Zuckergehalt soll man den Harn mit W. entsprechend verdünnen u. dann erst mit Alkali kochen. — Durch KERKHOFF (Diss., Göttingen 1906) angestellte vergleichende Unterss. zeigten, dafs die Resultate des Verf. von den durch Polarisation und Gärung erhaltenen höchstens um 0,3% abwichen. Ei-

weifs braucht vorher aus dem Harn nicht entfernt zu werden; die Eigenfarbe des Harns stört nicht, Trübungen sind wenig oder garnicht hinderlich. Vorhandene Phosphate senken sich schnell zu Boden, reifsen die Harnfarbstoffe mit, wirken dabei aber nicht auf die Karamelfarbe ein. Mit dem Chromosaccharometer kann im Harn nur der Traubenzucker bestimmt werden. (Münch. med. Wchschr. **53.** 1309—10. 3/7.) PROSKAUER.

A. Hubert, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* An Stelle der sonst üblichen Vorrichtungen zur Best. der flüchtigen SS. im Wein empfiehlt Vf. folgenden App. (Fig. 41). Derselbe besteht aus einem Erlenmeyerkölbchen, welches destilliertes Wasser enthält; in dessen Halse sitzt durch einen Kautschukring luftdicht ein Rohr, welches bei *B* eingeschnürt ist u. dort ein Platin- oder Silberdrahtnetz trägt. In das innere Rohr gibt man 5 ccm Wein, erhitzt das W. in dem Erlenmeyer zum Sieden u. läfst es etwa 35 Minuten kochen; nach dieser Zeit sind sämtliche flüchtige SS. ausgetrieben. Beim Abkühlen steigt der Wein in das W. zurück, den noch hängengebliebenen Rest spült man mit dest. W. ebenfalls in den Erlenmeyer und titriert die S. durch $^1/_{10}$-n. NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn; zieht man die so erhaltene Menge S. von der Gesamtsäure ab, so erhält man die Menge der flüchtigen SS. (Ann. Chim. anal. appl. **11.** 245—48. 15/7. Bezières. Önolog. Lab.) DITTRICH.

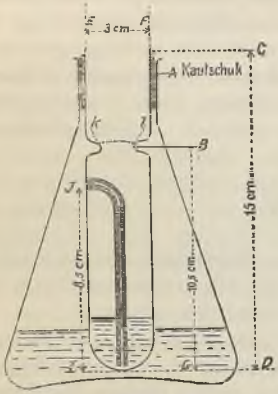


Fig. 41.

J. Newfield und **J. S. Marx**, *Das Nitrometer.* Vff. berichten über Verss. zur Ermittlung des Einflusses, den verschiedene Faktoren auf die Resultate bei der *Analyse von Nitrozellulose und anderer Sprengstoffe mittels des Lungeschen Nitrometers* ausüben. Die Verss. erstrecken sich auf die Ermittlung des Einflusses der Konzentration der Schwefelsäure, des Einflusses der Temperatur, der Dauer des Schüttelns, des Druckes, auf den Einflufs, der auf die Resultate ausgeübt wird, wenn die zu untersuchende Substanz vor der Zers. im Nitrometer einige Zeit in Schwefelsäure gelöst stehen bleibt, und auf die Ermittlung des Einflusses, den die Ggw. anderer organischer Substanzen ausübt. Aus den Verss. der Vff. geht hervor, dafs mit dem Nitrometer schnell sehr genaue Resultate erhalten werden können, wenn die normalen Bedingungen genau eingehalten werden, dafs aber scheinbar nebensächliche Umstände die Resultate häufig in beträchtlichem Grade beeinflussen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 877—82. Juli.) ALEXANDER.

M. Dennstedt, *Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse.* Der Ersatz des Platins durch CuO in der von MAREK (S. 273) vorgeschlagenen, der vereinfachten Elementaranalyse ähnlichen Anordnung ist ein Rückschritt, desgleichen der Ersatz von Platinasbest durch Kupferoxydasbest. Man kann noch unter eine 5 cm Schicht von CuO herabgehen und ohne Asbestdichtung verbrennen, wenn man nur Vergasung der Substanz und Sauerstoffstrom richtig einstellt (vgl. die letzten Abhandlungen des Vfs., C. **1906.** I. 81. 1045. 1507; DENNSTEDT u. HASSLER, C. **1906.** I. 868). Bei der MAREKschen Anordnung wird die Verbrennung S- u. halogenhaltiger Körper erschwert und die gleichzeitige Best. dieser Elemente in derselben Substanz un-

möglich gemacht. Auch sonst ist dessen Einrichtuug nicht bequemer und weniger kompliziert und bekämpft Schwierigkeiten, die nicht vorhanden oder schon in einfacherer Weise beseitigt sind. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 570—74. 22/6.) BLOCH.

Hans Alexander, *Gasometrie, Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 657—59. 4/7. Berlin.) BLOCH.

O. Lutz, *Über den Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie.* Anläfslich einer Mitteilung von S. METZL (Z. f. anorg. Ch. **48**. 156; C. **1906**. I. 594) berichtet Vf., dafs der Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie in dem analytisch-chemischen Laboratorium des Rigaschen Polytechnikums seit etwa zehn Jahren allgemein gebraucht wird. Zu diesem Zweck läfst man ihn aus h. W. derart umkristallisieren, dafs möglichst feines Kristallpulver entsteht, das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut schliefsenden Stopfenflaschen aufbewahrt wird. So bereiteter Brechweinstein wird direkt in k. W. gel., mit $NaHCO_3$ versetzt und mit der zu prüfenden Jodlsg. titriert. (Z. f. anorg. Ch. **49**. 338—40. 1/8. [12/4.] Riga. Analyt. Lab. d. Polytechn.) v. ZAWIDZKI.

F. A. Alcock, *Die Bestimmung des Stickstoffgehalts in einigen gewöhnlichen Drogen mittels des Kjeldahl-Gunningverfahrens.* Vf. hat die KJELDAHLsche Methode für Zwecke der N-Best. in Drogen ausgearbeitet, eine grofse Anzahl Beststs. ausgeführt und die erhaltenen Werte in einer Tabelle zusammengestellt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 100. 28/7.) LEIMBACH.

B. N. Gottlieb, *Zur Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in Handelssalzsäure.* Vf. verwendet hierzu mit Vorteil das LUNGEsche *Nitrometer* und verfährt analog der Best. der HNO_3 oder HNO_2 in H_2SO_4, indem er 5 ccm (bei sehr schwachem HNO_3-Gehalte 10 ccm) der zu analysierenden HCl durch den Glasbecher des Nitrometers einfliefsen läfst, zweimal mit je 1—2 ccm reiner ca. 20grädiger HCl (statt H_2SO_4) nachschwenkt und hierauf die Gasentw. in bekannter Weise in Gang bringt. Auf diese Weise liefsen sich in 20—23grädiger roher HCl des Handels Mengen von 0,01 — 0,50% HNO_3 recht befriedigend und rasch bestimmen. (Chem.-Ztg. **30**. 766. 8/8.) HAHN.

B. Wagner, *Zur Bestimmung des Antimongehalts im vulkanisiertem Kautschuk.* POND in Liverpool behauptet, ein grofser Teil des in den Gummiringen von Patentverschlüssen enthaltenen Sb gehe in die verwahrten Flüssigkeiten (Mineralwasser, Milch etc.) über und verursache Blinddarmentzündung. Die Nachprüfung des Vfs. erwies die Haltlosigkeit der PONDschen Behauptungen. — Die Methode der Best. ist die folgende: Man verteilt 0,5—1 g möglichst fein zerschnittenen oder geraspelten Kautschuk in der 5fachen Menge eines Gemenges von 1 Teil $NaNO_3$ und 4 Teilen K_2CO_3 gleichmäfsig, schichtet darüber eine 3 mm hohe Schicht des reinen Salzgemisches, erhitzt — am besten über dem Pilzbrenner — anfangs gelinde bei bedecktem Tiegel und verstärkt, wenn W. und eine KW-stoffe enthaltende Fl. überdestilliert sind, die Hitze, bis ein dicker, weifser Rauch, das Zeichen der eintretenden Rk., aus dem Tiegel quillt. Man kann den Deckel nun abnehmen (doch sollen die entweichenden Gase nicht in Brand geraten), reguliert die Rk. durch zeitweilige Entfernung des Brenners, erhitzt, wenn kein Rauch mehr auftritt, allmählich stärker bis zum beginnenden Schmelzen der Masse, gibt zur Oxydation unverbrannter Kohleteilchen 1—2 Messerspitzen von fein gepulvertem, trocknem Salpeter zu, erhitzt bei geschlossenem Tiegel, wenn nötig unter weiterem Salpeterzusatz, zum Schmelzen und schliefslich so stark, bis der Tiegel auch äufserlich von zers. organischer Sub-

stanz befreit ist. Man löst die erkaltete Schmelze in W., säuert im bedeckten Becherglas mit HCl an, erhitzt zum Sieden (zur Verjagung von CO_2 und HNO_2), filtriert von der SiO_2, fällt warm mit H_2S, sammelt den Nd. im Asbestfilterrohr, trocknet im CO_2-Strom, glüht u. wägt als Sb_2S_3. Vermutet man noch andere Metalle, so sammelt man den Sulfidniederschlag auf Papier, löst in Schwefelammonium u. fällt das Filtrat durch HCl. Bleiben unverbrannte Teile in der Schmelze zurück, so entgeht Sb der Wägung. Auch zur Best. des Gesamtschwefels dürfte sich die Methode eignen.

Zum starken *Erhitzen geschlossener Tiegel* bedient sich Vf. ausgeglühter kleiner Blumentöpfe von Ton, welche über den Tiegel, bezw. das Tondreieck gestülpt werden. Sie halten die Hitze zusammen und können in Verb. mit einem TECLU-Brenner häufig Gebläse oder Muffelofen ersetzen. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Bad Salzbrunn.) BLOCH.

James A. Aupperle, *Volumetrische Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl unter Anwendung von Bariumhydroxyd.* Die Methode beruht darauf, dafs 1. $Ba(OH)_2$ bei Ggw. von $BaCO_3$ mit SS. titriert werden kann, ohne dafs CO_2 verloren wird, dafs 2. CO_2 durch Phenolphtaleïn angezeigt wird, wenn $BaCO_3$ durch die Normalsäure gelöst wird, und dafs 3. $Ba(OH)_2$ durch SS. titriert werden kann, ohne dafs $BaCO_3$ abfiltriert zu werden braucht, wenn dafür gesorgt wird, dafs die S. aus der Bürette durch ein weit in die Fl. eintauchendes Kapillarrohr einfliefst. Die Anwendung eines an die Bürette angebrachten Kapillarrohres hat den Zweck, dafs im unteren Teil des Bechergläses durch die S. in Freiheit gesetzte CO_2 im oberen Teil durch $Ba(OH)_2$ wieder absorbiert wird. Am besten wird HCl verwendet, die etwas schwächer als $^1/_5$-n. ist. Eine solche S. wird erhalten durch Mischen von 15 ccm HCl (D. 1,20) mit 1000 ccm W. 1 ccm ist annähernd gleich 0,001 g C. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dargestellt durch Auflösen von 31,5 g MERCKschen kristallisierten Salzes [$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$] in 1000 ccm gekochtem W. Wenn sowohl S., wie Alkalilsg. auf Zimmertemperatur abgekühlt sind, wird eine gemessene Menge, ohne dafs abgewartet wird, bis suspendiertes $BaCO_3$ sich gesetzt hat, mit der S. titriert und der Rest der $Ba(OH)_2$-Lsg. so mit W. verd., dafs 1 ccm gleich 1 ccm S. ist. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. wird dann stehen gelassen, bis sie vollkommen klar geworden ist, u. nun nochmals mit der S. titriert. Die Phenolphtaleïnlsg. (1 : 30 A.) wird bis zur Rosafärbung mit verd. NaOH versetzt. Für jede Titration werden 3 Tropfen verwendet. Bei Anwendung dieser Methode im Anschlufs an eine Verbrennung von Stahlfeilspänen im O-Strome kann eine genaue C-Best. in 20 Minuten ausgeführt werden. Vf. fand, dafs bei Verwendung von sorgfältig hergestellten Feilspänen die gleichen Resultate erhalten werden, als wenn, wie üblich, Drehspäne genommen werden. Die Verwendung von Feilspänen bietet aber den Vorteil, dafs die Verbrennung bei niedrigerer Temperatur u. in kürzerer Zeit ausgeführt werden kann. Zum Feilen der Probe wird eine grofse, vorher mit einer steifen Bürste gereinigte Feile benutzt. Die gewogenen Späne werden in eine in den Aupperletiegel (beschrieben in „Iron Age“ vom 6/10. 1904) passende Platinschale gewogen, die eine $^1/_8$ Zoll hohe Schicht Smirgel (Feinheitsgrad 120) enthält. Die Platinschale wird mit einer Scheibe von Platinfolie zugedeckt, die 2 halbkreisförmige Einschnitte hat, von denen der eine in einem Winkel von 45° nach unten, der andere ebenso nach oben gebogen ist. Die so gebildeten Flügel verhindern, dafs M. aus dem Tiegel geschleudert werden kann. Die $Ba(OH)_2$-Lsg. und die eingestellte S. sind in 12-Literflaschen enthalten, die beide zur Beschleunigung des Messens mit komprimierter Luft gefüllt sind. Die in die $Ba(OH)_2$-Lsg. eintretende Luft durchstreicht eine KOH-Lsg. Das mit dem Bürettenhahn verbundene Kapillarrohr ist ca. 5 Zoll lang. Für C-Beststt. in Stahl werden 75 ccm

$Ba(OH)_2$-Lsg. verwendet, für Eisen dagegen 150 ccm, die sich zu je 75 ccm in zwei MEYERschen Röhren befinden. Das zweite Rohr enthält nur dann einen Nd. von $BaCO_3$, wenn bei der Verbrennung ein sehr starker O-Strom angewendet wird, oder die Probe sehr C-reich ist. Eisendrehspäne müssen 12—15 Minuten lang geglüht werden. Das zurückbleibende Eisenoxyd muſs zu einer Kugel zusammengeschmolzen sein. Das Gemisch von $Ba(OH)_2$-Lsg. und $BaCO_3$ wird in ein Becherglas gegossen, das MEYERsche Rohr dreimal mit gekochtem W. ausgespült, 3 Tropfen Phenolphtaleïn zugesetzt und die eingestellte S. schnell ausfließen gelassen, bis die rote Färbung verschwunden ist, u. das weiſse Bariumcarbonat zu sehen ist. Dann wird mit $Ba(OH)_2$-Lsg. zurücktitriert. Die S. wird gegen Stahl oder Eisen von bekanntem C-Gehalt eingestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 858—62. Juli. Indianapolis. Lab. of E. C. ATKINS and Co.) ALEXANDER.

Charles Morris Johnson, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl durch direkte Veraschung mittels Mennige.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daſs die übliche Methode der Abscheidung von Kohlenstoff durch Kalium-Kupferchlorid-lsg. bei Stahlsorten, die eine gröſsere Menge Molybdän oder Chrom enthalten, keine zuverlässigen Resultate liefert. Befriedigende Resultate wurden dagegen bei Anwendung der zuerst von BREARLEY u. IBBOTSON angegebenen *Methode zur Best. von Kohlenstoff durch Glühen der gesamten Substanz mit Mennige* erhalten. Die Ausführungsweise dieser Methode wird eingehend beschrieben, ein Teil der nötigen App. ist abgebildet. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 862—77. Juli. [26/4.] Pittsburg, Pa. Lab. of the Park Steel Works, Crucible Steel Co. of America.) ALEXANDER.

Rodger J. Manning u. **William R. Lang**, *Die Bestimmung der Borsäure allein und in Gegenwart von Phosphorsäure.* Zur Best. der *Borsäure* wird diese durch Dest. in Form des Trimethylesters übergetrieben. Z. B. wird ca. 1 g Borax vorsichtig mit 20—30 ccm konz. H_2SO_4 vermischt und zu 350 ccm Methylalkohol in einer Retorte hinzugefügt. Dann wird $1^1/_2$ Stunde bei 65—70° destilliert, das Destillat mit einer konz. Lsg. von $BaCl_2$ gemischt, mit $^1/_2$-n. NaOH und Phenolphtaleïn genau neutralisiert u. das ausgeschiedene Bariumborat, $Ba(BO_2)_2$, nach dem Auswaschen mit A. und Trocknen bei 110° auf einem gewogenen Filter bestimmt. Man kann Borsäure auch volumetrisch bestimmen, indem man mit A. und H_2SO_4 destilliert und nach dem Verdünnen des Destillats mit W. einen aliquoten Teil desselben bei Ggw. von Glycerin mit Phenolphtaleïn und NaOH titriert. Man kann Borsäure auch bei Ggw. von Phosphaten u. Sulfaten direkt titrieren. Man macht die Lsg. mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gegen Methylorange sauer, um die Phosphor- und Borsäure in Freiheit zu setzen. Setzt man dann $^1/_{10}$-n. NaOH zu, so zeigt das Methylorange die B. von Mononatriumphosphat an. Dann wird Alkali zugesetzt, bis die Fl. gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagiert. (B. der Dinatriumverb.) Da die Borsäure in wss. Lsg. nicht sofort durch Alkali neutralisiert wird, wird nun Glycerin zugesetzt und die Titration der Borsäure zu Ende geführt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 397—98. 15/5. [6/4.*].) POSNER.

Graham Dean, *Die Bestimmung von Kieselsäure in tonerdehaltigen Eisenerzen.* Vf. fand, daſs Tonerde, die in dem nach der Behandlung von Eisenerzen mit SS. verbleibenden Rückstande enthalten ist, in konz. HCl l. wird, wenn dieser Rückstand kurze Zeit geglüht wird. Darauf beruht die folgende schnelle *Methode zur Best. von Kieselsäure in Eisenerzen.*

1 g des Erzes wird auf h. Platte zunächst in 25 ccm konz. HCl gel. Bis alles Fe gel. ist, wird gekocht, und gegen Ende werden 2—3 Tropfen HNO_3 zugefügt.

Sind Pyrite zugegen, so ist mehr HNO_3 erforderlich. Fast alle Eisenerze werden bei dieser Behandlungsweise aufgeschlossen. Die Lsg. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer kleinen Menge konz. HCl aufgenommen und gekocht, bis alles Eisenchlorid in Lsg. gegangen ist. Dann wird schwach verd., filtriert u. mit h. HCl (1 : 1) gut ausgewaschen. Das feuchte Filter mit dem Rückstand wird im Platintiegel in üblicher Weise vorsichtig verascht. Dann wird der Tiegel aufrecht gestellt, mit dem Deckel versehen und über einem Danglerbrenner 2—3 Minuten lang erhitzt. Die Erhitzung darf nicht zu lange fortgesetzt werden und mufs in geeigneter Weise reguliert werden. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels in ein Becherglas übertragen, mit einem Glasstabe zerrieben u. 7—8 Minuten lang mit konz. HCl gekocht. Dann wird schwach verd., filtriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem zuerst erhaltenen Filtrate vereinigt und zur Best. der Tonerde benutzt. Der Rückstand kann nach dem Glühen als praktisch reine Kieselsäure angesehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 882—83. Juli. Hibbing, Minn. Oliver Iron Mining Co.) ALEXANDER.

H. Kinder, *Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat.* Bei den verschiedenen Verff. der Titerstellung ist nicht darauf Rücksicht genommen, dafs die Erzproben fast ausschliefslich in salzsaurer Lsg. untersucht werden, und dafs dementsprechend auch die Titerstellung in salzsaurer Lsg. erfolgen mufs. — Die Gehaltsbest. des Fe in einer Lsg. von Ferriammonsulfat nach MEINEKE durch NH_3 ist bei Ggw. von durch NH_3 fällbaren Körpern unrichtig, und tatsächlich läfst sich aus einer solchen mit Ammoniumoxalat versetzten Lsg. elektrolytisch immer Tonerde abscheiden, sobald der Elektrolyt ammoniakalisch geworden ist. — Bei der elektrolytischen Fällung des Fe kann ein weiteres Plus resultieren durch Calciumoxalat, welches zumeist im oxalsauren Ammonium vorhanden ist und sich aus der ammonialkal. werdenden Lsg. abscheidet. — Die Anwendung eines Eisendrahtes zur *Titerstellung einer Permanganatlösung* ist kaum zu empfehlen, da der Draht kaum rostfrei zu erhalten ist. Dagegen lassen sich aus einem Flufseisenstab leicht und immer rostfreie Bohrspäne gewinnen. Eine auf Bohrspäne eines untersuchten Eisenstabes eingestellte Ferriammonsulfatlsg. mufs mit einer reichlichen Menge H_2SO_4 oder besser HCl versetzt sein, um die Abscheidung eines basischen Eisensalzes an den Glaswänden zu verhindern.

Um einen Carbidgehalt der Eisenspäne unschädlich zu machen, bringt man das abgewogene Normaleisen in einen langhalsigen Kolben mit wenig W. u. einem Stück $KClO_3$ (etwa 1 g) zusammen u. fügt hierauf eine abgemessene Menge HCl hinzu. Zur Herst. solcher Stücke übergiefst man käufliches kristallisiertes Salz in einer flachen Porzellanschale mit wenig W., läfst den Kristallbrei durch langsames Abdampfen erstarren und bricht den erhaltenen Kuchen in passende Stücke; mit ihnen verläuft die Rk. mit HCl nicht so stürmisch als mit der sogenannten Santoninform. Nach dem Auskochen des Cl ist die Probe zur Gehaltsbest. fertig. — Bei der Gehaltsbest. des Fe in Erzproben ist aufser Cu u. As, die durch H_2S zu entfernen sind, noch ein Ti-Gehalt zu beachten, der aber bei der Reduktion der Eisenlsg. mittels $SnCl_2$ von keinem Einflufs ist. Organische Substanzen lassen sich durch Rösten der Erzproben leicht unschädlich machen. — Ist auch ein Aufschliefsen des in HCl unl. Rückstandes notwendig, so beeinflufst auch das beim Schmelzen mit reinem Na_2CO_3, noch mehr mit kohlensaurem Natron-Kali, in Lsg. gehende Platin den Eisengehalt; die Ggw. von Fe erhöht *die Löslichkeit von Platin in HCl.* — Bei der Titration nach REINHARDT ist besonders zu beachten, dafs die mit $SnCl_2$ reduzierte Fl. nach dem Zusatz von $HgCl_2$ wenigstens 25 Sekunden in mäfsiger Bewegung gehalten, ehe sie in das mit $MnSO_4$ versetzte W. eingetragen wird, da

in der grofsen Verdünnung $SnCl_2$ wohl auf Permanganat, nicht aber auf $HgCl_2$ reduzierend wirkt.

Es ist wegen der Hygroskopizität mancher Erze vorteilhafter, lufttrockene Erzproben einzuwägen und nebenher eine Feuchtigkeitsbestimmung anzusetzen, als die bei 100° getrocknete *Probe* auf die Wage zu bringen. Ratsamer ist auch, besonders bei Schiedsanalysen, Titersubstanz und Erzprobe abzuwägen, als das eine Material zu messen und das andere abzuwägen. Zum Wägen gebraucht Vf. statt der Gewichte möglichst reines Erzpulver (z. B. aus schwedischem Magneteisenstein), dem die Gangart zum gröfsten Teil durch HCl u., wenn nötig, durch HF genommen ist, und das durch Abschlämmen des feinsten Staubes in ein gleichmäfsiges, nicht hygroskopisches Pulver verwandelt wird u. von dem dieselben Mengen eingewogen werden wie von der zu untersuchenden Probe. (Chem.-Ztg. **30**. 631—32. 27/6. Ruhrort. Rhein. Stahlwerke.) BLOCH.

Arthur Tighe, *Die Bestimmung des Tantals nach der Methode von Marignac.* Vf. konnte bei Best. des Ta als Pentoxyd nach MARIGNAC keine Kristalle des *Doppelfluorids* K_2TaF_7 erhalten, als er, gemäfs den Angaben der Lehrbücher, nach dem Lösen des Gemisches von Ta- und Nb-Oxyd ein Viertel des Gewichtes dieser Oxyde an saurem Kaliumfluorid zufügte. Die Kristalle erschienen vielmehr erst auf weiteren Zusatz dieses Fluorides und zwar wurden die besten Resultate erhalten bei Zusatz der doppelten Menge des Gewichtes des angewandten Metalles. Ferner zeigte sich, dafs das sonst in wss. HF ll. Gemisch der Oxyde nach dem Trocknen im Luftbade fast unl. wird, weshalb man sein Gewicht in einem besonderen Vers. bestimmen mufs. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 681. 31/7. [9/5.*] Sydney). HAHN.

G. Fendler u. **C. Mannich**, *Über den Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten.* Vff. geben eine Literaturübersicht, aus der hervorgeht, dafs die in dem Ministerialerlafs vom 20. Juni 1905 vorgeschriebenen Methoden zum Nachweis von rohem Holzgeist in Spirituspräparaten den Anforderungen der Praxis genügen. Der Acetonnachweis mittels der LEGALschen Rk. ist als Ausleserk. zu handhaben. Fällt diese Rk. negativ aus, so ist die Abwesenheit von rohem Holzgeist, wie er in Deutschland zu Denaturierungszwecken vorgeschrieben ist, erwiesen. Andernfalls wird man zum endgültigen Nachweis die gleichfalls amtlich vorgeschriebene, von Vff. wie folgt ausgearbeitete Methylalkoholrk. heranziehen, die auf der Oxydation des A. zu Aldehyd beruht: 10 ccm der zu prüfenden Fl. werden in einem 50 ccm-Kölbchen, auf das mittels einfach durchbohrtem Gummistopfen ein 70 cm langes, in den Abständen 25 und 45 ccm vom Ende zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr als Dephlegmator und Kühler gesetzt ist, vorsichtig mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Man destilliert innerhalb 4—5 Minuten 1 ccm ab, mischt das Destillat mit 4 ccm 2%ig. H_2SO_4 und trägt unter Kühlen und Umschütteln nach u. nach 1 g sehr fein zerriebenes $KMnO_4$ ein. Ist die Violettfärbung verschwunden, so filtriert man, erhitzt das meist rötliche Filtrat 20—30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt ab u. mischt 1 ccm der farblosen Fl. unter gutem Kühlen mit 5 ccm konz. H_2SO_4 und verrührt die Mischung mittels eines Glasstabes mit 2,5 ccm einer frischen Lsg. von 0,2 g salzsaurem Morphin in 10 ccm konz. H_2SO_4. Enthielt das ursprüngliche Präparat mindestens 0,5% Methylalkohol, so ist die Fl. in 20 Min. intensiv violett oder rotviolett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt. (Vortrag von G. FENDLER auf der 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran, unter Berücksichtigung der neuesten Literatur ergänzt; Arbeiten aus dem Pharmazeut. Inst. der Univ. Berlin III. 1—18. 31/7. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

V. H. Veley, *Die Röse-Herzfeldsche und die Schwefelsäuremethode zur Bestimmung der höheren Alkohole. Eine kritische Betrachtung.* Die beiden genannten Methoden sind die offiziell für die Best. der sogen. Fuselöle in Spirituosen angenommen. Vf. prüfte die Genauigkeit der Methoden nach. Die Rose-Herzfeldsche Methode ist bei Anwendung einiger ziemlich zeitraubender Vorsichtsmafsregeln genügend genau. Bei der Schwefelsäuremethode hängt viel von der Konstruktion des Kolorimeters ab; aufserdem zeigen verschiedene Augen starke physiologische Verschiedenheiten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 398—402. 15/5. [2/4.*].) Posner.

Meth, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* Die Rk. von Rimini (Ann. di Farmacol. **98**. 97) auf Formaldehyd (Rotfärbung auf Zusatz von $FeCl_3$, salzsaurem Phenylhydrazin und HCl oder H_2SO_4) tritt auch, wenn auch mit etwas anderer Nuance u. geringerer Empfindlichkeit, mit *Akrolein* ein. Um Verwechslungen vorzubeugen, wird man daher, z. B. bei Unters. ranzig gewordener Fette auf Formaldehyd, besser die sehr empfindliche zweite Riminische Probe mit salzsaurem Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und NaOH anwenden. Diese Reagenzien geben mit Formaldehyd eine Blaufärbung, die mit Akrolein nicht eintritt. (Chem.-Ztg. **30**. 666. 4/7.) Bloch.

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 171; C. **1906**. I. 967.) Vf. beantwortet die inzwischen von Mehren auf dem Kongrefs zu Rom aufgeworfenen Fragen in Bezug auf einige Einzelheiten der Weinsäurebest. wie folgt. Die alkal. Kaliumtartratlsg. ist bis auf 15 oder 13 g einzudampfen. Der Zusatz von Eg. kann 3—4 ccm betragen und ist in der Kälte vorzunehmen. Das Gemisch ist 10 Minuten lang zu rühren. Die Ggw. von Calciumphosphat beeinflufst das Resultat nicht merklich, gleichviel, welcher Indikator zur Anwendung kommt. Die Ggw. von Eisenphosphat hat einen Verlust von ca. 1% Weinstein zur Folge, die Ggw. von Tonerde kann diesen Verlust auf 2% erhöhen.

Vorgeschlagene neue Fassung der Methode von Goldenberg und Géromont zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinhefen und gemischten Weinsteinen: 6 g fein pulverisierte Weinhefe digeriert man eine Stunde mit 9 ccm verd. HCl, D. 1,10, unter zeitweiligem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur, setzt ein gleiches Volumen W. hinzu, digeriert eine weitere Stunde, bringt die M. in einen 100 ccm-Kolben, füllt mit destilliertem W. bis zur Marke an und filtriert die Fl. durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäfs. 50 ccm des Filtrats gibt man in einen konischen Kolben, in dem sich 18 ccm einer 20%ig. K_2CO_3-Lsg. befinden, erhitzt die Fl. allmählich bis zum Sieden und erhält sie darin 15—20 Minuten, je nach der Menge des vorhandenen Calciumtartrats. Man filtriert die Fl. nunmehr an der Pumpe ab, giefst das Filtrat in eine tarierte Porzellanschale, wäscht Kolben und Filter mit sd. W. bis zur neutralen Rk. und dampft die vereinigten Fll. auf dem Wasserbade auf 15, höchstens 13 g ein. Nach Ablauf einer Viertelstunde setzt man 3—4 ccm Eg., D. 1,064, hinzu und rührt ohne Unterbrechung 10 Minuten lang. An diesem Punkte kann eventuell die Best. bis zum anderen Tage unterbrochen werden. Den Inhalt der Schale versetzt man jetzt mit 100 ccm 96%ig., mindestens jedoch 94%ig. A., rührt 5 Minuten, damit der Nd. kristallinisch wird, giefst den A. durch ein Filter ab, gibt auf den Rückstand von neuem 10 ccm A., dekantiert denselben wiederum und wiederholt diese Operation zehnmal. Man bringt den Nd. sodann völlig auf das Filter, wäscht Filter und Nd. so lange mit A. aus, bis Lakmuspapier von der abtropfenden Fl. nicht mehr verändert wird, bringt den Nd. samt Filter in die Schale zurück, gibt 100 ccm destilliertes W. hinzu, kocht eine Minute lang und titriert sogleich unter Benutzung einer Natronlauge, von der 50 ccm eine Lsg. von 1 g Kaliumditartrat in 100 ccm sd. W. neutra-

lisieren. Als Indikator dient Phenolphtaleïn. Als übliche Korrektur sind bei 20%ig. Hefen 0,70, bei einem Gehalt von 20 + n% 0,70 + (n × 0,2) in Abzug zu bringen. — Bei der Analyse der Weinsteine nimmt man 3 g in Arbeit und unterläfst die Anbringung einer Korrektur. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 571—75. 5—20/6.) DÜSTERBEHN.

J. F. Tocher, *Die Auffindung von Citraten und Tartraten.* Bei Gelegenheit von Arbeiten über die Trennung von Ni u. Co sind dem Vf. einige Besonderheiten im Verhalten der Metalllsgg. bei Ggw. von weinsauren und citronensauren Salzen aufgefallen und haben zur Ausarbeitung des folgenden Verf. zum Nachweis von Tartraten, Citraten und Malaten geführt: Konz. H_2SO_4 und Erhitzen liefern eine verkohlte M. bei *Weinsäure*, eine gelbliche Lsg. bei *Citronensäure*, eine dunkle Lsg. bei *Äpfelsäure*. Fügt man einige ccm Kobaltnitratlsg. und dann einen Überschufs von NaOH-Lsg. hinzu, so gibt *Weinsäure* mit dem Nitrat eine rote Lsg., die mit NaOH farblos wird, beim Kochen aber sich tiefblau färbt, um beim Abkühlen wieder zu verblassen. *Citronensäure* gibt eine tiefblaue Lsg. und, wenn man die neutrale Lsg. mit $CaCl_2$ kocht, einen Nd., *Äpfelsäure* gibt gleichfalls eine tiefblaue Lsg., mit $CaCl_2$ aber keinen Nd., und entwickelt beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 und K-Dichromat Geruch nach reifen Früchten. Die Rkk. scheinen in Beziehung zu stehen zu der Hydroxylgruppe der Verbb., weil 14 andere organische SS., die diese Gruppe nicht haben, auch die eigentümliche Rk. nicht geben. SS. wie Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Salicylsäure gaben alle auf Zusatz von NaOH einen bläulichen Nd., wie ihn auch die anorganischen Salze liefern, Gallus-, Gerb- und Carbolsäure gaben purpurne Lsg. und weinroten, bezw. grünlichen Nd. Keinen Zusammenhang haben die Rkk. mit der Asymmetrie des Moleküls, weil racemische Weinsäure ebenso wie Rechtsweinsäure reagierte, u. Citronen- und Äpfelsäure ja inaktiv sind.

Keine Ähnlichkeit mit den Rkk. der Wein-, Citronen- und Äpfelsäure haben auch die Rkk. der anorganischen SS. mit dem alkal. Co-Reagens. Die tiefblauen Co-Silikate werden beim Kochen mit Alkali purpurn, die blauen Co-Phosphate bilden mit ziemlich konz. Sodalsg. eine weifsliche, feste, gelatinöse M., und Co-Cyanide ändern die Farbe von Purpur zu dunkleren Tönen u. liefern eine gefärbte Lsg. Ammoniumpersulfat u. $KMnO_4$ liefern beide den pechschwarzen, schuppigen Nd. von Kobalti-Kobaltooxyd. Die gewöhnliche Rk. auf Zusatz von Alkali zu den anorganischen Co-Salzen aber ist die B. eines Nd. des blauen Hydrates, der beim Kochen oder Schütteln in verschiedener Weise nachdunkelt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 87. 28/7.) LEIMBACH.

Armand Gautier und Clausmann, *Über einige Schwierigkeiten, welche sich bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen ergeben.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 513—19. 5—20/6. — C. **1906**. I. 1189.) DÜSTERBEHN.

Henry Leffmann, *Neue Reaktion auf Saccharose und Milchzucker.* Befriedigender als die Verkohlung mit H_2SO_4 ist die Rk. mit Sesamöl u. HCl. Man mischt 1 ccm Sesamöl und 1 ccm konz. HCl, fügt etwa 0,5 g der zu untersuchenden Substanz hinzu, schüttelt kurz, aber intensiv, u. läfst 30 Minuten lang stehen. Man kann so noch weniger als 1% Saccharose erkennen, wenn man länger stehen läfst. — Die Methode kann zur *Auffindung von Saccharose in Milchprodd.* verwendet werden, sowie bei der Unters. eines neuen Rahmverdickungsmittels, das aus CaO und Saccharose besteht. (Chem.-Ztg. **30**. 638. 27/6. Philadelphia.) BLOCH.

W. D. Horne, *Die Klärung mit trockenem Bleisubacetat in der optischen Analyse*

zuckerhaltiger Substanzen. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23.** 635 u. 638; C. **1906.** I. 969.) Neuere Unterss. haben ergeben, dafs durch den Pb-Nd. kein *Zucker* eingeschlossen oder zurückgehalten wird, und dafs bei der mit Hilfe der trockenen Klärung bestimmten Polarisation bei geschleuderten Zuckerrohrzuckern, Moskovaden und Melassezuckern nur + Differenzen von 0,034—0,06°, bei der gewöhnlichen Polarisation dagegen solche von 0,142—0,255° gegenüber der theoretischen erhalten werden. Die Differenzen sind auf die Ggw. unl. Stoffe in den Rohzuckern und auf noch unbekannte Ursachen zurückzuführen. Nach allem kann die trockene Klärung unbedenklich empfohlen werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23.** 1409—11. Juni. Vortrag, geh. auf d. Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

Theodor Koydl, *Die Bewertung des Rohzuckers nach Kristallgehalt und Kristallbeschaffenheit.* Vf. berichtet über die von anderen Autoren und von ihm ausgeführten Verss. zur *Best. des Kristallgehaltes der Rohzucker* und zeigt, dafs man bei Anwendung von 8 Waschfll., von denen die erste aus 85%ig., mit Essigsäure versetztem Methylalkohol, die letzte aus Aceton und die übrigen aus stufenweise sich verändernden Mischungen beider bestehen, zu brauchbaren Zahlen gelangt. Aber auch das viel ältere PAYEN-SCHEIBLERsche Verf. führt zum Ziel, wenn man zunächst 86%ig. A., mit 5 Vol.-% Essigsäure versetzt, auf den Rohzucker bringt und die Lsg. mit 92%ig. A., dann mit 95%ig. und schliefslich mit absol. A. verdrängt (die ersten 3 Lsgg. sind mit Zucker zu sättigen). Eine Kristallisation aus den Muttersirupen während des Waschprozesses ist nach hierauf bezüglichen Verss. nicht zu befürchten, ebensowenig geht von dem vorhandenen Kristallzucker etwas in Lsg. Das Verf. wurde an 57 eingehend untersuchten Erstprodd. böhmischer Fabriken geprüft. Die hierbei gemachten Beobachtungen haben zu dem Ergebnis geführt, dafs der Kristallgehalt und die nach dem Waschen leicht zu ermittelnde Kristallbeschaffenheit als wertvolle Hilfsmittel für die Bewertung der Rohzucker für Raffineriezwecke, sowie für die Kontrolle einer rationellen Arbeit bei der Erzeugung des Rohzuckers anzusehen sind. Die gewaschenen Kristalle der Rohzucker zeigten ein um ein geringes höheres spezifisches Drehungsvermögen als chemisch reiner Zucker, so dafs ein Teil der Pluspolarisation der Rohzucker in den Kristallen selbst zu suchen zu sein scheint. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35.** 277—321. Nestomitz.) MACH.

G. Patein, *Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung der Laktose in der Milch.* Die vom Vortragenden gemachten Vorschläge sind schon in der früheren Veröffentlichung (J. Pharm. Chim. [6] **20.** 501; C. **1905.** I. 301) enthalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23.** 1415—18. Juni. Vortrag, geh. auf dem Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

C. J. Koning, *Die Storchsche Reaktion. Vorläufige Mitteilung.* DE JONG und DE GRAAFF (Tijdschr. v. veeartsenijkunde Nr. 9. Juni 1906) geben an, dafs der negative Verlauf der *Reaktion mit p-Phenylendiamin und* H_2O_2 auf eine Erwärmung der *Milch* bis 80° oder höher ohne Rücksicht auf die Dauer hinweist. Sie erhielten die Rk. aber noch in 10 Minuten, wenn sie die Milch sehr rasch auf 86° erhitzten. Für die Bereitung pasteurisierter Milch kommt so rasche Erhitzung praktisch nicht in Betracht, und auf Grund seiner Erfahrungen beim Pasteurisieren hält Vf. eine Erwärmung der Milch auf 73—74° für hinreichend, um die genannte Rk. negativ verlaufen zu lassen.

Gegenüber BABCOCK, der behauptet hat, dafs das H_2O_2-zersetzende Vermögen der Milch in Beziehung zur STORCHschen Rk. steht, macht Vf. darauf aufmerksam,

dafs eine 30 Minuten auf 65° erwärmte Milch H_2O_2 nicht mehr zersetzt, wohl aber die STORCHsche Rk. noch gibt. (Pharmaceutisch Weekblad **43.** 741—43. 14/7. [Juni.] Bussum.) LEIMBACH.

F. H. Alcock, *Formalin in Milch* läfst sich sicher erkennen, wenn man zu 2 ccm Milch das gleiche Volumen 20%ig. KOH-Lsg. setzt und heftig schüttelt, einen Überschufs starker HCl zugibt und vorsichtig erwärmt. Es bildet sich ein Koagulum, das je nach der Menge gegenwärtigen Formalins mehr oder weniger tief violett gefärbt ist, während die darunter befindliche Fl. farblos bleibt. (Pharmaceutical Journal [4] **23.** 28. 14/7.) LEIMBACH.

Herm. Merkel, *Über die Verwendung von Formalinlösungen bei der Uhlenhuthschen Blutuntersuchung.* Der von LOELE (S. 716) empfohlene Zusatz von Formol-NaCl-Lsg. ist zweckmäfsig, wenn man sich auf die Sterilität des Materials nicht völlig verlassen kann. Dagegen ergab ein Kaninchen-Menschenserum, das nur für Menschenblut spezifisch war, bei Verwendung der LOELEschen Formalinkalklsg. auch in Auszügen von Ziegen-, Schweine- und Schafblut einen Nd. Auch andere spezifische Sera lieferten bei Anwendung der Formalinkalklsg. falsche Resultate. Daher mufs letztere von der Benutzung für die forensische Blutdiagnose ausgeschlossen bleiben. Die Beobachtungen, die Vf. mitteilt, zeigen aber ferner noch, wie wichtig es ist für die Zuverlässigkeit der biologischen Bluteiweifsprobe, vor jeder forensischen Unters. auf eine bestimmte Blutart wieder die Spezifität des zur Verwendung gelangenden Serums, und zwar stets unter Beiziehung einer möglichst grofsen Zahl von Tierblutproben zu prüfen. (Münch. med. Wchschr. **53.** 1520—22. 31/7. Erlangen. Patholog. Inst.) PROSKAUER.

Ottorino Carletti, *Neue Methode zum Nachweis freier Mineralsäuren bei Gegenwart organischer Säuren. Furfurol* verbindet sich bekanntlich mit aromatischen Aminen zu basischen Farbstoffen, und es gründet sich hierauf die JORISSEN-LINDETsche Rk. zum Nachweis von Furfurol in A. Vf. fand aber, dafs diese Rk. bei Anwendung von *Anilin* nur bei Ggw. organischer SS. eintritt, nicht aber bei Anilinsalzen mit Mineralsäuren oder nach Zusatz der letzteren zu dem ursprünglich mit organischen SS. verbundenen Anilin. Man kann daher auf diese Weise kleine Mengen freier Mineralsäuren z. B. im *Wein* und *Essig* nachweisen. Zu diesem Zweck eignen sich die folgenden zwei Lsgg. a) 5 g reines Anilin werden mit 20 g konz. Essigsäure versetzt und mit destilliertem W. auf 100 ccm aufgefüllt, und b) 1 g frisch bereitetes Furfurol wird mit 95%ig. A. zu 100 ccm aufgefüllt. Man verfährt folgendermafsen: Zu 50 ccm vorher mit Tierkohle entfärbtem Wein oder Essig fügt man 25 ccm 95%ig. A, nimmt von diesem Gemisch 10 ccm, fügt 5 Tropfen der Lsg. a) hinzu, schüttelt etwas und mischt mit 5 Tropfen Furfurollsg. Bei Abwesenheit freier Mineralsäuren wird fast sogleich eine deutliche Rosafärbung auftreten, die in einer halben Stunde ihre höchste Intensität erreicht. Enthält dagegen der Wein oder Essig eine freie Mineralsäure (H_2SO_4, HCl oder HNO_3, selbst nur $^1/_{1000}$), so behält die Fl. ihre ursprüngliche schwache, grünliche Färbung unverändert bei. Diese genügend empfindliche Methode versagt nur bei gegipsten Weinen. (Boll. Chim. Farm. **45.** 449—51. Juni.) ROTH-Cöthen.

E. H. Farr und **R. Wright**, *Das Salpetersäureverfahren für die Bestimmung des Strychnins.* Vff. geben folgende Einzelheiten des von der U. S. P. angenommenen Verf. der Strychninbest., mit dem sie selbst sehr zufriedenstellende Resultate erhalten haben: Das gesamte Alkaloid, in der üblichen Weise aus 5 ccm fl. Extrakt oder 25 ccm Tinktur erhalten, wird auf dem Wasserbad in 15 ccm 3%ig. H_2SO_4

gelöst, die Lsg. auf 50° abgekühlt und nach Zusatz von 3 ccm einer Mischung gleicher Teile HNO_3 (D. 1,42) und W. 10 Minuten bei Seite gestellt. Im Scheidetrichter setzt man dann 50 ccm Pottaschelsg. B. P. zu und schüttelt mit 1 × 10 und 2 × 5 ccm Chlf. Die Chlf.-Lsgg. gibt man in ein gewogenes Porzellanschälchen mit 3 ccm Amylalkohol, vertreibt das Chlf. im w. Luftstrom u. trocknet schliefslich auf dem Wasserbad. Das Strychnin wird dabei in oft ganz weifsen, gewöhnlich aber leicht gefärbten Kristallen erhalten. (Pharmaceutical Journal [4] **23.** 83. 28/7.)
LEIMBACH.

E. W. Mann, *Bemerkung über Strophantus und Strophantin.* Untersucht wurden 1. Samen aus einer Handelsware Strophantus unbekannter Herkunft, 2. Samen von Strophantus Kombé „Mandala brand", 3. von Strophantus Nicholsoni, 4. von Strophantus gratus. Die zwei ersten gaben mit 80%ig. H_2SO_4 grüne Färbung, 3. wurde auffallend rot, 4. zeigte gelbliche Nelkenfarbe. Der Ölgehalt der Samen war 34,08, 34,76, 29,90, 35,01%; die D. des Öles 0,9249, 0,9278, 0,9219, 0,9230; freie S. als Ölsäure berechnet 7,55, 6,84, 14,34, 5,17%; VZ. 192,6, 189,7, 190,5, 191,3; Jod wurde in 18 Stunden absorbiert 100,7, 99,4, 99,7, 93,3%. F. der Fettsäuren 33°, 33°, 33°, 29°. Strophantingehalt 7,27, 6,87, 3,69, 7,76%; Farbrk. des Strophantins mit 80%ig. H_2SO_4 1. und 2. tief grün, 3. und 4. braun. Strophantin nach der Strophantidinmethode bestimmt 9,36, 8,92, 7,36, 3,88%. Die Strophantidinmethode ist zuerst von BARCLAY (Pharmaceutical Journal 28/11. 1896) beschrieben worden und beruht auf der Hydrolyse des Strophantins zu Strophantidin. Sie gab hier ganz andere Werte als die bei der ersten Strophantinbest. angewendete Methode, für die Vf. folgende Vorschriften gibt: 100 g Samen werden gepulvert und mit PAe. ausgezogen; das Öl wird in der üblichen Weise getrennt und untersucht. Das ölfreie Pulver wird lufttrocken auf einen Dreschelextraktor gebracht und 30 Stunden mit kochendem absol. A. perkoliert, das Perkolat wird abgedampft und der Rückstand k. mit W. aufgenommen. Zu der wss. Fl. setzt man einen leichten Überschufs einer Lsg. von basischem Pb-Acetat, filtriert, behandelt das Filtrat mit einem Überschufs von Na_2SO_4, filtriert, verdampft das Filtrat bei niederer Temperatur mit 10 g feinem Sand, pulvert das Prod. und zieht es im Soxhlet mit sd. Amylalkohol aus. Die Hauptmasse des Lösungsmittels entfernt man auf dem Wasserbad, trocknet aber vollständig bei 60°.

Schon aus den verschiedenen Resultaten der beiden Methoden, ganz sicher aber aus dem Ergebnis der physiologischen Unters., wonach die lethale Dosis pro 100 g Frosch bei 3. innerhalb der Versuchsgrenzen gar nicht erreicht wurde, bei 2. mit 5 Minims (1 Minim = 64,8 mg), bei 4. mit 3,8 Minims erreicht war, ging hervor, dafs es sich in den verschiedenen Pflanzen um Glucoside verschiedener chemischer Zus. handelte, dafs demnach eine chemische Prüfung von Strophantus nur Wert hat, wenn der botanische Charakter sicher gestellt ist, dafs aber anderenfalls nur die physiologische Unters. entscheiden kann. (Pharmaceutical Journal [4] **23.** 93—94. 28/7.)
LEIMBACH.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1905.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13.** 74—76. April. 105—9. Mai. 134—37. Juni. 158—61. Juli u. 182—87. Aug.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.* Vf. wendet sich gegen die „Berechnungen" von HEINZ (S. 175) über die Wirksamkeit der Kugeltürme und

Plattentürme und hebt die Vorzüge der letzteren hervor unter Anerkennung der sinnreichen Konstruktion und weiten Verbreitung der ersteren. Er zieht den Kugelturm dem Koksturm vor, weil in ersterem die Gaskanäle enger und regelmäfsiger sind und gebrannter Ton dem reduzierenden Koks überlegen ist. Der Plattenturm hat seine richtige Stätte da, wo es sich nicht nur um mechanische Absorption, sondern auch um chemische Rk. handelt, wie bei den Türmen der Schwefelsäurefabriken. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1125. 22/6. [19/5.].) BLOCH.

E. Hartmann und **F. Benker**, *Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozefs.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 132; C. **1906**. I. 975.) Besprechung der wichtigeren Konstruktionen, besonders des sogenannten Duccoofens. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1125 bis 1134. 22/6. 1188—95. 29/6. [17/4.].) BLOCH.

M. Simonis und **R. Rieke**, *Elektrische Versuchsöfen mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse.* Beschreibung einiger *Ofentypen,* die, auf dem BRONNschen Verf. elektrischer Widerstandserhitzung beruhend, vor allem dazu bestimmt sind, als keramische Versuchsöfen zu dienen. Diese Öfen sind zur Erreichung jeder beliebigen Temperatur geeignet. Die Höhe der erreichbaren Temperatur ist nur durch die Schmelzbarkeit des Ofenmaterials begrenzt. Auch andere Nachteile der keramischen Öfen kommen bei den elektrischen Versuchsöfen nicht in Frage. Konstruktion und Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1231—33. 6/7. [7/5.] Berlin. Chem.-techn. Versuchsanstalt bei der königl. Porzellanmanufaktur.) BLOCH.

F. Heyl, *Universaltrockenapparat.* Beschreibung und Skizzierung eines für alle nichtflüssigen und klebenden Materialien, wie Getreide, Gras, Grummet, Gemüse, Hopfen, Samen, Obst, Rohzucker, Chemikalien, Sand, geschnitzelte Rüben, Kartoffeln und Biertreber etc., bestimmten Trockners. — Hersteller: F. HEYL und P. HEIL, Darmstadt. (Chem.-Ztg. **30**. 666. 4/7.) BLOCH.

Ernst Brezina, *Die Donau vom Leopoldsberge bis Prefsburg, die Abwässer der Stadt Wien und deren Schicksal nach ihrer Einmündung in den Strom.* Die Arbeit bringt zunächst eine Zusammenstellung der auf „Flufsverunreinigung" bezüglichen Literatur, und berichtet dann über eigene Beobachtungen, die auf einer Reihe von Donaufahrten gemacht wurden. Es werden die Analysen des Donauwassers von verschiedenen Teilen der beobachteten Strecke, sowie von Abww., die hier in Betracht kommen, mitgeteilt und besprochen; berücksichtigt sind ferner die bakteriologische Beschaffenheit und besonders die bei Bruttemperatur wachsenden Keime im W. Von der Best. der „*Sauerstoffzehrung*" (vgl. Arch. f. Hyg. **38**. 215; **46**. 64; Festschr. f. KOCH 577; C. **1900**. II. 1160; **1903**. I. 532; **1904**. I. 1300) sagt Vf., dafs sie nächst der Keimzählung die beste und feinste der von ihm angewendeten Methoden sei. Vf. zieht aus seinen Unterss. Schlüsse über die Vorgänge der Selbstreinigung in der Donau. (Z. f. Hyg. **53**. 369—499. Wien. Hyg. Inst.) PROSK.

M. G. Levi und **M. Voghera**, *Weitere Untersuchungen über die Funktion des Katalysators im Deacon-Prozefs (Chlordarstellung). II.* LEVI und BETTONI waren (Gaz. chim. ital. **35**. I. 320; C. **1905**. II. 173) zu dem Schlusse gekommen, dafs die Avidität des Katalysators zum W. das Ausschlaggebende ist, während alle bisherigen Erklärungsverss. versagen. Die Vff. verwenden nun noch andere Katalysatoren als $CuCl_2$ und prüfen ihre Theorie. Die Trocken-, Mefs- und Mischvorrichtungen werden verbessert, der Bimsstein in Körnerform verwendet, der Gasstrom verlangsamt. Das resultierende Gasgemisch wird nicht mehr mit H_2SO_4 getrocknet, weil die S. HCl und Cl_2 absorbiert.

CuO gibt bei 300° in einem trockenen Gemisch von gleichen Teilen HCl und Luft Cl_2 und $CuCl_2$. In 27 Stunden wurden unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen bei 300° 21% des $CuCl_2$ im Oxychlorid und Cl_2 zersetzt, bei 400° entwickelt sich die gleiche Menge Cl_2 bereits in 8 Stunden. Oberflächliche Verwandlung des $CuCl_2$ in Oxychlorid durch zu scharfes Trocknen verhindert bei 250° jede Cl_2-Entw. und verringert sie bei 400°.

Die Ausbeute steigt, wenn die Menge HCl im Gasgemisch sinkt. Doch sind die einzelnen Verss. quantitativ nur bis zu einem gewissen Grad vergleichbar, da kleine physikalische oder chemische Unterschiede im Katalysator von grofsem Einflufs sind. Benutzt man denselben Katalysator längere Zeit (40 Stunden), so zeigt sich keine Abnahme seiner Wirksamkeit.

Mit $CuSO_4$ bei 400° und einem Verhältnis von Luft : HCl wie 6 : 1 erhalten die Vff. in 2 Stunden eine Cl_2-Ausbeute von 55%, wobei das $CuSO_4$ fast unverändert bleibt. Es bildet sich ganz wenig Chlorid. Die Ausbeute ist geringer als beim Arbeiten mit $CuCl_2$ als Katalysator. Trockenes HCl-Gas verwandelt $CuSO_4$ bei 400° partiell in $CuCl_2$. Verwendet man $CuSO_4$ als Katalysator, so nimmt seine Wirksamkeit mit der Zeit erheblich ab.

$CaCl_2$ ist kein guter Katalysator, obgleich das Salz die allergröfste Avidität zum W. hat. Die Ausbeuten (3—8%) steigen mit der Temperatur, aber schwach. $BaCl_2$ gibt selbst bei 525° kein Cl_2; hingegen ist $MgCl_2$ ein sehr guter Katalysator, es verliert erhebliche Cl_2-Mengen bei der Rk. $NiCl_2$ ist nicht günstig.

Die alte Hypothese von Deacon (B. von Oxychloriden) erklärt die Versuchsdaten in dieser Arbeit sehr gut. Je mehr das Metall zur B. von Oxychloriden neigt, ein desto besserer Katalysator ist es (cf. Mg und Ca!) Es dürfte sich also um eine Katalyse mit Zwischenrkk. handeln.

Eine temporäre B. von Hydraten wäre ebenfalls eine gute Erklärung. Die Instabilität von Hydraten bei den hohen Temperaturen wäre kein Hindernis; der sofortige Zerfall der Hydrate würde den katalytischen Effekt geben, wobei der Katalysator, der Definition gemäfs, schliefslich unverändert bleibt.

Die von Haber (Thermodynamik technischer Gasrkk.) angegebene Formel für den Deacon-Prozefs, welche die Resultate von Lunge u. Marmier so gut wiedergibt, schliefst die intermediäre B. von Hydraten nicht aus. Das negative Resultat mit $CaCl_2$ erklärt sich vielleicht durch Hydrolyse, die die an sich schon komplexe Rk. noch mehr kompliziert.

Beim $MgCl_2$ liegt die Sache anders, da das bei der Hydrolyse gebildete $Mg(OH)_2$ weit leichter zerfällt als das $Ca(OH)_2$. Dafs $CuCl_2$ und $NiCl_2$, die bei höheren Temperaturen Cl_2 abgeben, mit steigender Temperatur bessere Katalysatoren werden, steht mit der alten Deaconschen Theorie im Einklang u. mit der Hydrattheorie der Vff. nicht im Widerspruch. Die Verss. mit $CuSO_4$ stützen die Hydrattheorie. Die in der ersten Arbeit studierte Stabilität und Wirksamkeit der Oxychloride bei verschiedenen Temperaturen sprechen gegen die Deaconsche Theorie; jedenfalls genügt die Theorie allein nicht zur Erklärung aller Tatsachen. Der Deacon-Prozefs scheint also ein Prozefs mit doppelter Katalyse zu sein.

In der Technik mufs man nach Möglichkeit vermeiden, dafs die HCl mit Fe in Berührung kommt, da sonst Eisenchlorid in den Katalysator destilliert, dort zu Oxyd zers. wird und den Katalysator schwächt. Die Vff. berufen sich auf eigene Verss., Beispiele aus der Technik und auf Verss. in der Grofsh. chem. techn. Prüfungs- u. Versuchsanstalt in Karlsruhe. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 513—34. 18/7. 1906. [12/10. 1905.].)

W. A. Roth-Greifswald.

Alexander Lampen, *Ein elektrischer Widerstandsofen für die Messung hoher Temperaturen mit dem optischen Pyrometer.* Mittels des vom Vf. angegebenen

Widerstandsofens, über den näheres aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals zu ersehen ist, wurde der Reaktionsverlauf beim Erhitzen eines der Gleichung $3C + SiO_2 = 2CO + SiC$ entsprechend zusammengesetzten Gemisches aus Sand und Koks beobachtet. Es zeigte sich, dafs die Rk. bei ca. 1600° beginnt. Die B. von kristallisiertem *Siliciumcarbid* (Carborundum) beginnt zwischen 1900 und 2000° und die Zers. in Silicium und Graphit zwischen 2200 und 2240°. Der erstere Punkt ist früher zu 1950°, der letztere zu 2220° ermittelt worden. Bei der Verwendung reiner Materialien und bei Prüfung innerhalb enger Temperaturintervalle wurden bei 1615° die ersten Anzeichen einer Rk. beobachtet, während bei 1600° die Ggw. von Carbid nicht mit Sicherheit nachweisbar war.

Bei der Unters. eines Gemisches aus fein gepulvertem Koks und Calciumoxyd ergab sich, dafs nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 1700° die Ggw. von *Calciumcarbid* nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, während bei 1725° Spuren und bei 1740° mehr Carbid nachgewiesen werden konnte.

Vf. hat sodann annähernde Beststt. der FF. einiger schwer schmelzbarer Materialien ausgeführt. Feuerfester Ton (Henry Maurer N. Y.) zeigte bei 1350° keine Veränderung und war bei 1400° geschmolzen, feuerfeste Ziegel (Henry Maurer No. 2 A) waren bei 1550° teilweise, bei 1600° vollkommen geschmolzen, Tiegelporzellan (Dresden) zeigte bei 1600° abgerundete Ecken u. war bei 1650° geschmolzen, Stücke reinen Quarzes zeigten bei 1650° abgerundete Ecken und waren bei 1700° geschmolzen, Magnesiaziegel mit hohem Eisengehalte zeigten bei 1900° abgerundete Ecken u. waren bei 2000° vollkommen geschmolzen, im elektrischen Flammenbogen geschmolzen gewesene Magnesia schmolz bei 2000°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 846—53. Juli. [15/3.] Columbia Univ. Elektrochem. Lab.) Alexander.

S. A. Tucker und **Alexander Lampen**, *Die Messung der Temperatur bei der Bildung von Carborundum.* Wenn ein Carborundumofen der gebräuchlichen Form nach der Benutzung geöffnet wird, so zeigen sich scharfe Grenzlinien zwischen den Schichten von Graphit, Carborundum (kristallisiertes Siliciumcarbid) und Siloxicon (amorphes Siliciumcarbid). Wenn es möglich gemacht wird, dafs unter einheitlichen Bedingungen an verschiedenen Punkten des Querschnittes Temperaturmessungen ausgeführt werden, so kann die Temperatur der B. von Carborundum und dessen Zers. in Graphit und Silicium leicht bestimmt werden. Vff. erreichten dies durch Anwendung eines Ofens, durch dessen Mitte ein horizontales Graphitrohr geführt war. Das Graphitrohr enthielt einen Pfropfen, der an jeden beliebigen Querschnitt geschoben werden konnte, und dessen Temperatur mit einem optischen Pyrometer gemessen wurde. Als Bildungstemperatur für Carborundum (d. i. der Punkt, wo das amorphe Carbid in das kristallisierte übergeht) wurden bei zwei Verss. 1920° und 1980° ermittelt, während als Temperatur der Zers. in Graphit und Silicium 2218 u. 2223° gefunden wurden. Die Grenzlinie zwischen Siloxicon u. Carborundum ist weniger scharf als die Linie zwischen Carborundum und Graphit. Dies erklärt die Verschiedenheit der Resultate bei der Best. der Bildungstemperatur des Carborundums. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 853—58. Juli. [15/3.] Columbia Univ. Elektrochem. Lab.) Alexander.

Walter C. Hancock, *Einige Temperaturbeobachtungen beim Brennen von Waren aus feuerfestem Ton.* Vf. mifst mit einem elektrischen Pyrometer die Temperatur beim Brennen eines gewöhnlichen Ringofens und gibt die Resultate im Diagramm wieder, Auffallend ist besonders das lange Stehenbleiben der Temperatur bei 500°, das zeigt, dafs hier Wärmeabsorption und Dehydratisierung des Tons stattfindet. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 615—16. 16/7. [16/5.*].) Posner.

B. L. Vanzetti, *Über die Siliciumverbindungen vom Eisen. Ein Fall der Bildung von Siliciden im elektrischen Ofen.* Vf. beobachtete die B. eisenhaltiger Verbb. beim Erhitzen von Mischungen von Silicium, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen, und zwar stammte das Eisen aus dem zu den Verss. benutzten Koks. 20 kg feiner Koks wurden, mit 20 kg kieselhaltigem Glassand und 50—60 kg frischem Kalk innig gemischt, der Einw. eines Stromes von 800 Amp. und 80 Volt etwa 2 Stunden in einem im Inneren mit Magnesia ausgekleideten elektrischen Ofen unterworfen, wobei eine Temperatur nahe an 3000° erreicht wurde. Metallkügelchen sammelten sich in der geschmolzenen M. nahe am Boden; dieselben zeigten (16 Proben) eine D. von 5,76—6,29, eine Härte nahe 7 (MOHSsche Skala) und ein gleichmäfsiges physikalisches und chemisches Verhalten. Verd. Mineralsäuren greifen nicht, konz. nur langsam und in der Wärme an; KOH-Lsgg. wirken in der Wärme, weit energischer im geschmolzenen Zustande; auf den Magneten sind sie ohne Einflufs. Bei der Analyse zeigten 4 Proben eine Zus. von 65,74—67,21% Fe und 33,00—34,10% Si (Theorie für FeSi: Fe 66,43 und Si 33,57). Die B. dieses *Ferrosiliciums* ist so zu erklären, dafs das freigemachte Si mit dem aus der Kohle (der Koks enthielt etwa 3% Fe_2O_3) reduzierten und eventuell schon verkohlten Eisen in Verb. tritt. Das Si vertreibt den C und tritt an seine Stelle. Bei Ggw. anderer zum Si Affinität zeigender Elemente verteilen sich diese zwischen den betreffenden Metallen. So entstand bei Zusatz von etwas Cu keine homogene M., etwas Si-haltiges Cu, met. Fe, eine kristallinische M. der Formel Fe_2Si — 2 Proben ergaben Fe 80,36—80,49%, Si 19,61—19,78%, ber. für Fe_2Si 79,83, bezw. 20,17 — und ganz wenig FeSi. — Bei 3-stdg. Erhitzen bei noch höherer Temperatur — Verflüchtigung des Kalks — fanden sich auch in der grauschwarzen harten M., die zum gröfsten Teil aus Calciumsilikat bestand, Metallkügelchen, D. 3,96—5,54, die aber keine konstante Zus. aufwiesen. Jedenfalls geben diese Verss. der B. von Ferrosiliciumverbb. aus Gemischen mit so geringen Mengen Fe und die so grofse Beständigkeit derartiger Verbb. gegenüber selbst energischen Reaktiven einen Beweis für die grofse Affinität von Fe und Si. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 498—513. 18/7. 1906. [Juli 1905.] Mailand. Allgem. chem. Lab. K. höhere Agrikulturschule.) ROTH-Cöthen.

W. Lermantow, *Über Härtebestimmungen fester Körper.* Auf Grund einiger Verss. mit gehärteten *Stahlsorten* schliefst Vf., dafs die „sklerometrische Härte" der Mineralogen und die „absolute Härte" von HERTZ-AUERBACH ganz verschiedene Eigenschaften derselben Stoffe darstellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. Phys. Teil. 82—85. 4/7. [12/1.] Petersburg. Phys. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Arthur H. Hiorns, *Einwirkung gewisser Elemente auf die Struktur und die Eigenschaften des Kupfers.* (Vgl. C. **1906**. I. 977.) Vf. untersucht den Einflufs anderer Elemente auf die Eigenschaften des Kupfers gleichzeitig durch Verfolgung der Gefrierpunktskurven (s. das Diagramm im Original) und durch die mikroskopische Prüfung der polierten und geätzten Schnittflächen (s. die Photogramme im Original). — *Arsen.* Die Gefrierpunktskurve zeigt die Existenz folgender Verbb.: Cu_5As, F. 685°. Cu_3As, F. 747°. Cu_5As_2, F. 847°. Cu_2As, F. 740°. Darüber hinaus existieren nur mechanische Mischungen. — *Antimon.* Die Gefrierpunktskurve zeigt ein Minimum bei 31,5% Sb, ein Maximum zwischen den Verbb. Cu_3Sb und Cu_2Sb und ein Minimum bei 75% Sb. — *Phosphor.* Die Kurve hat ein Minimum bei 8,21% P u. ein Maximum bei 14% P, welche Menge gleichzeitig die Sättigungsgrenze ist. — *Wismut.* Minimum bei 57% Bi. Die Kurve verläuft dann fast horizontal bis 70% Bi (Cu_3Bi_2 und Cu_2Bi?). — *Blei.* Minimum bei ca. 40% Pb. Dann fast horizontaler Verlauf von 45—80%. Es liefs sich weder eine chemische Verb., noch eine eutektische Mischung nachweisen. Wegen der Resultate der mkr.

Unters. muſs auf das Original verwiesen werden. Kleine Mengen (unter 1 %) aller untersuchten Verunreinigungen erniedrigen den F. des Cu. Zusatz gleicher Mengen wirkt in der Reihenfolge: Sb, As, P. Die schädliche Wirkung eines Bi-Zusatzes zum Kupfer ist bekannt. Es scheiden sich kleine Kügelchen von Bi aus, die die Homogenität des Metalles unterbrechen. Ähnlich wirkt Pb. Die Streckbarkeit des Cu wird von P wenig beeinfluſst; As vermindert dieselbe etwas, Pb stärker und Bi am stärksten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 616—24. 16/7.) POSNER.

F. Schubert, *Über einen aus Melasse gewonnenen blauen Farbstoff.* Vf. hat die Natur der grünen bis blauen Farbstoffe, die nach dem Verf. von WICHARDT (DRP. 167122; C. **1906**. I. 622) gewonnen werden, aufzuklären gesucht und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daſs die Farbstoffbildung nur in einer Reduktion der MoO_3 durch reduzierende Zuckerarten zu suchen ist, und daſs der WICHARDTsche Farbstoff oder doch wenigstens sein färbendes Prinzip mit dem blauen, in W. l. *Molybdän*oxyd von BERZELIUS identisch ist. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **35**. 274—76. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

Fr. Sachs, *Beziehungen zwischen dem Gehalt der Rüben und der Reinheit des Diffusionssaftes, sowie der gekochten Massen, die daraus hervorgehen.* Vortragender tritt für Verbesserung der Fabrikskontrolle, namentlich für die Best. der Reinheit der 1. Füllmasse durch die von ihm seit langem empfohlene indirekte Berechnung ein. An Stelle des Reinheits- und des Salzquotienten sind zweckmäſsig der Nichtzuckerquotient und der anorganische Quotient (Menge des Nichtzuckers, bezw. der Mineralstoffe auf 100 Tle. Zucker) zu setzen. An der Hand eines umfangreichen Materials, aus dem für die kontrollierten belgischen und holländischen Fabriken die Mittelzahlen für die Jahre 1892/93 bis 1904/05 berechnet wurden, werden sodann die Beziehungen zwischen dem *Zuckergehalt* der Rübe, dem Nichtzucker des Diffusionssaftes und der 1. Füllmasse und dem Aschengehalt der 1. Füllmasse, sowie die in der genannten Zeit eingetretenen Änderungen in diesen Beziehungen erörtert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1403—9. Juni. Vortrag, geh. auf dem Kongr. f. angew. Chem. in Rom.) MACH.

Al. Grosjean, *Über die Acidität der Diffusionssäfte.* Die während einer Kampagne durchgeführte Best. der Acidität des Diffusionssaftes nach HERME haben erkennen lassen, daſs die scheinbare Reinheit sich kaum ändert, u. die Glucosemenge klein bleibt, wenn die Acidität auf 100 ccm Saft bis 0,120 g S., als Oxalsäure berechnet, beträgt, daſs bei höherem Säuregehalt das Sinken der Reinheit bemerkbar wird, und zugleich die reduzierenden Verbb. zunehmen. In allen Fällen steht die Menge der letzteren im engen Zusammenhange mit der Acidität. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1418—20. Juni.) MACH.

Robart, *Beitrag zum Studium der Füllmassenarbeit.* Vf. erörtert an praktischen Beispielen die für den Fabriksbetrieb wichtige Berechnung der Menge des zurückzuführenden Ablaufes u. gibt Anleitungen für die zweckmäſsige Ausführung dieser Berechnungen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1421—28. Juni.) MACH.

Eug. Lallemant, *Verfahren zum vollständigen Ausziehen des Zuckers aus der Rübe ohne Erzeugung von Nachprodukten.* Durch Vervollkommnung der früher erfolglos gebliebenen Verff. ist es Vf. gelungen, den Zucker in sehr reiner Form durch Extraktion der Rübe mittels A. zu gewinnen. Die mit Hilfe der neueren Trocknungsapp. ohne Zuckerzers. getrockneten Rüben werden zur leichteren Extraktion des Zuckers möglichst fein gemahlen und in geeigneten App. mit 90 %ig. A.

bei 75° behandelt (auf 100 kg trockner Rüben 250 l). Der A. wird nach der Sättigung mit Zucker in einen Kühler gebracht, in dem sich nach Impfung mit Zuckerkristallen ein Teil des Zuckers ausscheidet, und wieder zurückgeführt, bis nach 10- bis 12maliger Wiederholung des Vorganges das Rübenpulver erschöpft ist. Derselbe A. läfst sich noch zur Extraktion von 4 weiteren Chargen verwenden, worauf der A. durch Dest. wiedergewonnen wird. Der Trockenrückstand, entsprechend der Rübe minus Zucker und W., ist ein sehr brauchbares und haltbares Futtermittel. Der im Kühlapp. ausgeschiedene, fein kristallinische Zucker ist zweckmäfsig sofort zu raffinieren. Die Installations- und Betriebskosten des Verf. sind nach Vf. niedriger als bei der gewöhnlichen Zuckerfabrikation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 1428—34. Juni.) MACH.

H. Ost, *Zur Geschichte der Strontianentzuckerung.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **19**. 609; C. **1906**. I. 1766.) DUBRUNFAUT und LEPLAY liefsen sich die Entzuckerung mit Strontian zuerst in Frankreich patentieren; sie haben aber das Verf. weder wissenschaftlich durchgearbeitet, noch im grofsen ausgeführt. Der wirkliche Erfinder ist Ingenieur MAX FLEISCHER, der mit seinem Sohne EMIL das Distrontiumsaccharat genau studierte und dann im Verein mit anderen das Verf. in die Praxis einführte (1867—70). SCHEIBLER hat dann das Saccharatverf. nochmals erfunden und Patente darauf erhalten (1880). (Z. f. angew. Ch. **19**. 1196—97. 29/6. [15/5.].) BLOCH.

H. Elion, *Einige Erfahrungen aus der Reinhefefabrikation.* (Vortrag vor dem 6. internationalen Kongrefs für angewandte Chemie in Rom.) Vf. verwendet noch ausschliefslich die im Herbst 1886 in den Betrieb eingeführten beiden Varietäten der Hefe. Sie haben ihren ursprünglichen Charakter völlig beibehalten. Das rührt wohl mit daher, dafs die Apparathefe nicht gleich dem Grofsbetrieb überlassen, sondern eine erste Bottichgärung bei praktisch ermittelten Bedingungen an Temperatur und Lüftung durchzumachen hat. Beim Abfüllen des App. wird die zur Einleitung der nächstfolgenden Gärung zurückgehaltene Hefe nicht möglichst von Bier befreit, sondern der gröfste Teil der vergorenen Fl. abgelassen, der Rest mit der Hefe aufgerührt und der App. so weit entleert, dafs die zur Einleitung der nächstfolgenden Gärung nötige Menge Hefe zurückbleibt. — Eine Entartung der Hefe konnte nach 10 Jahren nicht beobachtet werden, nur die Fähigkeit der Sporenbildung war geringer geworden; bei richtigen Züchtungsverhältnissen dürfte also die Hefe im Apparat ihre gewünschten Eigenschaften unbegrenzt lange beibehalten. — Vf. beschreibt eine Vorrichtung, um den Stand der Flüssigkeit in den Apparat leichter beobachten zu können, und empfiehlt gegenüber WICHMANN (LAFARS Handbuch der techn. Mykologie) die Anwendung von Dreiweghähnen zum Ein- u. Abfüllen bei Gärapp. (Chem.-Ztg. **30**. 635—36. 27/6. Haag.) BLOCH.

J. J. Reijst, *Das Kokosöl. Beitrag zur Kenntnis der Fette und Fettsäuren.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 271—90. [Dez. 1905.] Leiden. — C. **1906**. I. 1061.) LEIMBACH.

Hans Bucherer, *Teerfarbenchemie.* Bericht über Stand und Fortschritte in den Jahren 1904 und 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1169—77. 11/4. 1221—31. 6/7. Dresden.) BLOCH.

Eug. Grandmougin, *Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit.* Vf. empfiehlt die Verwendung von *Natriumhydrosulfit* zur Best. der Konstitution von *Azoverbb.* durch reduzierende Spaltung. Der Azokörper wird in sd., wss. oder alkoh. Lsg. mit der zur Entfärbung nötigen Menge einer konz. Natriumhydrosulfitlsg. versetzt, worauf man die Reduktionsprodd. in geeigneter Weise isoliert. Be-

schrieben wird die Reduktion von Orange II, Benzolazo-β-naphtol, 2-Benzolazo-α-naphtol, α-Nitroso β naphtol und Azobenzol.

Neu dargestellt wurden die Acetylderivate des *2-Aminonaphtols-(1)*. Das *Diacetylderivat* $C_{14}H_{13}O_3N$ entsteht beim Kochen von Aminonaphtolchlorhydrat mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid; Nadeln aus A. oder Lg., F. 116°, ll. in Bzl., h. A., unl. in SS. und Alkalien. — *N-Monoacetylderivat* $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. B. durch partielle Verseifung des Diacetylderivates oder auch durch Reduktion von 2-Nitro-1-acetoxynaphtalin (unter Wanderung der Acetgruppe); Nadeln aus Lg. oder A., F. 128—129°; ll. in A., Ä., wl. in k. Lg., ll. in Alkalien, unl. in Säuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2494—97. 21/7. [9/7.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.) PRAGER.

H. J. Watson, *Bemerkungen über schäumenden Leim.* Vf. hat den Einflufs der Ggw. freien Alkalis oder alkal. Erden und freier SS., des Zusatzes von Zinkverbb., längeren Erhitzens in offenen Pfannen oder unter Druck u. dgl. untersucht und kommt zu folgendem Schlufs: Wenn man gutes Material verwendet, es gründlich entfettet und reinigt, und wenn man dann die Erhitzungszeit möglichst abkürzt, kann man erwarten, einen praktisch schaumfreien Leim zu erhalten. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 209—11. 15/3. [24/1.*] Derby. Nottingham.) LEIMBACH.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie.* Bericht über Ereignisse und Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 659—62. 4/7. Bremen.) BLOCH.

J. Grossmann, *Die Vermeidung schädlicher Abflüsse bei der Herstellung von Ammoniumsulfat.* Die Entleerung der Abwässer von der Ammoniumsulfatfabrikation in Gasanstalten und Kokereien in die Flufsläufe kann unter Umständen schädliche Folgen haben. Dies läfst sich entweder dadurch vermeiden, dafs man die Abflüsse unschädlich macht oder aber ihre B. überhaupt vermeidet. Vf. wählte letzteren Weg. Die Ammoniakfl. wird zuerst mit Wasserdampf destilliert, jedoch ohne Zusatz von Kalk oder anderen alkal. Substanzen. Die resultierende Fl. enthält alle festen NH_4-Salze neben Teerölen, Phenolen und Na-Salzen. Wählt man die zu verkokende Kohle möglichst trocken, so erhält man hierbei gerade soviel W., dafs man die übrigbleibende Fl. nach dem Abkühlen zum grofsen Teil in den Scrubbern verbrauchen kann, bis sie sich zu sehr an NH_4-Salzen angereichert hat. Beim schliefslichen Eindampfen der Fl. auf ein kleines Volumen kann NH_4Cl durch Kristallisation beim Abkühlen grofsenteils entfernt werden. Die Mutterlauge, die neben Salmiak hauptsächlich Thiosulfat und Thiocyanat enthält, wird mit einer bestimmten Menge H_2SO_4 bei 100° zers. Hierbei wird das Thiocyanat teilweise zers., teilweise destilliert es unzers. über, während bei richtiger Arbeitsweise HCl nicht entwickelt wird. Die Gase liefern beim Überleiten über Kalkstein reines Calciumthiocyanat und gehen schliefslich zur Entfernung von H_2S- und CN-Verbb. durch ein Gemisch von Eisensalz mit Alkali oder durch Eisenoxydreiniger. Die zurückbleibende Fl. enthält nur noch Ammoniumsulfate u. H_2SO_4, aber kein Thiocyanat mehr und kann im Saturator verbraucht werden. Auch das Ferrocyanid kann gewonnen werden. Schliefslich zeigt Vf., dafs die Kosten dieses Verf. sich nicht höher stellen als diejenigen des bisher gebräuchlichen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 411—13. 15/5. [19/3.*].) POSNER.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12o. Nr. 172930 vom 23/8. 1904. [11/7. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons.* Die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodd. des Anthrachinons (Anthranole, Oxanthranole), sowie der Homologen und der Sulfosäuren dieser Körper reagieren mit den Aldehyden der aromatischen Reihe sowohl, wie mit denen der aliphatischen Reihe, wobei Derivate entstehen, welche keine Oxy-, Di- oder Triphenylmethanderivate sind. Es ergibt sich dies u. a. daraus, dafs sie in Alkalien unl. sind. So gibt *Anthranol* mit *Benzaldehyd* in Ggw. von Schwefelsäure (62° Bé.) eine Verb., die aus A. in hellgelben Kristallnadeln, F. 112—114°, kristallisiert; sie ist indifferent gegen verd. SS. und Alkalien und ist l. in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Die Verb. aus Anthranol und *Paraldehyd* (in Ggw. von Schwefelsäure) bildet ein gelbolives Pulver, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure rotbraun ist und fluoresziert. Die Verbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 172931 vom 5/10. 1904. [25/6. 1906].

Leo Marckwald, Bitterfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässeriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure.* Das Verf. zur Gewinnung von *Essigsäure* durch Dest. von wss., eventuell salzhaltiger Essigsäure ist dadurch gekennzeichnet, dafs man die Dest. in Ggw. von mit wss. Essigsäure nicht mischbaren, flüchtigen Fll. ausführt. Besonders haben sich zu diesem Zwecke organische Körper, welche zwischen 130—170° sieden, geeignet. Am geeignetsten ist *Xylol;* man kann aber auch Petroleumdestillate oder Chlorbenzol u. dgl. anwenden.

Die Ausführung des Verf. geschieht derartig, dafs man in die Mischung von essigsaurem Kalk und Schwefelsäure nach Vollendung der Rk. unter Rühren die Dämpfe von Xylol so lange einleitet, als noch Essigsäure übergetrieben wird. Das Destillat wird kondensiert. Man erhält in dieser Weise zwei Schichten, welche einerseits aus einer Mischung von Xylol und Essigsäure und andererseits aus wss. Essigsäure bestehen. Man trennt die Schichten. Die Mischung von Xylol und wss. Essigsäure wird der fraktionierten Dest. unterworfen. Es geschieht dies vorteilhaft in einem Kolonnenapp. in der Art, wie er bei der Rektifikation, bezw. Dephlegmation von A. oder Bzl. benutzt wird. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs zunächst W. und Xylol übergehen. Als niedrigst sd. Gemisch geht eine Mischung von W. und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1 über. Darauf geht eine geringe Menge eines Zwischenlaufes, bestehend aus Xylol, Essigsäure und W., über und dann kommt eine Mischung von Essigsäure und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1. Schliefslich erhält man reines Xylol, welches in den Prozefs zurückkehren kann. Die wss. Essigsäure wird wiederum der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei zunächst eine in der wss. Essigsäure gel. geringe Menge Xylol mit W. gemischt übergeht. Bei der weiteren Dest. geht der gröfste Teil des W. über, und es hinterbleibt eine etwa 98—99 %ig. Essigsäure. Zu dieser wird das vorher erhaltene Gemisch von Xylol und Essigsäure hinzugegeben, wodurch bei weiterer Dest. die geringe Menge W. mit Xylol abgetrieben wird. Ist dann noch Xylol vorhanden, so geht dieses mit Essigsäure im konstanten Verhältnis gemischt über, und es hinterbleibt reine, völlig wasserfreie Essigsäure.

Kl. 12p. Nr. 172885 vom 15/11. 1904. [28/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171992 vom 14/7. 1904; vgl. C. **1906**. II. 574.)

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Durch Patent 171992 ist ein Verf. zur Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht, dafs man die durch Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen entstehenden Diurethanderivate der Dialkylmalonsäuren durch Einw. von Metallalkoholaten in der Wärme in die zyklischen Verbb. überführt. Es wurde nun weiter gefunden, dafs man Dialkylbarbitursäuren auch erhalten kann, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit alkoh. oder wss. Alkalien oder mit konz. oder rauchender Schwefelsäure erhitzt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit alkoh. Alkalien und durch Einw. von rauchender Schwefelsäure sowie die Darst. von *Dipropylbarbitursäure* aus *Dipropylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure.

Kl. 12p. Nr. 172886 vom 21/3. 1905. [25/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171992 vom 14/7. 1904; früheres Zus.-Pat. Nr. 172885; s. vorstehend.)

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Es wurde weiter gefunden, dafs Dialkylbarbitursäuren auch erhalten werden können, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit Ammoniak oder organischen Basen erhitzt. So entsteht *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* durch Erhitzen mit wss. oder alkoh. Ammoniak auf 80—110°. In analoger Weise gewinnt man *Dipropylbarbitursäure* aus *Dipropylmalonyldiurethan.*

Kl. 12p. Nr. 172932 vom 31/5. 1905. [7/7. 1906.]

F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat.* Zur Darst. des Doppelsalzes $NaC_7H_7N_4O_2 + NaO \cdot COH + H_2O$ vermischt man die wss. Lsgg. von *Theobrominnatrium* und *Natriumformiat* und verdampft zur Trockne. Das Prod. ist ein weifses, salzig bitter schmeckendes Pulver, das ll. mit alkal. Rk. in W. und dem Theobromin gegenüber dadurch ausgezeichnet, dafs es nicht giftig ist. Aus seiner wss. Lsg. wird durch Essigsäure Theobromin ausgefällt; im Filtrate ist die Ameisensäure durch Reduktion von Silbernitrat nachweisbar. Das Theobrominnatrium-Natriumformiat soll als Diuretikum Anwendung finden, weil es die bisher für therapeutische Zwecke benutzten Theobromindoppelsalze in der Stärke der diuretischen Wrkg. übertrifft.

Kl. 40a. Nr. 169612 vom 1/1. 1904. [21/4. 1906].

Hermann Mehner, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Gewinnung von Zink und anderen flüchtigen Metallen im Schachtofen.* Das Verf. wird dadurch gekennzeichnet, dafs der Wärmebedarf der Rk. durch Anwendung *überhitzter Schlacke oder überhitzten Metalles*, welche durch einen mit *Kohle* gefüllten *Schachtofen* herabströmen, gedeckt wird. Zwecks Gewinnung von *Zink* z. B. läfst man durch einen Schacht voll glühenden Koks eine zinkhaltige Schlacke herunterfliefsen, welches über die Schmelz- und Reaktionstemperatur erhitzt ist. Die gebildeten Zinkdämpfe werden nach der Verdichtungsanlage geführt, während die Schlacke den Ofen unten verläfst und wieder aufgeheizt und mit Zinkoxyd angereichert wird. Wird h., fl. Eisen als Heizflüssigkeit verwendet, so führt man das Zinkerz zugleich mit der Beschickung des Reduktionsschachtes ein; dabei brauchen sulfidische Erze nicht vorher geröstet zu werden, da das als Heizquelle dienende fl. Eisen das Zink aus den Sulfiden, Silikaten etc. unmittelbar austreibt.

Kl. 40a. Nr. 170566 vom 8/3. 1904. [10/5. 1906].

Albert H. Rasche, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Golderz mittels Cyankaliumlösung unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter.* Das neue Kreislaufauslaugeverf. ist dadurch gekennzeichnet, dafs bei ruhender Laugeflüssigkeit nur das feste Gut ununterbrochen gehoben und in entsprechender Verteilung der Oberfläche des Bades wieder zugeführt wird, wobei das Gut bei seiner erneuten Verteilung oberhalb des Bades der Einw. der Luft ausgesetzt wird. Das Verf. wird in einem trichterförmigen Behälter ausgeführt, dessen Wandungen als Filter ausgebildet sind und in dessen Mitte eine in einem Rohrstück rotierende Förderschnecke angeordnet ist, welche das feste Gut vom Boden des Gefäfses nach oben auf einen Gleittisch fördert, von dem es herabfällt u. durch das Bad nach unten gelangt.

Kl. 40a. Nr. 171215 vom 14/5. 1902. [25/5. 1906].

Adolf Savelsberg, Aachen, *Verfahren zum Entschwefeln der rohen Blei-, Silber- und Golderze in der Birne.* Die Verarbeitung der rohen Blei-, Silber- u. Golderze geschieht derart in der Birne, dafs die rohen Erze unter Zuschlag von Kalkstein unmittelbar durch Verblasen verschlackt werden.

Kl. 40a. Nr. 171880 vom 6/4. 1905. [14/6. 1906].

Paul Weiller, Wien, und **Arthur Weiller**, Triest, *Verfahren zur Darstellung von Kupfer aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen durch Reduktion mit Kohle unter Zusatz von Zuschlägen.* Zur Darst. von *Schwarzkupfer* aus den genannten Erzen wird unmittelbar zur gewöhnlichen Beschickung metallisches *Eisen* in solcher Menge zugesetzt, dafs auch das sich verschlackende Kupfer in demselben Prozesse wieder gewonnen wird, indem in der Nähe der Formen, wo das Kupferoxyd beginnnt, sich mit der in der Beschickung enthaltenen Kieselsäure zu Silikat zu verschlacken, das geschmolzene Eisen das Kupfer wieder ausfällt.

Kl. 40a. Nr. 171962 vom 3/9. 1905. [28/6. 1906].

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Fällung von magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlösungen mittels Ätzkalkes.* Ein unmittelbar zur *Zinkdestillation* geeigneter Nd. wird aus magnesiumsulfathaltigen Zinksulfatlsgg., wie solche z. B. durch Auslaugen von magnesiumhaltigen Zinkerzen (einschliefslich Haldengut), Hüttenprodd., Kiesabbränden u. dgl. mit Schwefelsäure erhalten werden, und in denen der Magnesiumsulfatgehalt den Zinksulfatgehalt nicht oder nur unwesentlich unterschreitet, erhalten, wenn dieselben mit etwa der Hälfte der dem Gesamtsulfatgehalt entsprechenden Menge *Ätzkalk* bei reichlicher Ggw. von W. behandelt werden. Zur Anreicherung des Zinkgehalts des Nd. kann derselben zur Fällung einer frischen Menge Lsg. benutzt werden, wobei sein Gehalt an Magnesiumhydroxyd sich mit dem Zinkgehalt der Lsg. umsetzt.

Kl. 40a. Nr. 172128 vom 21/1. 1905. [16/6. 1906].

J. Savelsberg, Papenburg a/Ems, *Verfahren zur Schwefelung von oxydischen Erzen oder dergleichen, insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flufsmitteln.* Bisher wurde die Schwefelung genannter Erze durch Niederschmelzen von aus ihnen u. Schwefel hergestellten Briketts im Schachtofen, z. B. zur Gewinnung von *Nickelstein* bewirkt. Das neue Verf. besteht nun darin, dafs das Gemisch aus Erz, Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flufsmittel in einer *Birne* bis zur Sinterung verblasen wird.

Kl. 40a. Nr. 172586 vom 20/5. 1903. [28/6. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160694 vom 14/8. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. Nr. 161154; C. 1905. II. 799.)

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b/Köln, *Verfahren zur Abröstung von Zinkblenden ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff.* Zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 2 des Hauptpat. werden nun als Röstluft zur Abröstung der Zinkblende die h. Abgase von Öfen, in denen andere schwefelhaltige Erze und dergleichen außer Pyrit oxydiert werden, ganz oder teilweise benutzt.

Kl. 42i. Nr. 170444 vom 6/4. 1904. [3/5. 1906].

Moritz Pitsch u. **Georg Lotterhos**, Berlin, *Vorrichtung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Fettsäure in Seifen und Seifenlaugen.* Die Vorrichtung dient zur Abscheidung der Fettsäure mittels Säuren u. Wägung des abgeschiedenen Fettsäurepfropfens. Die Vorrichtung besteht aus einem unten geschlossenen Zersetzungsbehälter u. einem beiderseitig offenen, auf den Behälter gut dichtend aufgeschliffenen, abnehmbaren Hals. Der letztere dient zur Aufnahme und Wägung der abgegeschiedenen, auscentrifugierten, in Form eines Pfropfen erstarrten Fettsäure.

Kl. 42i. Nr. 172625 vom 3/8. 1904. [27/6. 1906].

Alexander Bayer, Brünn, *Vorrichtung zum dauernden Analysieren von Gasen mittels fester Absorptionskörper, bei welcher zwischen zwei Gasmessern ein Absorptionsgefäfs eingeschaltet wird.* Um die Gase in die Gasmesser mit gleichen Temperaturen eintreten zu lassen, wird in die Gasleitung ein Kühler derart eingeschaltet, dafs sowohl das dem ersten Gasmesser zuzuführende als auch das vom Absorptionsgefäfs zum zweiten Gasmesser strömende Gas diesen Kühler durchströmt. Der zweite Patentanspruch bezieht sich auf eine besondere Konstruktion dieses Kühlers.

Kl. 48a. Nr. 171034 vom 14/2. 1905. [17/5. 1906].

W. Pfanhauser u. **Franz Fischer**, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung eines rostschützenden Überzuges von Zinn oder Zink, besonders auf Eisen und Stahl.* Als Elektrolyt dient ein geschmolzenes Zinn- oder Zinksalz, wodurch es möglich wird, das Niederschlagsmetall mit der Oberfläche des zu überziehenden Eisen- oder Stahlgegenstandes zu legieren und aufserdem, wie bei der Metallplattierung aus wss. Lsg., einen gleichförmigen Nd. zu erhalten, dessen Stärke man leicht variieren, z. B. auf ein Minimum einschränken kann, was bei dem einfachen Eintauchverf. nicht möglich ist.

Kl. 48d. Nr. 170085 vom 20/10. 1903. [9/5. 1906].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken.* Verss. haben ergeben, dafs bei Innehalten bestimmter Temperaturen beim Glühen und darauffolgenden Abschrecken von Aluminiumlegierungen eine Erhöhung der Festigkeit und der Dehnbarkeit erzielt wird.

Kl. 48d. Nr. 171562 vom 14/10. 1904. [6/6. 1906].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetall.* Wie auf Eisen wirken auch geringe Mengen *Kohlenstoff* härtend auf das Tantalmetall ein; man kann daher *Tantal* durch Ausglühen in Kohlenstoff härten. Ähnlich wirken *Silicium*, *Bor*, ferner Spuren von *Sauerstoff* oder *Wasserstoff*, die vermutlich in Form von Oxyden oder Hydroxyden in dem Metall vorhanden sind; auch Zusätze von *Aluminium*, *Zinn*, *Titan* erzeugen ein hartes Tantalmetall. Die Zusätze dürfen nur äufserst gering, bis zu höchstens 1% sein.

Kl. 48d. Nr. 172139 vom 10/6. 1905. [23/6. 1906].

Renstrom tempered copper company, Seattle, Washington, *Verfahren zum Härten von Kupfer oder dessen Legierungen mittels Kupfersulfat.* Das Härten von Kupfer und dessen Legierungen mittels *Kupfersulfat* geschieht nun in der Weise, dafs das Härtungsmittel in Pulverform dem geschmolzenen Metall zugesetzt u. dieses mit dem Sulfat verrührt und nochmals erhitzt wird, worauf es in Formen gegossen wird. Diese so erhaltenen Formstücke können noch weiter gehärtet werden, indem sie, während sie noch h. und in der Form sind, mit fein gepulvertem Schwefel überstreut werden. Der erstebte Zweck wird noch durch Zusatz eines kühlenden Mittels, z. B. *Kaliumbichromat*, zur Metallschmelze erhöht werden.

Kl. 49i. Nr. 170119 vom 30/1. 1904. [25/4. 1906].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Herstellung wolframhaltiger Legierungen durch mechanische Fliefsvorgänge.* Um *wolframhaltige* Legierungen, z. B. *Bleilegierungen*, welche sich durch hohes spez. Gewicht auszeichnen und daher zur Herst. von Geschossen geeignet sind, zu erhalten, werden die Komponenten in feinst verteilter Form mechanischen *Fliefsvorgängen* (Pressen, Drücken, Walzen, Ziehen) unterworfen. Die feine Verteilung des Wolframs läfst sich leicht erzielen, indem man *Wolframsäure* mittels Wasserstoffs ohne Schmelzung reduziert; die feine Verteilung der anderen Komponente, beispielsweise des Bleies, wird dadurch erzielt, dafs man sie mit *Quecksilber* legiert und das erhaltene spröde *Amalgam* fein pulverisiert; in diesem Zustande oder schon beim Pulverisieren des Amalgams werden die Komponenten innigst vermischt, worauf die Mischung durch Dest. vom Quecksilber befreit und dann warm oder kalt dem mechanischen Fliefsvorgang unterworfen wird.

Kl. 49f. Nr. 171071 vom 6/10. 1904. [30/5. 1906].

Leonhard Fries, Zürich, *Verfahren zum Löten von Aluminium und aluminiumreichen Legierungen.* Das Löten geschieht in der Weise, dafs an die Lötstellen der beiden zu verlötenden Teile als Löt *Aluminium* selbst oder eine aluminiumreiche Legierung in Form von Draht, Blech oder Pulver gebracht wird, worauf das Lot an den Lötstellen so erhitzt wird, dafs es schmilzt, die zu lötenden Stellen aber nur so heifs werden, dafs unter Zuhilfenahme eines nunmehr zuzusetzenden, tunlichst vorerhitzten, oxydlösenden Flufsmittels, z. B. der *Alkalisalze der Pyroschwefelsäure,* ein Verlöten der beiden Teile stattfindet. An Stelle von besonders zuzusetzendem Aluminium (Pulver, Blech, Draht) können auch die aneinander zu lötenden Stellen selbst das Lot liefern, indem man nur die äufsersten Lötstellen bis zum Flüssigwerden erhitzt, worauf das Verlöten unter Zuhilfenahme der vorgenannten oxydlösenden Flufsmittel erfolgt.

Kl. 53g. Nr. 169880 vom 26/3. 1905. [20/4. 1906].

Franz Lehmann, Göttingen, *Verfahren zum Aufschliefsen holzhaltiger Stoffe, wie Stroh, Holz u. dgl. zwecks Herstellung eines Viehfutters.* Um aus den genannten holzhaltigen Stoffen ein leicht verdauliches uud schmackhaftes Viehfutter durch Erhitzen unter Druck in Ggw. eines Aufschliefsungsmittels zu erhalten, wird *Ammoniak* als ein solches benutzt, welches nach der Aufschliefsung mittels Dampf wieder ausgetrieben wird. Um eine absolute Entfernung des Ammoniaks zu erzielen, wird die Masse einer Nachbehandlung mit *Ätzkalk* unterworfen, worauf nochmals gedämpft wird.

Kl. 53i. Nr. 170520 vom 24/12. 1904. [8/5. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Dar-*

stellung von Seidenfibroinpepton. Um das insbesondere subkutan als die Blutgerinnung nicht aufhebendes Nährpräparat zu verwendende *Seidenfibroinpepton* in billigerer Weise, wie bisher darzustellen, wird das Seidenfibroin mit *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* behandelt und die SS. nach erfolgter Peptonisierung in Form unl. Sulfate oder Phosphate abgetrennt, worauf das in Lsg. zurückbleibende Pepton durch Eindampfen vorteilhaft im Vakuum gewonnen wird. Durch Auflösen in A. oder Aceton kann es noch von geringen Mengen anhaftender anorganischer Salze befreit werden.

Kl. 53k. Nr. 170164 vom 9/6. 1904. [25/4. 1906].

C. Ch. L. G. Budde, Kopenhagen, *Verfahren zum Sterilisieren von flüssigen Nahrungs- und Genufsmitteln mittels Wasserstoffsuperoxyds.* Um die Sterilisierung mittels *Wasserstoffsuperoxyds* zu beschleunigen, wird dasselbe nunmehr im Überschufs den zu sterilisierenden Fll. zugesetzt und nach erfolgter Einw. der Überschufs durch Zugabe eines katalysierenden, in der betreffenden Fl. unl. Stoffes zerstört. Von Fll. kommen Bier, Wein und W. und fl. Nahrungsmittel, als Katalysatoren Kohlenpulver oder Platin u. dgl. im feinverteilten Zustande in Frage.

Kl. 55a. Nr. 172288 vom 13/4. 1905. [19/6. 1906].

Anton Kirner, Admont, Steiermark, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Halbstoff aus Torf.* Um eine zur Halbstoffbildung genügende Zerteilung der Torfteile zu erzielen, wird nun nicht mehr wie bisher ein einziger Zerkleinerungsapparat angewandt, sondern die zerkleinerte, in an sich bekannter Weise durch zwei oder mehrere Sortiersiebe sortierte Torfmasse wird zwischen verschiedenen, der Gröfse der einzelnen Sortierprodukte entsprechend gestellten Walzenpaaren gequetscht, bezw. geschliffen.

Kl. 57b. Nr. 171671 vom 27/2. 1904. [5/6. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher photographischer Schichten mit Leukokörpern organischer Verbindungen.* Es wurde gefunden, dafs die Leukokörper organ. Farbstoffe, wie die der Di- u. Triaminotriphenylmethangruppe, der Chinolin- u. Akridinreihe u. a., an sich nicht, wie bisher angenommen wurde, lichtempfindlich, sondern völlig gegen Licht beständig sind, dafs aber bei der Belichtung die Farbstoffe gebildet werden, wenn die Leukokörper sich im Gemenge mit solchen Substanzen befinden, welche leicht abspaltbare Stickstoff-Sauerstoff-Gruppen enthalten. Solche sind z. B. die *Salpetersäureester der Kohlehydrate*, wie *Nitrozellulose*, *Pyroxylin* (*Kollodium*), *Nitrosamin*, z. B. das *Methylphenyl-* u. *Diphenylnitrosamin;* zum Entwickeln des Bildes dienen Fll., die die unzersetzte Leukobase, nicht aber den gebildeten Farbstoff l., wie z. B. die *KW-stoffe der Benzolreihe*, *Chlf.*, *Tetrachlorkohlenstoff* u. a. Die Benutzung der genannten Leukokörpergemische empfiehlt sich besonders für die *Dreifarbenphotographie.* Die Lichtempfindlichkeit der Gemische kann noch durch Beigabe geringer Mengen von Sauerstoffüberträgern, z. B. Platinchlorid, Anisöl, Terpentinöl etc., erhöht werden.

Kl. 57b. Nr. 172706 vom 13/9. 1903. [28/6. 1906].

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Monplaisier, *Verfahren zum Hervorrufen einer die aktinischen Strahlen ausschliefsenden Färbung des Entwicklerbades für photographische Aufnahmen.* Zweck des Verf. ist die Herst. eines Entwicklerbades mittels eines Farbstoffs, welcher weder die photographische Schicht anfärbt, noch für eine nur geringe Anzahl von Entwicklern, wie das bisher benutzte Phenolphtaleïn (alkal. Entwickler), verwend-

bar ist u. doch das Bad genügend inaktinisch färbt. Dies wird nun durch einen Zusatz eines Gemisches aus einem *pikrinsauren Salz* u. *schwefligsaurem Alkali* zur Entwicklerlösung, welche eine orangerote Farbe erhält, erzielt. Als pikrinsaure Salze kommen *Natrium-* und *Magnesiumpikrat* in Frage, Pikrinsäure ist wegen ihrer geringeren Löslichkeit in W., und weil sie die alkal. Eigenschaft des Bades herabsetzen würde und auch Gelatine und Papier im Gegensatz zu ihren Salzen anfärbt, ausgeschlossen.

Kl. 78c. Nr. 171106 vom 21/5. 1904. [22/5. 1906].

Robert Möller, Hamburg, *Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung.* Zur Beschleunigung der Nitroglycerinabscheidung werden nun dem *Glycerin* oder der *Nitriersäure* vor Beginn der Operation oder dem *Nitriergemisch feste* oder *fl.*, *aliphatische KW-stoffe*, *hochmolekulare Fettsäuren* oder *Fette* bis 0,5 % vom Gewichte des verwendeten Glycerins zugesetzt. Bei Zusatz von *Paraffinöl* oder *Vaseline* wird z. B. die Abscheidungszeit auf ein Drittel wie bisher abgekürzt; ebenso schnell wirkt *Lanolin*, *Hammeltalg*, etwas weniger *Stearinsäure.* Beim üblichen Waschen des fertigen Nitroglycerins wird der Zusatzstoff mit fortgeschwemmt.

Kl. 78c. Nr. 172327 vom 28/6. 1900. [8/6. 1906].

G. Roth, Wien, *Neuerung an Sprengstoffen.* Einen gut lagerungsfähigen, kräftigen Sprengstoff soll man durch Vermischen von *Ammoniaksalpeter* u. *Aluminiumpulver* mit oder ohne Beigabe eines Kohlenstoffträgers erhalten; die Zersetzungsgleichungen sind je nachdem:

$$3NH_4NO_3 + 2Al = 3N_2 + 6H_2O + Al_2O_3 \text{ und}$$
$$4NH_4NO_3 + 2Al + C = 4N_2 + 8H_2O + Al_2O_3 + CO.$$

Kl. 78c. Nr. 172499 vom 15/3. 1904. [28/6. 1906].

James Miln Thomson und **William Thomas Thomson**, Waltham Abbey, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose.* Ohne Anwendung bewegter Maschinen, wie Pressen, Walzen, Centrifugen und dergl., geschieht nun die Entfernung der Nitriersäure aus der fertigen Nitrozellulose durch Verdrängen mit *Wasser*, welches so auf die in der S. untergetauchte Nitrozellulose aufgelassen wird, dafs es sich mit den SS. nicht vermischt, letztere vielmehr nur vor sich herschiebt, so dafs sie in konz. Zustande aufgefangen werden können; vor der Aufgabe des W. kann in gleicher Weise auch zunächst eine geringe Menge *Schwefelsäure* vom D. der Nitriersäure aufgegeben werden, um eine Verdünnung des Säurebades und das Rauchen zu verhindern. Das Verf. kann in geeigneten, mit Siebboden, Vorrichtungen zum gleichmäfsigen Zulassen des W., bezw. der Schwefelsäure etc. versehenen Behältern, aber auch in der gewöhnlichen *Nitriercentrifuge* ausgeführt werden.

Kl. 78c. Nr. 172651 vom 26/4. 1905. [23/6. 1906].

Ferdinand Schachtebeck, Förde, *Verfahren zur Herstellung gelatinöser Nitroglycerin-Sprengstoffe.* Um auch feuchte Kollodiumwolle zum *Gelatinieren von Nitroglycerin* verwenden zu können, wird dieselbe mit in W. quellbaren Körpern, wie *Leim*, *Dextrin*, *Stärke* u. dgl. versetzt, welche in kurzer Zeit der Kollodiumwolle das W. entziehen, so dafs dieselbe nun zum Gelatinieren in gleicher Weise wie getrocknete Wolle verwendet werden kann.

Schlufs der Redaktion: den 13. August 1906.