Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. Nr. 16. 17. Oktober.

Die auf Seite 1097 (Heft 14) abgedruckte Bitte an die Autoren wird zur gütigen Beachtung empfohlen.

Die Redaktion.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. A. Guye, *Über die Kenntnis der Dampfdrucke.* Vf. erinnert gegenüber der Arbeit von JÜPTNER (cf. S. 291) daran, daſs MORTZUN (Thèse de l'Université de Genève 1900) die VAN DER WAALSsche Formel ersetzt hat durch die Gleichung: $\sqrt[50]{P_k/P} - 1 = f\left(\frac{T_k - T}{T}\right)$. Für verschiedene Werte von P_k/P genügt die Verminderung von f um kleine empirisch ermittelte Korrektionswerte $\triangle f$, die im Original tabellarisch zusammengestellt sind, um sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen. (Z. f. physik. Ch. **56**. 461—62. 17/8.) BRILL.

A. F. Holleman, *Über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen.* Vf. hält die Erklärung, die FLÜRSCHEIM (S. 290) der Substitution bei bei aromatischen Verbb. gegeben hat, für miſslungen, und zwar wesentlich wegen der völligen Unbestimmtheit der Prämissen. Mit Begriffen wie „feste" und „lose" Bindung zu arbeiten, kann nie zum Ziel führen. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 157—60. 11/8. [August.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Emil Baur, *Zur Begründung der Stöchiometrie* (cf. BENEDICKS, S. 195; daselbst weitere Literatur). AB u. BC sind mit Gas im Gleichgewicht, A, B u. C sind als Dissociationsprodd. anwesend, dann schlieſst BENEDICKS, daſs die Mengen von A u. C im Gasraum in stöchiometrischem Verhältnis stehen. Das ist nicht notwendig der Fall. OSTWALD behandelt bei der Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte die Verbb. wie Elemente u. stützt sich dabei auf die Theorie der Phasenkoexistenz. Vf. zeigt, daſs das trotz mancher dagegen geäuſserten Bedenken begründet ist. Der Beweis, der sich ganz auf Diagramme stützt, läſst sich nicht kurz wiedergeben. Die stöchiometrischen Gesetze erscheinen in der Ableitung des Vfs. nur als ausgezeichneter Fall von besonderer Wahrscheinlichkeit, u. es wird vorausgesetzt, daſs ABC hylotrop schmilzt. Doch sind auch andere Ableitungen möglich.

Vf. betrachtet die Rkk. zwischen C, H u. O u. nimmt an, dafs man gemessen hat, wieviel H u. wieviel C man relativ zum O braucht, um H_2O u. CO herzustellen; die Mengen heifsen „Verbindungsgewichte“. Ferner verbindet sich C mit H_2O zu Methylenoxyd. Vf. zeigt, dafs diese Verb. aus C u. H_2O im Verhältnis der früher gefundenen „Verbindungsgewichte“ relativ zum Sauerstoff bestehen mufs. Dabei werden nur die Gleichgewichtstheorien verwendet. Ideell durchgeführt werden die Rkk. in Gleichgewichtskästen mit halbdurchlässigen Wänden. Die Eliminierung eines zwei Reaktionsgleichgewichten gemeinsamen Bestandteiles führt eben zu der Gleichgewichtsbedingung einer abgeleiteten Rk. Daraus folgt, dafs die stöchiometrischen Umsatzgleichungen addierbar sind, womit das Gesetz der multiplen Proportionen abgeleitet ist.

Die Zurückführung des Gesetzes der Verbindungsgewichte auf simultane Gleichgewichte ist auch möglich, wenn man statt reinem O, H, C beliebige Gemische verwendet, sofern sie während aller Umwandlungen konstant bleiben. Man braucht dann eben halbdurchlässige Wände für konstante Gemische. Dadurch wird Walds Einwurf, dafs in der üblichen Hervorhebung der chemischen Individuen etwas Willkürliches steckt, deutlich. Nach Luther ist ein Stoff „das, wofür es halbdurchlässige Wände gibt“. Diese Definition läfst sich leicht in die Wald-Ostwaldsche überführen, wenn man bestimmt, dafs bei den in Frage stehenden Unterss. solche halbdurchlässige Wände (oder was prinzipiell dasselbe ist, Absorptionsmittel) zu benutzen sind, welche gerade für chemische Individuen durchlässig sind, wie sie nach Anleitung der phasengemäfsen Definition festgelegt sind. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 199 bis 209. 30/7. [29/6.].) W. A. Roth-Greifswald.

R. Abegg, *Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden.* Der Vf. will an Hand des von Tammann (vgl. z. B. auch Z. f. anorg. Ch. **49**. 113; C. **1906**. I. 1475) u. dessen Schülern gelieferten Untersuchungsmaterials die Brauchbarkeit seiner „Theorie“ der polaren Kräfte, durch welche alle binären chemischen Verbb. zusammengehalten werden, zeigen (Z. f. anorg. Ch. **39**. 330; C. **1904**. II. 2 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4112; C. **1906**. I. 444). Er ergänzt seine früheren Ausführungen dahin, dafs, je gröfser die polare Verschiedenheit der Komponenten ist, sich die Formeltypen der Verbb. um so mehr dem einfachen Valenzgesetz unterordnen und die beteiligten Elemente um so seltener mit wechselnder Wertigkeit fungieren. Solche Verbb., wie KCl, BaJ_2, Al_2O_3 nennt Vf. „heteropolar“, die sich an Polarität nahestehenden Elemente „homöopolar“. Charakteristisch für letztere ist, dafs sie sich untereinander in mehreren Verhältnissen verbinden. Zur Übergangsstufe dieser Verbindungsgruppen gehören die Verbb. des P, Phosphide und Phosphorbronzen. Für die Verbb. höherer Ordnung im Berzeliusschen Sinne (basische Salze, kondensierte SS. der Polyphosphate etc.) scheinen dieselben Verhältnisse zu gelten. Mit der Abstufung der Polarität steht auch die Gröfse der Affinität der Elemente zueinander in einem empirischen Zusammenhange. In heteropolaren Verbb. wirken sehr starke, in homöopolaren sehr lockere Affinitäten. Damit stimmt überein, dafs, wie Tammann fand, die aufeinander folgenden Elemente einer natürlichen Gruppe keine Verbb. untereinander bilden, da sie homöopolar sind. Auch die scheinbaren Ausnahmen lassen sich durch die Theorie verständlich machen. Ebenso steht Tammanns zweiter Satz, dafs ein beliebiges Element, sich gegenüber allen Mitgliedern einer Gruppe verbindungsfähig oder verbindungsunfähig erweist, mit des Vfs. Anschauungsweise im Einklang. Solange daher die zahlenmäfsige Gröfse der Affinitäten nicht unter strengere Gesetzmäfsigkeiten zu bringen ist, erscheint die Theorie brauchbar, einen ungefähren Anhalt über die Affinitäten zu geben. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 309—14. 31/8. [22/7.] Breslau.) Meusser.

Julius Meyer, *Über Molekulargewichtsbestimmungen in festen Lösungen.* Zur Best. des Mol.-Gew. in festen Lsgg. kann man die Dampfdruckserniedrigung u. das Verteilungsverhältnis des gel. Stoffes gegen ein zweites Lösungsmittel benutzen. Für enantiotrope Substanzen kann die Verschiebung des Umwandlungspunktes verwendet werden. Die Formel ist genau der kryoskopischen oder ebullioskopischen analog. Der Vf. arbeitet mit Sn, und zwar elektrometrisch. Die EMK. von Sn_{weifs}—$SnCl_2$—Sn_{grau} ist bei 18,9° = Null. Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich die Umwandlungswärme zu 9,55 Kal., die molekulare Änderung der Umwandlungstemperatur zu 17,8°. Als gelöste Stoffe können wegen des Elektrolyten nur solche gebraucht werden, die edler sind als Sn. Da Au mit Sn nur Verbb. gibt, wird der Umwandlungspunkt durch Sn-Zusatz kaum verschoben. Wohl aber ist ein Arbeiten mit Hg möglich. Hg erweist sich als atomar gelöst (Zusätze 0,1—3%, Temperaturverschiebungen 0,1—2,5°, M 187—212.) (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **77**. II. Teil. 1. Hälfte. 94—96. 27/9.* 1905. Breslau. Meran.)

W. A. Roth-Greifswald.

J. Timmermans, *Der kritische Lösungspunkt von ternären Gemischen.* Setzt man zu einem Flüssigkeitspaar, das einen oberen kritischen Lösungspunkt besitzt, z. B. Phenol-W., einen Stoff, der in der einen Komponente l. ist, so wird die kritische Temperatur erhöht, und zwar proportional der Konzentration des zugesetzten Stoffes. Die molekulare Erhöhung für 100 g Fl. ist sehr grofs, z. B. für *Phenol-Wasser* durch *Anthrachinon* 591,2°. Ist der zugesetzte Stoff in beiden Fll. etwas l., so ist die Temperaturerhöhung geringer, ist er stärker l., so kann sie auch negativ werden. Für alle Fll. gilt ungefähr ein dem Van't Hoffschen ähnliches Gesetz $\frac{m \cdot t}{M \cdot T}$ = Konst. = 0,03. Hier bedeutet m das Mol.-Gew. der gel. Substanz, M das des betreffenden Lösungsmittels, T die kritische Temperatur und t ihre Erhöhung für eine einprozentige Lsg.

Zwischen der kritischen Verdampfungstemperatur und der kritischen Lösungstemperatur besteht eine weitgehende Ähnlichkeit. So haben z. B. Mischungen von Ä. und W., die wenig CdJ_2 gelöst enthalten, einen kritischen Verdampfungspunkt, solche mit viel CdJ_2 einen kritischen Lösungspunkt. Zwischen beiden gibt es also einen kontinuierlichen Übergang. Die Empfindlichkeit des kritischen Lösungspunktes gegen gel. Verunreinigungen macht seine Best. geeignet, die Reinheit einer Fl. zu prüfen.

Auf die Betrachtungen, die zur Erklärung der Entmischung vollständig mischbarer Fll. beim Zusatz eines drittes Stoffes dienen sollen, kann im Ref. nicht eingegangen werden. (Z. f. Elektroch. **12**. 644—47. 17/8. [22/5.*] Prag. Phys.-chem. Inst. d. deutsch. Univ. Vortrag auf d. Hauptversamml. d. Deutschen Bunsengesellschaft in Dresden.)

Sackur.

Albert Ernest Dunstan, *Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1906**. I. 1592.) Das folgende experimentelle Gesetz kann jetzt ausgesprochen werden: Das Mol.-Gew. Y und der Reibungskoeffizient X einer Fl. sind durch die Beziehung $Y = A + B \log X$ verknüpft, worin A und B Konstanten sind, welche der chemischen Familie, der die Fl. angehört, eigen sind. (Z. f. physik. Ch. **56**. 370—80. 31/7. [30/4.] London. Univ. Coll. East Ham Techn. Coll.)

Brill.

Christian Keller, *Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien.* Es ist für die Astrophysik eminent wichtig, genau festzustellen, ob Verschiebungen von Spektrallinien vorkommen können. Für die Bogenlinien war diese Möglichkeit

unter starkem Druck nachgewiesen worden, während sich über eine angebliche Verschiebung der Funkenlinien widersprechende Angaben finden. Zur experimentellen Entscheidung wurden Funken- und Bogenspektra der Metalle *Titan*, *Eisen*, *Zink*, *Blei*, *Zinn*, *Aluminium* und *Kadmium* eingehend und gleichzeitig untersucht. Die Versuchsanordnung war die im KAYSERschen Institut übliche, die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. Es ergab sich, dafs Bogen- und Funkenlinien koinzidieren; jedoch werden auch bei den Elementen, deren Spektrallinien im Bogen durch Druck leicht beeinflufst werden, die Funkenlinien nicht verschoben. Die Existenz von Linienverschiebungen im Funkenspektrum ist nicht als nachgewiesen anzusehen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**. 209—31. Sept. [31/7.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

I. F. Hoffmann, *Zwei durch chemische Gleichungen darstellbare Katalysen.* Den Vorgang bei der *Verhärtung des Kalks* hatte ROHLAND (S. 944) als noch unaufgeklärt bezeichnet. Vf. stellt sich diesen Vorgang so vor, dafs Spuren von W. aus dem CaO Spuren von Ätzkalk bilden, die sich dann mit der CO_2 weiter umsetzen. Die katalytische Rolle des W. liefse sich also schematisch so darstellen, dafs ein vorhandenes Wassermolekül von einem Molekül CaO zum anderen wandert, dieselben zu $Ca(OH)_2$ umwandelnd, die von der CO_2 in $CaCO_3$ übergeführt werden.

Die *Sauerstoffübertragung durch Tetramethyl-p-phenylendiamin* an Manganoxydulsalzlsgg. ist gleichfalls ein katalytischer Vorgang und kann ebenfalls schematisch durch ein System von Einzelgleichungen dargestellt werden. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 464—67. 8/9. Berlin.) BRILL.

Anorganische Chemie.

B. Kučera u. B. Mašek, *Über die Strahlung des Radiotellurs. II.* (Cf. Physikalische Ztschr. **7**. 337; C. **1906**. I. 1815.) Die Vff. messen die Absorption der Strahlung in sehr dünnen Metallblättchen und in Gasen. Die Ionisation bei verschiedenen Entfernungen zwischen Präparat und oberer Kondensatorplatte mit und ohne Einschiebung von Blättchen wird gemessen. Vergleicht man Al- und Luftschichten, die pro 1 ccm gleiche M. haben, so besitzt Al nur $^1/_{1,242}$ von der Wirksamkeit der Luft (Dicke des benutzten Al $3{,}9 \times 10^{-3}$ mm.) Für die anderen Metalle gelten folgende Zahlen: Au 3,08 ($1{,}7 \times 10^{-3}$ mm), Pt 3,01 ($1{,}6 \times 10^{-3}$ mm), Ag 2,28 ($3{,}9 \times 10^{-3}$ mm), Cu 1,76 ($3{,}0 \times 10^{-3}$ mm). Die Zahlen sind mit den von BRAGG für RaC gefundenen identisch. Dividiert man die Quadratwurzel aus dem Atomgewicht durch obige Verhältniszahlen, so erhält man konstante Werte (4,2 bis 4,6), im Mittel 4,5 (BRAGG 4,37). Das Atomabsorptionsvermögen (stopping power nach BRAGG) ist für Au 4,4, für Pt 4,5, für Ag 3,3, für Cu 2,5 und für Al 1,5; d. h.: Würde man Al- und Luftschichten vergleichen, deren MM. im Verhältnis der Atomgewichte stehen, so würde Al 1,52 mal wirksamer erscheinen als Luft. Die Zahlen sind den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten angenähert proportional, doch scheint der Faktor mit steigendem Atomgewicht etwas zu wachsen. BRAGG findet für RaC im Mittel um 3% kleinere Werte. — Die Vff. untersuchen Luft von verschiedenen Drucken, CO_2 u. O_2. Die Zahlen werden für eine ideale Anordnung umgerechnet, bei der sich das neue Medium nur zwischen Präparat u. oberer Platte befindet. Innerhalb der Beobachtungsfehler bestätigt sich der Satz: Bei einem u. demselben Gas sind die Strahlungsweiten, die denselben Ionisationen, d. h. denselben Geschwindigkeiten der α-Strahlen entsprechen, umgekehrt proportional den D.D. (Drucken). Bei verschiedenen Gasen vom selben Druck sind die Strahlungsweiten den Quadratwurzeln der Atomgewichte proportional. Die Zahlen der Vff.

bestätigen dies Gesetz von BRAGG besser als dessen eigene Werte. Die Idealkurven sollten für alle Gase das Maximum bei der gleichen Abszisse haben; doch ist das nicht ganz der Fall, wohl weil der Strom in den dichteren Gasen nicht ganz gesättigt war. — Die früheren Verss. von Frau CURIE, die Absorption der Poloniumstrahlung zu messen, werden kritisiert. Ihre Resultate sind nicht eindeutig. Es wurde, im Widerspruch mit allen Gesetzen gefunden, daſs die Poloniumstrahlen umso absorbierbarer sind, je dicker die schon durchstrahlte feste Schicht ist. Die Diskussion der Versuchsanordnung an der Hand eines schematischen Diagrammes zeigt, daſs es sich um Spezialfälle handelt, und daſs die benutzte Meſsmethode für die α-Strahlen ungeeignet ist; ähnliches gilt von der RUTHERFORDschen Methode, die für die β- und γ-Strahlen durchaus brauchbar ist. Die von den Vff. zur Best. des Verlaufes radioaktiver Transformationen mittels α-Strahlen angewandte Methode gibt eindeutige Resultate, wenn Form und Dimension von Ionisationskammer und Präparat, sowie Charakter u. Strahlungsweite des Präparates während der Messung konstant bleiben. Verss. über die Absorption von Kollodium u. von Kombinationen verschiedener Metalle geben keine schlüssigen Resultate. Um die Abhängigkeit der Absorption von der Geschwindigkeit der α-Strahlen zu bestimmen, werden die Blättchen in verschiedene Entfernung vom Präparat gebracht. Die Absorbierbarkeit der α-Strahlen scheint der Geschwindigkeit proportional zu sein. Die Atomabsorption wächst folglich ebenfalls mit wachsender Geschwindigkeit. Die Abhängigkeit der Atomabsorption von der mittleren Quadratwurzel aus dem Atomgewicht ist bei Metallen und Gasen dieselbe und wird vom Aggregatzustand der Materie in keiner Weise beeinfluſst. (Physikalische Ztschr. **7**. 630—40. 19/9. [Juli.] Prag. Physik. Inst. d. böhm. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Brunner, *Beiträge zur Elektrochemie der Jodsauerstoffverbindungen.* Die elektrolytische B. und Zers. von Jodsauerstoffverbb. wird durch Aufnahme von Stromspannungskurven untersucht und aus dem Betrag der „Grenzströme“ (das sind die Restströme, die sich in einem bestimmten Gebiet der Elektrodenspannung nicht mit dieser ändern), auf den Vorgang an der Elektrode geschlossen. Zum Vergleich dient der kathodische Grenzstrom I_1 in saurer J-KJ-Lsg., der auf Verarmung an J nahe der Elektrode beruht und durch die Diffusion des J zu der Elektrode bestimmt ist. Die Lsgg. waren n. an KCl, um den Widerstand zu verkleinern. — Die Oxydation saurer J-KJ-Lsgg. über das J hinaus wird in Lsgg. untersucht, die so verd. sind, daſs sich an der Anode kein festes J abscheidet. Bei ca. 0,33 Volt anodischer Polarisation verlaufen die Kurven fast horizontal: der erste anodische Grenzstrom I_2 ist erreicht; er entspricht dem Moment, wo die völlige Verarmung an J eben vollendet ist. Der Strom steigt und bleibt von 0,33 bis 0,45 Volt wieder konstant; dieser zweite anodische Grenzstrom I_3 entspricht der Verarmung an J′ und J unter Oxydation zu HJO. Daſs Oxydation direkt zu JO_3' erfolgt, ist unwahrscheinlich, wie an der Hand der Werte für I, I_2 und I_3 gezeigt wird.

In alkalischer Lsg. werden zwei kathodische Grenzströme erreicht; beim ersten tritt Verarmung an Hypojodit unter Reduktion zu J′, beim zweiten Verarmung auch an Jodat unter Reduktion zu Jodid ein. Primäre Reduktion von JO_3' zu J′ ist durch die hohe Überspannung ausgeschlossen, es ist also eine Zwischenstufe anzunehmen, und zwar wahrscheinlich die hypothetische *jodige S.*, HJO_2, so daſs JO_3' primär zu Jodit und JO_2' dann rein chemisch zu J′ reduziert wird. Mit dieser Annahme stimmt überein, daſs Jodat elektrochemisch zweiwertig auftritt, wie aus der Diskussion der Versuchsresultate mittels der Gleichung von TAFEL (Z. f. physik. Ch. **50**. 694; C. **1905**. I. 709) hervorgeht. Die Stromspannungskurve setzt sich in derselben Lsg. nach der anodischen Seite stetig fort; schlieſslich

tritt ein anodischer Grenzstrom ein, der der Verarmung an J′ unter Oxydation zu JO′ entspricht.

Der Grenzstrom der Hypojoditreduktion wird verwendet, um die Kinetik der chemischen B. von Jodat aus Hypojodit nach der „Reststrommethode" zu untersuchen, indem die JO′-Konzentration in jedem Augenblick der Stromstärke proportional gesetzt wird u. mit dem Galvanometer der Rk.-Verlauf verfolgt wird. Der Stromdurchgang selbst dürfte die Rk. nicht beeinflussen; dagegen wirkt das Pt der Elektroden katalysierend, und es wird dafür eine experimentell ermittelte Korrektur angebracht. Aus den Verss. folgt, daſs die Rk. bimolekular verläuft, was auch hier auf B. von Jodit als Zwischenstufe schlieſsen läſst. Danach verläuft die erste Rk.-Stufe, deren Geschwindigkeit gemessen wird, nach dem Schema: $JO_2' + HJO = J' + HJO_2$, während die zweite Stufe vielleicht nach der Gleichung: $2JO_2' = JO' + JO_3'$ mit viel gröſserer Geschwindigkeit vor sich geht. Da nach Bray (Z. f. physik. Ch. **54**. 731; C. **1906**. I. 1396) auch in den anderen Fällen der B. von Jodat als Zwischenstufe *Jodit* anzunehmen ist, so entsteht allgemein Jodat direkt immer nur aus Jodit, und zwar verläuft diese letzte Stufe der Rk. immer schnell. (Z. f. physik. Ch. **56**. 321—47. 31/7. [3/5.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) Brill.

Sir William Crookes, *Die Erzeugung von Helium aus Radium.* In einer Vakuumröhre wurde an beiden Elektroden $RaBr_2$ angeschmolzen. Beim Stromdurchgang entwickelte sich CO_2, die ausgepumpt wurde. Das Rohr wurde unter ständigem Auspumpen erhitzt, bis alle CO_2 verschwand. Die spektroskopische Unters. ergab kein Helium, jedoch eine deutliche Linie von der Wellenlänge 569. Nach 3 Monaten konnte unter denselben Bedingungen die gelbe und die grüne Heliumlinie deutlich nachgewiesen werden, während die Linie 569 verschwunden war. Das *Neon*spektrum trat nicht auf. (Chem. News **94**. 144. 21/9.) Sackur.

P. Farup, *Über die Einwirkungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfes auf Kohlenstoff.* Vf. vermutete, daſs diese drei Rkk. auf die zwischen C u. O zurückzuführen seien, daſs also nur diese letztere Rk. bestimmend für die Geschwindigkeit sei. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die Gase in einer Porzellanröhre in kontinuierlichem Strome über ein Kohlenstoffstäbchen bekannter Oberfläche bei gemessener Temperatur geleitet und die Mengen CO_2, resp. CO gemessen.

I. Aus den erhaltenen Zahlen ergab sich der mittlere Geschwindigkeitskoeffizient der Rk. $C + O_2 = CO_2$ bei Anwendung von reinem Sauerstoff zu 1,50 zwischen 445—510° und bei Anwendung von Luft zu 1,52 zwischen 485—515°.

II. Der mittlere Geschwindigkeitskoeffizient der Rk. $CO_2 + C = 2CO$ bei Anwendung eines Kohlenstabes von 5,9 qcm Oberfläche wurde zwischen 824—900° zu 1,27, bei Anwendung eines solchen von 11,6 qcm zu 1,29 bestimmt.

III. Bei den Verss. über die Rk. $H_2O + C = H_2 + CO$ wurden mit Wasserdampf gesättigter N_2 durch das Rk.-Rohr geleitet, weil es sich als schwierig herausstellte Wasserdampf allein mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit hindurchzuschicken. Der mittlere Temperaturkoeffizient der Rk. ist zwischen 821—911° gleich 1,16.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Aus dem Diagramm der Wasserdampf- und CO_2-Verss. ergibt sich die Geschwindigkeit beider Rkk. als praktisch gleich groſs. Die Geschwindigkeit der O_2-Rk. erweist sich auf dieselbe Temperatur (855°) extrapoliert um ca. 3×10^6 gröſser. Vf. berücksichtigt weiter die Dissociationsgrade von CO_2 und H_2O und findet Zusammhänge zwischen den ermittelten Geschwindigkeitsgröſsen und der Sauerstoffkonzentration. Z. B. ist die

O-Konzentration bei 855° für CO_2 und H_2O gleich groſs und ebenso praktisch die Rk.-Geschwindigkeit mit C, und es reagiert reiner O, dessen Konzentration bei 855° etwa $0{,}7 \cdot 10^6$ mal so groſs $3 \cdot 16^3$ mal so schnell, wobei der letztere extrapolierte Wert wahrscheinlich etwas zu groſs angenommen ist. Es scheint also der Vorgang zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff in allen drei Rkk. der maſsgebende zu sein. Vf. diskutiert die Rk.-Verhältnisse noch weiter, sucht einen Einblick in die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Konzentration des CO_2 u. findet, daſs Proportionalität in ca. der zweiten Potenz vorliegt. Es gelingt jedoch nicht, eine befriedigende Erklärung für die gefundene Proportionalität zwischen O-Konzentration u. Rk.-Geschwindigkeit zu geben. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 276—96. 31/8. [9/7.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ. MEUSSER.

F. A. H. Schreinemakers u. **W. A. Van Dorp jr.**, *Über die Löslichkeit von Lithiumsulfat in Wasser-Alkoholgemisch.* Vff. diskutierten zuerst ganz allgemein den Fall, wo ein zur Hydratbildung befähigter Stoff in einem W.-A.-Gemisch aufgelöst wird, und kommen zu folgenden Gesetzmäſsigkeiten: 1. In W.-A.-Gemischen mit weniger A. als die niedrigste Grenzlsg. bleibt das Hydrat unverändert, aber das anhydrische Salz hydratisiert sich. — 2. In W.-A.-Gemischen mit mehr A. als die höchste Grenzlsg. bleibt das Anhydrid unverändert, und das Hydrat verliert sein W. — 3. In W.-A.-Gemischen, deren Alkoholgehalt zwischen dem der beiden Grenzlsgg. liegt, bleibt sowohl das Hydrat als auch das wasserfreie Salz unverändert. Die Lage der beiden Grenzlsgg. ist von der Temperatur abhängig. Vff. haben dann diese Löslichkeitsverhältnisse für Li_2SO_4 bei 30° untersucht u. kommen zu folgenden Ergebnissen: Der Li_2SO_4-Gehalt der Lsgg. nimmt stark ab mit der Zunahme des A.-Gehaltes. In W. zu 25,1% l., ist Li_2SO_4 in 80%ig. A. praktisch unl. In der festen Phase ist stets $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Eine Hydratation von Li_2SO_4 findet nach den Verss. selbst in 96%ig. A. noch statt, umgekehrt eine Dehydratation des Hydrats nicht einmal in absol. A. (Chemisch Weekblad **3**. 557—61. 15/9. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) LEIMBACH.

F. K. Cameron und **J. M. Bell**, *Das System Kalk, Gips, Wasser bei 25°.* CAMERON u. BREAZEALE (The Journ. of Physical Chem. **7**. 571; C. **1904**. I. 149) haben das 3-Komponentensystem Kalk, Schwefelsäure, Wasser untersucht u. haben gefunden, daſs in allen Lsgg., welche überschüssige Säure enthalten, Gips die beständige, feste Phase ist. Vff. haben die Zus. solcher Lsgg. untersucht, bei denen Kalk gegen die S. im Überschuſs ist. Es wurden zwei Reihen von Lsgg. dargestellt, indem einerseits Kalklsgg. wechselnder Konzentration mit festem Gips, andererseits Gipslösungen mit Kalk versetzt wurden. Die Flaschen wurden im Thermostaten 2 Wochen lang bei 25° beständig gerührt u. dann der Gehalt bekannter Volumina an CaO und H_2SO_4 ermittelt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

$CaSO_4$ per l	CaO per l	Feste Phase	$CaSO_4$ per l	CaO per l	Feste Phase
0,0	1,166	$Ca(OH)_2$	1,634	0,939	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
0,391	1,141	„	1,722	0,611	„
0,666	1,150	„	1,853	0,349	„
0,955	1,215	„	1,918	0,176	„
1,214	1,242	„	2,030	0,062	„
1,588	1,222	$Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,126	0,0	„

Diese Zahlen zeigen, daſs die Löslichkeit von Kalk in Gipslsgg. innerhalb

weniger Prozente konstant ist, die Löslichkeit ist in konzentrierteren Lsgg. etwas gröfser. In Kalklsgg. dagegen nimmt die Löslichkeit von Gips regelmäfsig in dem Mafse ab, wie die in der Lsg. enthaltene Menge Kalk steigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1220—22. Sept. Washington. D. C. U. S. Dep. of Agr. Bureau of Soils.) ALEXANDER.

F. K. Cameron u. **J. M. Bell**, *Die Phosphate des Calciums.* III. *Superphosphate.* (Vgl. CAMERON u. SEIDELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1503; C. **1906**. I. 528 u. CAMERON u. BELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1512; C. **1906**. I. 529.) In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Unterss. des *4-Komponentensystems Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Wasser* — den wesentlichen Bestandteilen der sogen. Superphosphate. Die Bedingungen bei einem 4-Komponentensystem können nur an einem Raummodell vollständig wiedergegeben werden. Vff. erörtern die Resultate ihrer Verss. an Plandiagrammen, in denen alle Bedingungen mit Ausnahme des CaO-Gehaltes der Lsgg. dargestellt sind. Eine Wiedergabe der Resultate ist nur an Hand dieser Diagramme möglich. Es sei deshalb auf das Original verwiesen.

Den Resultaten der Vff. ist zu entnehmen, dafs der Prozefs der *Auslaugung von Superphosphat* in vier Stadien zerfällt. Zuerst verschwindet Monocalciumphosphat, und festes Dicalciumphosphat, sowie eine Phosphorsäure und viel Kalk enthaltende Lsg. wird gebildet. Das Gewicht des entstandenen Dicalciumphosphats beträgt weniger als die Hälfte des ursprünglichen Monocalciumphosphats. In diesem Stadium geht sehr wenig Gips in Lsg. Das zweite Stadium besteht in der vollständigen Umwandlung von Dicalciumphosphat in eine amorphe, feste Lsg., dabei geht bedeutend mehr Gips in Lsg. Im dritten Stadium des Auslaugeprozesses wird die feste Lsg. allmählich in eine relativ wenig Phosphorsäure u. mehr Kalk enthaltende feste Lsg. umgewandelt. Die fl. Lsgg. sind nun sehr verd., u. es geht deshalb reichlich Gips in Lsg. Es ist sicher, dafs aller Gips weggewaschen ist, bevor das Calciumphosphat (als feste Lsg.) vollkommen gel. ist. Das vierte Stadium besteht darin, dafs das W. langsam eine relativ unl. feste Lsg. von Kalk in Phosphorsäure, die mehr Kalk enthält, als der Formel $Ca_3(PO_4)_2$ entspricht, aufnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1222—29. Sept. Washington. D. C. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

A. Gawalowski, *Kristallisierte schwefelsaure Tonerde.* Durch Auflösen von *Alcho* (Alum. carbon.) in H_2SO_4, Zusatz von HNO_3 u. Eindampfen, bis kein Stickoxyd entweicht, erhält Vf. Alum. sulfuric. crystallisat. von der Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ in ausgebildeten, flachen Halboktaedern mit schräg abgestumpften Kanten. Das ohne HNO_3-Zusatz aus Alcho gewonnene Salz entw. aus HNO_3 Stickoxyd, unterscheidet sich somit wesentlich vom Al-Sulfat. Vf. vermutet danach, dafs im Alcho das Al als $AlO \cdot OH$ vertreten ist. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 460. 8/9.) BLOCH.

Arthur Rosenheim und **Felix Jacobsohn**, *Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf einige Metallsäureanhydride.* Die Vff. suchten die Frage nach der Existenz von Aminosäuren schwacher elektronegativer Elemente experimentell zu lösen und benutzten dazu die von STOCK und HOFFMANN beschriebenen apparativen Methoden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 895; C. **1903**. I. 946). Durch Einw. von fl. NH_3 auf CrO_3 erhielten sie eine braune, an der Luft schnell NH_3 verlierende Substanz, die sich in W. sehr leicht zu gelbem Ammoniumchromat löste und nach der Analyse der Zus. $CrO_3 \cdot 3NH_3$ entsprach. Bei der Einw. von ca. 2 Mol. PbJ_2 auf dieses Prod. entstand ein braungelbes, schweres Pulver, das annähernd der Formel $(NH_3)_4(CrO_3)_2Pb$ entsprach. Die Verb. wäre also hiernach als iminochromsaures Blei-Ammonium, $Pb[OCrO(NH)ONH_4]_2$, anzusprechen. Um die Formel

noch weiter zu stützen, wurden noch andere Verss., z. B. mit Kaliumamid, unternommen, die aber ergebnislos blieben. Ein Ergebnis wurde jedoch erzielt, als NH_3 mit Kaliumchlorchromat zur Einw. kam. Es entstand eine dunkelbraune Substanz der Formel KNH_4CrO_3NH. Es scheinen also aminochromsaure Salze nicht zu existieren, vielmehr nur die Imidgruppe mit den Säureradikalen der Metallsäuren sich zu verbinden. Eine komplizierter zusammengesetzte Substanz entstand beim Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von CrO_2Cl_2 in Chlf., ihre empirische Zus. entspricht der Formel $(NH)_3Cr_3O_4(NH_4)_2$.

Reinstes MoO_3 verwandelt sich in fl. NH_3 in eine weifse, NH_3 an der Luft verlierende Substanz der Zus. $MoO_3 \cdot 3NH_3$, die ebenfalls als iminomolybdänsaures $NH_4NH = MoO(ONH_4)_2$ anzusprechen wäre. Beim Umsatz mit PbJ_2 wurde eine dem Chromsalz ähnliche Verb. erhalten. Verss. mit KNH_2 und MoO_3 führten zu Verbb., die in keinem Falle mehr wie 1 Atom N und weniger als 2 K auf ein MoO_3 enthielten. Bei der Behandlung von MoO_2Cl_2 mit fl. NH_3 entstand eine braune, voluminöse Verb., die nach der Analyse ebenfalls iminomolybdänsaures NH_4 war.

Während WoO_3 durch NH_3 nicht verändert wurde, reagierte WO_2Cl_2 mit fl. NH_3 unter B. einer braunen Verb. $WO_3 \cdot 3NH_3$. UO_2Cl_2 setzte sich unter Abscheidung eines graugrünen Nd. um, dessen Zus. konnte jedoch nicht analytisch festgestellt werden.

Arsenpentoxyd und NH_3 bilden eine weifse, leicht NH_3 abgebende Verb. der Formel $As_2O_5 \cdot 3NH_3$, die als iminodimetaarsensaures Ammonium, $(NH_4O)_2As_2O_3 \cdot NH$, zu betrachten ist. Durch PbJ_2 entsteht ein schwerer, weifser Niederschlag von $Pb(NH_4O)_2(As_2O_3NH)_2$. Antimonpentoxyd reagierte nicht mit fl. NH_3. $SbCl_5 \cdot H_2O$ lieferte ein weifses, in NH_3 l. Kristallpulver. Bei dieser Verb. und ebenso bei der mit Vd_2O_5 erhaltenen gelbbraunen, zers. Substanz konnte die Zus. nicht ermittelt werden. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 297—308. 31/8. [24/7.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) MEUSSER.

Moritz Kohn, *Zur Kenntnis des gefällten basischen Zinkcarbonats und des gefällten Kadmiumcarbonats.* Vf. fand, dafs gefälltes, in W. aufgeschlämmtes, basisch kohlensaures Zn nicht nur, wie es bekannt ist, Ferrisalzlsgg., sondern auch Al- und UO_2-Nitratlsgg. in der Kälte vollständig fällt. Bei Chromnitratlsg. tritt vollständige Abscheidung in Form eines voluminösen, grofsflockigen Nd. erst in der Hitze ein. Mit Ausnahme der Al-Ndd. sind alle frei von HNO_3. Der Nd. aus UO_2-Nitrat ist mit wenig ZnO verunreinigtes Uransäurehydrat. Aufgeschlämmtes $CdCO_3$ vermag nur in Eisenchlorid- und Nitratlsg. in der Kälte vollständige Fällung herbeizuführen. Die Ndd. lassen sich von Cl u. NH_3 frei waschen. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 315—17. 31/8. [10/7.] Wien. Univ.-Lab. des Prof. LIEBEN.) MEUSSER.

G. A. Blanc, *Untersuchungen über ein neues Element mit den radioaktiven Eigenschaften des Thors.* Zusammenfassung früherer Arbeiten (cf. C. **1906**. I. 1600. 1776 u. S. 1107) die Best. der Abklingungskonstanten der aus dem Schlamm von Échaillon u. Salins Moutiers (Savoye) abgeschiedenen Prodd. schlofs die Ggw. von ThX, Ra oder Aktinium aus. Da die Prodd. stark emanierten, war auch Polonium und Radioblei ausgeschlossen. Die weiteren Verss. zeigten die Identität mit HAHNs Radiothor in allen Zahlenwerten. Vf. rekapituliert seine Verss. u. die anderer Forscher. (Physikalische Ztschr. **7**. 620—30. 15/9. [22/7.] Rom.) W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Mache u. **Travis Rimmer**, *Über die in der Atmosphäre enthaltenen Zerfallsprodukte des Radiums.* Die Vff. wollen durch Vergleich des Ionisierungsgrades der Luft mit der ionisierenden Wirkung der Zerfallsprodukte des Ra entscheiden, ob wirklich diese die Ionisatoren der Luft sein können. 70 l Kellerluft

werden in ein mit einem Elektroskop verbundenes Gefäfs eingeschlossen, der Sättigungsstrom bestimmt und die Luft dann durch 10 l Petroleum gepumpt, das mit der Emanation der freien Luft in Lösungsgleichgewicht steht. Hierauf wird der Sättigungsstrom nochmals gemessen. Durch Kombination beider Messungen ergibt sich der Emanationsgehalt der Kellerluft. Eine 14-tägige Beobachtungsreihe bei Barometerständen, die um 22 mm schwanken, zeigt, dafs der Emanationsgehalt (in elektrostatischen Einheiten pro cbm angegeben) das Spiegelbild des Barometerganges ist, während die Ionenladung (in demselben Mafse) nach EBERT gemessen, keine Regelmäfsigkeit zeigt. Die Wiedervereinigungskonstante wurde in Freiluft zu $2{,}1 \times 10^{-6}$, in Kellerluft zu $4{,}6 \times 10^{-6}$ gefunden. Das zur Messung dienende SCHUSTERsche Verf. wird dadurch verbessert, dafs als Ionisator nicht Ra, sondern Polonium (Ra F) verwendet wird. Schreibt man die Ionisierung der Kellerluft und der Ggw. von Ra-Emanation zu, so mufste sie viel gröfser sein als beobachtet. Bei einem mittleren Emanationsgehalt von $4{,}04 \times 10^{-2}$ ESE. war die Ladung der Ionen eines Zeichens 0,49 ESE., während sich aus der Wiedervereinigungskonstante 1,74 ESE. berechnet. — Der Gehalt der Atmosphäre an radioaktiver Induktion wird mit einem grofsen EBERTschen Aspirationsapp. gemessen. (Messung bei geschlossenem App. und erneute Messung nach einer halbstündigen, starken Aspiration.) Auf dem Lande ergab sich die ionisierende Wrkg. der im cbm Luft enthaltenen Induktionen zu ca. 10^{-5} ESE., d. h. wesentlich kleiner als erwartet. — Nach neueren Unterss. rührt die Ionisierung in abgeschlossenen Gefäfsen nicht nur von den Gefäfswänden, sondern auch von einem äufseren Agens (Ra C?) her. Diese Auffassung wird durch folgenden Vers. gestützt. Ein luftdichter Zn-Cylinder trägt ein von aufsen ablesbares Elektroskop. Der Sättigungsstrom im Inneren schwankt stark mit Tageszeit und Wetter! (früh $>$ mittags $<$ abends!). Die Periode deckt sich mit der des Potentialgefälles. Ist das Potentialgefälle ein Maximum, so ist auch die Flächendichte der auf dem Boden abgelagerten Induktion am gröfsten. Nach einem heftigen Regenguís ist die Ablagerung und somit die Strahlung besonders stark. (Strahlung in willkürlichem Mafse vor dem Regen 69, nach $^3/_4$-stündigem Gewitterregen 153, $^1/_2$ Stunde später 112.) Der schnelle Abfall deutet darauf hin, dafs es sich hauptsächlich um RaB und RaC handelt. (Physikalische Ztschr. **7**. 617—20. 15/9. [Juli.] Wien. II. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Ph. A. Guye und **G. Ter-Gazarian**, *Atomgewicht des Silbers.* (Vgl. S. 196.) Vff. konnten nachweisen, dafs *Kaliumchlorat* stets etwas KCl enthält, und zwar nach der ersten oder zweiten Kristallisation im Mittel $^{2,7}/_{10\,000}$. Dadurch berechnet sich das Atomgewicht des Ag nach der Halogenatmethode zu 107,893 oder zu rund 107,89. Das Atomgewicht des Ag ist also von 107,93 auf 107,89 oder in runden Zahlen auf 107,9 zu reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 411—13. [10/9.*].)
DÜSTERBEHN.

J. Habermann, *Notiz über das beständige Kupferhydroxyd und das basische Salz $7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$ (Brochantit).* Die Darst. des von BÖTTGER zuerst beschriebenen beständigen Kupferhydroxyds erfolgt am sichersten durch Digestion des Salzes $7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$ mit 10%ig. KOH-Lauge während 10′ bei gewöhnlicher Temperatur. Das entstandene tief blaue Salz wird abgesaugt, mit A. und Ä. gewaschen und bei 100° getrocknet. Es ist dann hellblaugrün und entspricht der Formel $Cu(OH)_2$.

Das benutzte basische Salz entsteht durch unvollständige Fällung einer Lsg. von 5 g $CuSO_4 + 5H_2O$ in 200 ccm W. und Zusatz von 50 ccm 2-n. NaOH-Lauge als hellgrünes Prod. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 318—19. 31/8. [4/7.] Brünn. Lab. f. allgem. analyt. Chem. d. deutschen techn. Hochschule.) MEUSSER.

W. H. Logeman, *Bemerkung über die Erzeugung von sekundären Strahlen durch die α-Strahlen des Poloniums.* Nach der Ansicht von BRAGG (S. 213) müssen α-Strahlen bei ihrer Absorption durch feste Stoffe diese ionisieren und dadurch Anlafs zur Aussendung langsamer negativer Strahlen geben. Dem Vf. ist es gelungen, diese Vermutung zu verifizieren. Einer mit Polonium bedeckten Cu-Platte wurde eine andere mit dem Elektrometer verbundene Platte gegenübergestellt. Die Poloniumplatte konnte auf ein beliebiges Potential aufgeladen werden; beide Platten befanden sich in einem gut evakuierten Gefäfs, in dem keine Ionenbildung eintreten konnte. Wenn kein magnetisches Feld einwirkt, gibt das Polonium mehr langsamen negativen (δ-Strahlen) ab, als positive, u. das Elektrometer wird negativ aufgeladen. Unter dem Einflufs des magnetischen Feldes werden die negativen Strahlen mehr u. mehr gehemmt. Eine vollständige Beseitigung der negativen Strahlung wird ferner dadurch erzielt, dafs man dem Polonium eine Spannungsdifferenz von +10 Volt gegen die andere Platte gibt. Im letzteren Falle ist die Stromstärke zwischen den beiden Platten 5-mal gröfser, als wenn die δ-Strahlen durch das magnetische Feld abgelenkt werden. Zur Erklärung mufs angenommen werden, dafs im ersteren Falle die von den α-Strahlen getroffene Platte ihrerseits negative Strahlen zurückwirft, so dafs die gesamte Stromstärke sich additiv aus den beiden entgegengesetzt geladenen Strömungen zusammensetzt. Durch das magnetische Feld werden auch diese Strahlen abgelenkt. In einer folgenden Abhandlung hofft der Vf., die Geschwindigkeit, M. und Ladung dieser sekundären Strahlen wie der δ-Strahlen mitteilen zu können. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 212—17. 6/9. [28/6.*] Trinity College. Cambridge.) SACKUR.

Hermann Grossmann, *Über einige Reaktionen des dreiwertigen Titans.* Vf. prüfte die Rkk. des $Ti^{\cdots}$-Ions gegen einige organische SS. und ihre Salze. — Mit KCN-Lsg. fällt aus einer 10%ig. $TiCl_3$-Lsg., die auf die Hälfte ihrer Konzentration mit W. verd. wurde, ein schwarzer, im Überschufs des Fällungsmittels unl. Nd., der unter HCN-Entw. in weifse Titansäure übergeht. Titandoppelcyanide, $R_3Ti(CN)_6$, dürften demnach nicht existenzfähig sein. — $K_4Fe(CN)_6$ gibt eine rotbraune, in kurzer Zeit in Orangegelb übergehende Fällung, die sich erst beim Erwärmen in SS. schwierig löst. — $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. fällt dunkelbraunen, rasch hellgrün werdenden Nd. — Der schwarzbraune Nd. mit Nitroprussidnatrium färbt sich unter HCN-Entw. hellbraun. — Mit Natriumacetat färbt sich die violette $TiCl_3$-Lsg. dunkelgrün und erscheint im auffallenden Licht braun; beim Erhitzen scheidet sich basisches Acetat ab, das sich langsam oxydiert. — Freie Essig- und Ameisensäure verändern die $TiCl_3$-Lsg. nicht. — Neutrales Na-Formiat färbt in der Kälte tief dunkelgrün, beim Erhitzen scheidet sich *basisches Titanformiat* ab, welches bereits nach 1 Minute langem Kochen in Titansäure übergeht. — Oxalsäure scheidet erst auf Zusatz von A. einen Nd. ab. — Mit gesättigten neutralen Alkalioxalaten scheiden sich aus der $TiCl_3$-Lsg. schwer l. kristallisierte *Titandoppeloxalate* aus. Die Komplexität der Titanoxalate ist gering, beim Kochen wss. Lsgg. scheiden sich braunrote, basische Verbb. aus; das $Ti^{\cdots}$-Ion kann mit KOH, NH_3 etc. auch bei Ggw. von Oxalsäure gefällt werden. — Mit KCNS entsteht eine braune Lsg. — Gallussäure färbt die Lsgg. intensiv rotbraun, beim Kochen scheidet sich braunrotes, basisches Salz aus. Das Na-Salz fällt braungelb. — Die Ndd. mit Na-Xanthogenat, Na-Salicylat, Na-Succinat sind gelb, bezw. gelbbraun und grün und lösen sich im Überschufs des Fällungsmittels nicht oder wenig. — Weinsäure bewirkt weder Fällung, noch Färbung; auf Zusatz von KOH zu einer viel überschüssige Weinsäure enthaltenden $Ti^{\cdots}$-Salzlsg. entsteht eine tief dunkelblaue Lsg. Neutrales weinsaures Na fällt einen gelbgrünen Nd., der sich im Überschufs löst. — Citronensäure verhält sich wie Weinsäure. Neutrales Na-

Citrat verursacht keine Fällung, die Lsg. färbt sich dunkelblauviolett. KOH fällt die Lsg. nicht. (*Na-Formiat* liefert beim Kochen mit *Al-Salzen* einen Nd. eines *basischen Formiats*, der sich beim Erkalten quantitativ wieder löst; umkehrbare Rk., geeignet zur Demonstration des Einflusses der Temperatur auf die *Hydrolyse von Salzen schwacher Basen*.)

Das dreiwertige Ti schliefst sich nach seinem Verhalten gegen organische SS. dem Al, Cr und Fe an, seiner Basizität nach dürfte es zwischen Cr und Fe einerseits und Al andererseits zu stellen sein. (Chem.-Ztg. **30**. 907. 19/9.) Bloch.

Arthur Rosenheim, *Die Darstellung von Molybdänsäuredihydrat.* Vf. berichtigt seine früheren Angaben zur Darst. des Dihydrats (Z. f. anorg. Ch. **37**. 315; C. **1903**. II. 1309) dahin, dafs die anzuwendende HNO_3 29—30%ig (nicht 20%ig) sein mufs. 1 l einer wss. Lsg. von NH_4-Paramolybdat (150 g käufliches Salz) wird bei Zimmertemperatur in 1 l einer 29—30%ig. HNO_3 unter starkem Umrühren eingetragen. In der Lsg. werden 200 g festes NH_4NO_3 gelöst und einige Körnchen Molybdänsäuredihydrat eingetragen. Nach 8—10 Tagen ist die Abscheidung vollendet. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 320. 31/8. [26/7.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) Meusser.

Organische Chemie.

L. Francesconi u. **G. Bargellini**, *Über die Beziehungen zwischen der Fluoreszenz und der chemischen Konstitution organischer Substanzen.* Die Unterss. von Kauffmann (Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **11**. Heft 1 u. 2) veranlassen Vff., auf eigene frühere Studien (Gaz. chim. ital. **32**. II. 73; **33**. II. 129; C. **1902**. II. 898; **1903**. II. 1181, sowie Bargellini, Gaz. chim. ital. **34**. II. 454; C. **1905**. I. 615) und auf ihre im einzelnen von der Kauffmannschen Auffassung abweichenden Ansichten hinzuweisen. Um die oft nur wenig sichtbare Fluoreszenz vieler organischer Substanzen deutlicher zu machen, lassen Vff. auf die Lsg. der betreffenden Substanz in einem Röhrchen, das sich in seinem unteren Teil in einer Dunkelkammer befindet, den Brennpunkt einer konvergenten Linse von etwa 12 cm Brennpunktdistanz, die den Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, fallen. Bei dieser Anordnung zeigen die Lsgg. fluoreszierender Substanzen, wenn man das Auge an den offenen Teil des Röhrchens bringt, einen Lichtkegel von verschiedener Färbung wie die Lsg. Mit diesem einfachen App. haben Vff. die Lsgg. von etwa 500 verschiedenen organischen Substanzen in verschiedensten Lösungsmitteln, Konzentrationen und Temperaturgrenzen geprüft und oft Fluoreszenzerscheinungen festgestellt, während man mit dem bloſsen Auge solche nicht entdecken konnte, so z. B. bei Lsgg. von *Naphtalanhydrid* und *-imid* in A., Essigsäure und Aceton. In der Methanreihe ist Fluoreszenz nicht zu finden, sie hängt von besonderen Modifikationen der Molekel ab, wie sie nur in aromatischen Kernen auftreten können, und ist vielleicht einer Art Tautomerie zuzuschreiben, die in einer einfachen Bewegung der Doppelbindungen besteht. Abweichend von Kauffmann, der z. B. den Anilinring und den des Dimethyläthers des Hydrochinons so auffafst, als wären es zwei besondere Ringsysteme, schreiben Vff. diese Fähigkeit der Lumineszenz dem Benzolring als solchem zu. Nach den Vff. vermögen alle aromatischen Verbb. zu fluoreszieren. Die verschiedenen Kerne (*Bzl.*, *Naphtalin*, *Anthracen*, *Phenanthren*, *Akridin*, *Thiodiphenylamin* etc.) haben ein verschiedenes Fluoreszenzvermögen, in einigen ist es latent, weil sehr schwach, in anderen dagegen tritt es deutlich hervor. Zum Verständnis der Fluoreszenzerscheinungen in einer organischen Verb. ist es erforderlich, die Natur der in das Mol. eintretenden

Substituenten festzustellen, ihre Zahl, ihre mehr oder weniger energische Wrkg., ihre Stellung und wahrscheinlich auch noch andere Umstände, wie die Natur des Lösungsmittels u. dgl. Eine umfassende Erklärung der Fluoreszenz und ihrer Erscheinungen läfst sich aber vorderhand noch nicht geben.

Vff. haben zunächst den Einflufs der Natur der Substituenten auf die Fluoreszenz zu ermitteln gesucht und unterscheiden je nach dem Vermögen, die Fluoreszenz hervortreten zu lassen oder zu erhöhen, bezw. zu vermindern oder

Benzoesäure	n. fl.	Dimethyläther des Monocyanhydrochinons	fl.	Anilin	n. fl.
o-Amino-, Methylamino-, Dimethylaminobenzoesäuren	fl.	Dimethyläther des Dicyanhydrochinons	fl.	Anthranilsäure u. Ester einiger Aminonaphtalsäuren	fl.
Phtalsäuren	n. fl.	Dioxypyromellithsäure	fl.	p-Phenylendiamin	n. fl.
Amino- u. Diaminonaphtalsäuren	fl.	o-Oxyzimtsäure	fl.	Ester der Diaminoterephtalsäure u. der Diaminopyromellithsäure	fl.
Pyromellithsäure	n. fl.	o-o-Dioxystilben	fl.	Anthracen	schw. fl.
Diaminopyromellithsäure	fl.	Naphtole und Dioxynaphtaline	fl.	Anthracencarbonsäure	st. fl.
Zimtsäure	n. fl.	Nitronaphtole	n. fl.	Chlor- und Bromanthracene	schw. fl.
o-Aminozimtsäure	fl.	Acetylderivate der Naphtylamine	n. fl.	Phenol	n. fl.
Stilben	schw. fl.	3,6-Dioxyphtalimid	fl.	Salicylsäure u. einige Oxyphtalsäuren	fl.
o,o-Diaminostilben	fl.	Diphenylamin	fl.	Benzoyl-β-naphtol	n. fl.
Naphtalin	n. fl.	Hexanitrodiphenylamin	n. fl.	Nitronaphtylamine	n. fl.
Naphtylamine, Methylnaphtylamine u. einige Naphtylendiamine	fl.	Akridin	fl.	Fluoran	fl.
		Nitroakridin	n. fl.	Dichlorfluoran	schw. fl.
Phtalimid	n. fl.	9-Phenylakridin	fl.	Dibromfluoran	n. fl.
3-Aminophtalimide	fl.	2,4-Dinitro-9-phenylakridin	n. fl.	3-Aminophtalanil	fl.
Sulfinid	n. fl.	Fluoresceïn	st. fl.	Acetylprod. des 3-Aminophtalanils	n. fl.
p-Aminosulfinid	fl.	Tetranitrofluoresceïn	n. fl.	Aminohemipinsäure	fl.
Chinoxalin	n. fl.	Tetrajodfluoresceïn	schw. fl.	Acetylprod. der Aminohemipinsäure	n. fl.
6-Aminochinoxalin	fl.	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	schw. fl.	1,4-Dimethyl-2-naphtylamin	fl.
Carbazol	schw. fl.	Acetylprod. des Diäthyläthers der Hydrochinondicarbonsäure	n. fl.	Acetylprod. des 1-4-Dimethyl-2-naphtylamins	n. fl.
3-Aminocarbazol	st. fl.				
Hydrochinoncarbonsäure	fl.	Hydrochinoncarcarbonsäure, Dioxyterephtalsäure, Dioxypyromellithsäure	fl.		
Phtalsäuren	n. fl.				
Oxy- und Dioxyphtalsäuren	fl.				
Hydrochinon	n. fl.				
Dicyanhydrochinon	fl.				
Dimethyläther des Hydrochinons	n. fl.				

verschwinden zu lassen, „auxoflore“ und „batoflore“ Gruppen. Nach den Unterss. von Vff., die durch eine Reihe von Beispielen belegt werden, gehört die

Gruppe NH_2 [und die analogen $NHCH_3$ und $N(CH_3)_2$] zu den energischsten Auxofloren. Auch die Gruppe OH ist ein starker Auxoflor, zu denen auch die Gruppen CN, COOH (und $COOC_2H_5$) und —CH:CH— gehören. Dagegen ist die Gruppe —N:N— eine der energischsten Batofloren, zu denen die Gruppen NO_2, Cl, Br, J und auch $COCH_3$ — letztere, wenn sie ein H einer OH- oder NH_2-Gruppe ersetzt — zu rechnen sind. Auch die Gruppe COC_6H_5 ist ein Batoflor, während die Gruppe SO_3H anscheinend ein schwacher Auxoflor ist. Wie von SO_3H ist auch von CHO die Wrkg. nicht ganz klar, ein Batoflor ist diese Gruppe jedenfalls nicht. Bezüglich der von den Vff. beigebrachten Beispiele sei auf die obige Tabelle verwiesen, in der fl. fluoreszierend, n. fl. nicht fluoreszierend, st. fl. stark u. schw. fl. schwach fluoreszierend bedeutet.

Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 184—91. 5/8.) ROTH-Cöthen.

E. Schulze und **E. Winterstein**, *Über das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht. II. Mitteilung.* Die von Vff. beobachtete Veränderung des Cholesterins, wenn es unter Zutritt von Luft längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 316; C. **1905**. I. 218), bleibt in einer CO_2-Atmosphäre aus, beruht also wahrscheinlich auf einer Oxydation des Cholesterins, die nur bei Sauerstoffzutritt erfolgt. Nicht nur aus Gallensteinen oder aus Wollfett dargestelltes Cholesterin verändert unter den erwähnten Umständen seine Eigenschaften, sondern auch andere Glieder der Cholesteringruppe. Ein aus Wollfett dargestelltes, länger als 20 Jahre dem Licht ausgesetztes *Isocholesterin*präparat schmolz schon bei 112°, begann bei 95° zu sintern. (Ursprünglich F. 137—138°.) Ein aus dem Keim des Weizenkorns dargestelltes *Phytosterin* (F. 136—137°) schmolz, einige Monate lang dem Licht ausgesetzt, bei 119°. Ein aus Boletus edulis dargestelltes *Ergosterin* (F. 160°) schmolz, dem Lichte ausgesetzt, nach 4 Monaten bei 140°, nach 14 Monaten bei 120° unter Aufschäumen. Schon bei 110° begann die Substanz sich aufzublähen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 546—48. 6/9. [2/8.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

G. Gittelmacher-Wilenko, *Über die Hippokoprosterine.* Das Material zur Unters. wurde aus Pferdekot auf ähnliche Weise wie das Koprosterin aus menschlichen Fäces gewonnen (vgl. BONDZYNSKI und HUMNICKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **22**. 409). Das rohe, aus seifenfreiem Ätherauszug gewonnene Präparat besteht aus zwei cholesterinartigen Körpern, von denen einer in 97%ig. A. ll. ist (*α-Hippokoprosterin*), der andere (*β-Hippokoprosterin*) wl. ist. — Das *α*-Hippokoprosterin kristallisiert aus konz. A. in feinen, rhombischen Täfelchen, in trockenem Zustande in seidenglänzenden, wachsweichen Schuppen. F. 66—67°. SALKOWSKIsche wie die LIEBERMANNsche Rk. sind wenig intensiv. Ist optisch-inaktiv. — Das *β*-Hippokoprosterin ist in sd. A. l., die h. alkoh. Lsg. erstarrt nach dem Erkalten zu einer Gallerte, bestehend aus mkr. Nadeln. Im trockenen Zustande leicht zerreibbare Bröckelchen ohne kristallinische Struktur. Ist in A., Ä., Chlf. schwieriger als die *α*-Verb. l. — Gibt die SALKOWSKIsche und die LIEBERMANNsche Rk. F. 56°. Lsg. in Bzl. zeigt schwache Rechtsdrehung. Zus. des *α*-Hippokoprosterins: C 82,49 und 82,41%, H 13,32 und 13,46%, die des *β*-Hippokoprosterins: C 82,48 und 82,69%, H 12,94 und 13,17%. (Berechnet für $C_{27}H_{54}O$ 82,23% C, 13,70% H, für $C_{27}H_{52}O$ 82,65% C, 13,26% H, für $C_{27}H_{50}O$ 83,07% C, 12,82% H). — Die Annahme von BONDZYNSKI und HUMNICKI, daſs die Reduktion des Cholesterins im Darm des Pflanzenfressers weiter verläuft als im Darm des Menschen, erfährt durch die Unterss. eine Bestätigung. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 20—23. Januar. Lemberg. Hygienisches Inst. von BONDZYNSKI.) RONA.

T. Klobb, *Über das Phenylurethan des Arnidiols.* (Vergl. C. 1905. II. 1419.) Die Darst. des Phenylurethans erfolgt durch ½-stdg. Erhitzen des Arnidiols mit der theoretischen Menge Phenylisocyanat in Benzollsg. auf dem Wasserbade, Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisieren des Rückstandes aus Ä. Kristalläther enthaltende, an der Luft rasch matt werdende Kristalle von der Zus. $C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2$ oder $C_{30}H_{48}(OCONHC_6H_5)_2$, F. gegen 200° unter Zers., liefert beim raschen Erhitzen ein Sublimat von Diphenylharnstoff unter Entw. von etwas Phenylisocyanat. Beim Erhitzen mit NH_3 im Rohr auf 150—180° tritt Spaltung in Arnidiol, CO_2 und Anilin ein. Beim trocknen Erhitzen im Rohr auf 350° bildet sich im Sinne der Gleichung:

$$C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2 = 2C_6H_5NH_2 + 2CO_2 + C_{28}H_{42}$$

eine geringe Menge eines vom Vf. „*Arnidiën*" genannten KW-stoffes $C_{28}H_{42}$ oder $C_{30}H_{44}$, Nadeln aus Ä., F. 234—236°, ll. in Bzl., swl. in sd. A., liefert bei höherer Temperatur ein sofort kristallisierendes Sublimat, färbt sich mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 zunächst violett, dann rasch braunviolett, gibt mit Chlf. u. H_2SO_4 eine gelbe, nicht fluoreszierende S. und ein farbloses Chlf. Der gleiche KW-stoff entsteht gemäfs der Gleichung:

$$C_{28}H_{44}(OCONHC_6H_5)_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2 + H_2O + C_{28}H_{42}$$

bei ½-stdg. Erhitzen des Phenylurethans im offenen Rohr im Metallbade auf 350°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 741—44. 5/9.) Düsterbehn.

Hermann Grossmann u. **Bernhard Schück**, *Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze.* In dem Ref. auf S. 1048—1049 über diese Arbeit sind versehentlich die Formeln falsch gedruckt worden. Formel I. mufs heifsen:

$$Me(SCN)_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Dementsprechend sind auch alle übrigen Formeln zu ändern. Redaktion.

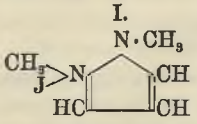
Ludwig Knorr u. **William Hicks**, *Über einen neuen Fall von Desmotropie.* Der *Thiacetessigester* verhält sich ganz ähnlich wie der analoge Diacetbernsteinsäureester (I.): er vermag in der festen β-Form als Ketoverb. II. und in der fl. α-Form als Enolverb. III. zu existieren. Diese beiden Modifikationen sind jedoch jede für sich so unbeständig, dafs sich in Lsgg. bald ein Gleichgewicht $\alpha \rightleftharpoons \beta$ einstellt.

I.	II.	III.
$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOR$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$	$CH_3 \cdot C(OH) : C \cdot COOC_2H_5$
$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOR$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$	$CH_3 \cdot C(OH) : C \cdot COOC_2H_5$

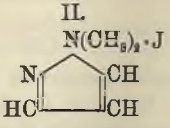
In A. und Bzl. verläuft die Enolisierung der β-Form aufserordentlich rasch, in Ä. und Hexan dagegen viel langsamer. Man gewinnt die ölige α-Verb. ferner beim Erhitzen der β-Modifikation in Lösungsmitteln, sowie beim Zerlegen der Alkalisalze des Thiacetessigesters mit SS. Zu ihrer Darst. läfst man eine Spur Natronlauge über Nacht auf eine äth. Lsg. des β-Esters einwirken, entfernt dann das Alkali durch Schütteln mit verd. H_2SO_4, wäscht mit W., trocknet, verjagt den Ä. und bringt die hinterbleibende halbfeste M., die etwa zu gleichen Teilen aus α- und β-Verb. besteht, auf Ton. — Der α-Thiacetessigester ist ein fast wasserhelles Öl, das sich beim Aufbewahren innerhalb 21 Tagen zu etwa 17% ketisiert, beim Schütteln mit 10%ig. Sodalsg. aber sofort zum Ketoester erstarrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3255—57. 29/9. [13/8.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) Stelzner.

L. Knorr u. **A. Köhler**, *Über das symmetrische Dimethylhydrazin.* Wie KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3507; C. **1904**. II. 1322) nachgewiesen hat, liefern quartäre Piperazinsalze bei der Spaltung mittels sd. NaOH tertiäre Hydramine, tertiäre β-Diamine u. Acetylen; die Übertragung dieser Rk. auf *quartäre Abkömmlinge des Pyrazols* hat nunmehr zu einer bequemen *Darstellungsmethode für die symm. Dialkylhydrazine* geführt. — Das nach dem Verf. von KNORR (DRP. 74619) aus Hydrazinsulfat u. Acetylaceton oder Acetonoxalsäure leicht erhältliche *Pyrazol* liefert mit Methyljodid quantitativ *1-Methylpyrazol-2-jodmethylat* (I.); wird dieses Salz mit konz. KOH gekocht, so gewinnt man ein stark alkalisch reagierendes Destillat, welches den gesamten Stickstoff des Pyrazols in Form von Hydrazinverbb. enthält; die im Kolben zurückgebliebene alkal. Fl. entwickelt beim Eindampfen H und enthält *Ameisensäure.* Letztere S. spaltet sich wahrscheinlich sekundär aus einem Aldehyd ab; der Propargylaldehyd, der nach CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1021; C. **98**. I. 1226) unter den gleichen Bedingungen Ameisensäure liefert, kann hier jedoch nicht in Frage kommen, da sein zweites Spaltstück, das Acetylen, bei der Zerlegung des Methylpyrazoljodmethylats nicht auftritt. — Aus dem alkal. reagierenden Kondensat liefs sich durch Eindampfen mit HCl u. Übersättigen mit Alkali ein basisches Öl erhalten, das durch fraktionierte Dest. in zwei Hydrazine zerlegt werden konnte. Den Hauptbestandteil der über 100° sd. Anteile bildete eine vermutlich der Formel $C_4H_{10}N_2$ entsprechende *Base*, die sich beim Fraktionieren teils zers., teils polymerisierte und deshalb noch nicht ganz rein gewonnen wurde. — Die unter 100° sd. Spaltprodd. bestehen im wesentlichen aus *symm. Dimethylhydrazin* (*Hydrazomethan*), $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$, das nach dem Trocknen über BaO den korr. Kp_{747}. 81° zeigte; D^{20}_4. 0,8274; n_D^{20} = 1,4209; Mol.-Refrakt. 18,38; leicht bewegliche, sehr hygroskopische, an der Luft rauchende Fl., die sich in W. unter starker Wärmeentw. l. und auch mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbar ist; sie besitzt den charakteristischen Geruch der aliphatischen Hydrazine und greift Kork, Kautschuk, wie auch die Haut stark an. Ihre Dämpfe brennen mit schwach leuchtender Flamme und explodieren, mit Luft gemischt, beim Entzünden oder Erhitzen unter starker Rufsabscheidung; aus diesem Grunde mufsten die Verbrennungen im Stickstoffstrom ausgeführt werden. Die aliphatische Hydrazoverb. reduziert FEHLINGsche Lsg. und andere Metallsalze; mit salpetriger S. liefert sie ein gelbes Öl, das den Charakter einer Nitrosoverb. besitzt. — Als „symm. Dimethylhydrazin" ist bereits von HARRIES und KLAMT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 504; C. **95**. I. 841; vgl. auch HARRIES, HAGA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 62; C. **98**. I. 461) eine Base beschrieben worden, welche die Genannten aus dem Bleisalz des Diformylhydrazins durch Methylieren und Spalten mittels Alkali gewonnen haben, die aber andere Eigenschaften besitzen soll. Eine Nachprüfung der betreffenden Verss. zeigte, dafs bei diesem Verf. die Ausbeute nur gering ist, dafs das Prod. aber mit dem auf dem zweiten Wege erhältlichen identisch ist; so besafsen unter anderem die Pikrate beider Basen den gleichen F. 147° unter Zers. — Die von E. FISCHER u. RENOUF über das isomere *asymm. Dimethylhydrazin* (Kp. 62,5°) gemachten Angaben, konnten Vff. in jedem Punkte bestätigen; es ist demnach unmöglich, dafs diese Base aus dem Methylpyrazolonjodmethylat entsteht, und hiermit für das genannte Pyrazolderivat gleichzeitig die Formel II. ausgeschlossen.

I.



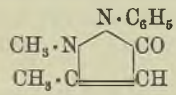
II.

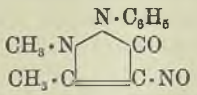


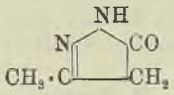
Das symm. Dimethylhydrazin bildet, wie alle aliphatischen Hydrazine, mit einem Äquivalent S. neutral reagierende und mit 2 Äquivalenten S. sauer reagierende *Salze*, von welchen die letzteren besser kristallisieren. — Saures Chlorhydrat, $C_2H_8N_2 \cdot 2HCl$. Zerfliefsliche Blättchen aus wenig A. — Saures Sulfat, $C_2H_8N_2 \cdot$

H_2SO_4. Zerfliefsliche Tafeln aus A., die bei 100° sintern, aber erst bei 120° geschm. sind. — Saures Oxalat, $C_3H_8N_2 \cdot C_3H_2O_4$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. ca. 118° nach vorher[os] hendem Sintern. — Neutrales Pikrat, $C_3H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, radial gelagerte Prismen aus A.; F. 147° unter Zers.; ll. in W., wl. in A., kaum l. in Ä. — Pikrolonat, $C_3H_8N_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Braune, sternförmig gruppierte Prismen aus A., die sich oberhalb 200° allmählich dunkelfärben und bei ca. 248° zers. — Nimmt man das symm. Dimethylhydrazin in 1 Äquivalent HCl auf und dampft unter Zusatz von K-Cyanat ein, so läfst sich dem Rückstand mittels Bzl. *1,2-Dimethylsemicarbazid*, $NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$, entziehen; Prismen aus Bzl.; F. 116° nach voraufgehendem Sintern; ll. in W., A., wl. in Bzl., unl. in Ä. — Phenylisocyanat und Phenylsenföl wirken auf das symm. Dimethylhydrazin heftig ein; die Umsetzungen wurden deshalb in Ä. ausgeführt und ergaben das *symm. Dimethyldicarbanilylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (verfilzte Nadeln aus viel A.; F. ca. 288° unter Zers.), bezw. das *1,2-Dimethyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ (Konglomerate hexagonaler, flächenreicher Prismen aus A.; F. 115°; unl. in W., Ä., ll. in h. A.). — Die Benzoylierung des Hydrazins nach SCHOTTEN-BAUMANN führte zum *symm. Dimethyldibenzoylhydrazin*, $CH_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$; tafelförmige Prismen aus A.; F. unscharf 85°; unl. in k. W., wl. in A., ll. in Ä. — Mit Pikrylchlorid in A. bildete sich das *Dimethylpikrazid*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$; gelbrote Blättchen aus wenig Chlf., die bei 141° schm. und oberhalb des F. unter Feuererscheinung verpuffen; wl. in W., A., leichter in Chlf. und Äther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3257—65. 29/9. [13/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Über die Darstellung der symmetrischen sekundären Hydrazine aus Antipyrinen.* Wie Vf. schon Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 771. Anm. 1 (C. **92**. I. 745) angedeutet hat, entsteht beim Kochen von *Antipyrin* (I.) mit alkoh. KOH *symm. Methylphenylhydrazin*, $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$; diese Beobachtung läfst sich zu einer bequemen Darstellungsmethode der Base ausgestalten, wenn man 18,8 g Antipyrin mit 28 g KOH und 90 ccm absol. A. 6 Stunden auf 130° im Rohr erhitzt. — Die Ausbeute an dem über das Oxalat, $C_7H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (Nadeln aus A.; F. 155 bis 156° unter Zers.), gereinigten Hydrazin [Kp_{331}. 200—201°, Kp_{751}. 230° (F. g. i. D.)] betrug 85% der Theorie. — Auch das *Nitrosoantipyrin* (II.) läfst sich leicht

I. 

II. 

III. 

unter B. von symm. Methylphenylhydrazin spalten; das Verf. ist sehr bequem, die Ausbeute bleibt aber beträchtlich hinter der obengenannten zurück. — *symm. Äthylphenylhydrazin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Kp_{750}. 237—240°), wurde ganz analog aus dem *Homoantipyrin* (*1-Phenyl-2-äthyl-3-methylpyrazolon*) bereitet und ebenfalls über das Oxalat, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ (F. 167—168° unter Zers.), rein erhalten. — Das aus 3-Methylpyrazolon (III.) in nach der Darstellungsmethode der Antipyrine gewonnene *1,2,3-Trimethylpyrazolon* zeigt den Kp_{751}. 306—309°. — Chlorhydrat. Prismen aus verd. A.; zers. bei 197—198°. — Pikrat, $C_6H_{10}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus W. F. 211—212° unter Zers. — Das Trimethylpyrazolon ist gegen alkoh. KOH weit widerstandsfähiger als Antipyrin und Homoantipyrin; bei der Spaltung mufste deshalb bis auf 190° erhitzt werden, doch war die Ausbeute an *symm. Dimethylhydrazin*, $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$, auch unter diesen Bedingungen gering. Trotz des leicht zugänglichen Ausgangsmaterials ist demgemäfs die im voranstehenden Ref. beschriebene Darst. der Base aus Pyrazol vorzuziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3265—67. 29/9. [13/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Kremann, *Über zwei Fälle von Katalyse, die sich der Eulerschen Theorie der katalytischen Erscheinungen unterordnen.* Euler sieht als Ursache der katalytischen Wrkg. die Erhöhung der Konzentration der reagierenden Ionen an. Wenn diese Ansicht auch nicht allen katalytischen Einzelfällen gerecht wird, so erklärt sie doch die folgenden beiden Rkk. Es handelt sich um die B. von z. B. *Äthylacetat* aus dem Acetat eines mehrwertigen Alkohols und der relativ grofsen Beständigkeit des betreffenden einfachen Esters. In ganz wasserfreien Alkoholen ist die Verseifungsgeschwindigkeit durch Natriumalkoholat sehr gering. In Propylalkohol erhöht 1% W. die Geschwindigkeit auf das Zehnfache; weil eben die Konzentration der reagierenden Ionen stark erhöht wird. Vf. untersucht die B. von Äthylacetat aus Acetaten mehrwertiger Alkohole und alkoh. Lauge. Auch wenn die Laugenmenge ungenügend ist, bildet sich fast momentan 80—90% der theoretisch möglichen Menge Äthylacetat. Mit der Zeit steigt die Ausbeute noch an. Die Natronlauge wirkt hier katalytisch, da die B. abhängig von der zugesetzten Menge u. von der Zeit ist. Auch einwertige, hochmolekulare Alkohole setzen sich unter der katalytischen Einw. von Natronlauge in einfache Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols um, weil das Estergleichgewicht zu Gunsten des im Überschufs vorhandenen Lösungsmittels verschoben wird; die Verschiebung, die an sich unendlich langsam verläuft, wird beschleunigt, weil die Natronlauge die Konzentration der reagierenden Ionen erhöht. Umgekehrt bildet sich aus Äthylacetat und Glycerin bei Zusatz alkoholischer Natronlauge Glycerinacetat. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **77**. II. Teil. 1. Hälfte. 83—86. 26/9.* 1905. Graz-Meran.)
W. A. Roth-Greifswald.

E. Abel, *Notiz zur Theorie der Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole.* Vf. schliefst aus den Verss. von Kremann (Monatshefte f. Chemie **26**. 783; C. **1905**. II. 887), dafs die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenstufen, über welche die Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wss. Lsg. erfolgt, sich verhalten wie die Anzahl der in ihnen noch vorhandenen verseifbaren Gruppen, dafs also bei Verseifung von Glykolacetat, die über Monoacetat erfolgt, die Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Ester sich wie 2 : 1 verhält. Dieses einfache ganzzahlige Verhältnis läfst sich kinetisch erklären. Es tritt Umsetzung ein, nicht wenn ein OH'-Ion mit einem Estermolekül zusammentrifft, sondern wenn ersteres auf ein an der Molekel sitzendes Radikal stöfst. Ceteris paribus wird also eine Molekel eine in ihm enthaltene Gruppe n-mal leichter abspalten, wenn sie deren n enthält. (Z. f. Elektroch. **12**. 681—82. 7/9. [25/7.] Wien.) Sackur.

H. Cantoni und **M. Basadonna**, *Über die Löslichkeit der Erdalkalimalate in Wasser.* Die charakteristische Eigenschaft des Calciummalats, aus der Fl., in welcher es sich bildet, schwer abscheidbar zu sein, trifft, wenn auch in weniger starkem Mafse, auch für die beiden anderen Erdalkalimalate zu. Ein Nd. entsteht leichter auf Zusatz von $SrCl_2$ oder $BaCl_2$ zu einer Lsg. von äpfelsaurem Ammonium, als auf Zusatz von $CaCl_2$, obgleich das Ca-Malat von den 3 Erdalkalimalaten das am wenigsten l. ist. Zur Darst. des Ba-Malats mischt man eine $BaCl_2$-Lsg. mit einer genügend konz. Ammoniummalatlsg., dampft die Fl. auf dem Wasserbade bis zur B. einer glänzenden Salzhaut ein, läfst erkalten, wäscht die auskristallisierten Nadeln mit k. W. und trocknet sie bei 110°. Das Calciummalat erhält man durch Erhitzen einer Lsg. von $CaCl_2$ und Ammoniummalat auf 100° in besserer Ausbeute, als durch Fällen der Lsg. mit absol. A.; das Salz wird bei 180° getrocknet. Das Strontiummalat gewinnt man durch Mischen einer $SrCl_2$-Lsg. mit einer solchen von Ammoniummalat, Ausfällen des Salzes durch absol. A., Waschen des Nd. mit A. u. Trocknen desselben bei 110°. Die Löslichkeitsbestst. ergaben an gel. Salz pro 100 ccm Lsg.:

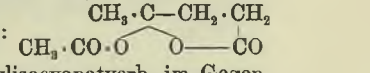
Temp.	Ca-Malat	Ba-Malat	Sr-Malat	Temp.	Ca-Malat	Ba-Malat	Sr-Malat
20° . .	0,9075	0,8825	0,4475	60° . .	0,8045	1,0108	2,8212
25° . .	0,8570	0,9012	0,5500	65° . .	0,8012	1,0310	3,1475
30° . .	0,8350	0,9027	0,7525	70° . .	0,7952	1,0409	3,3598
35° . .	0,8240	0,8952	1,0363	75° . .	0,7750	1,0430	—
40° . .	0,8160	0,8965	1,3850	80° . .	0,7542	1,0437	—
45° . .	0,8117	0,9092	1,7425	85° . .	0,7432	—	—
50° . .	0,8090	0,9415	2,0980	90° . .	0,7400	—	—
55° . .	0,8056	0,9810	2,4595				

Die Löslichkeitskurve des Calciummalats fällt mit steigender Temperatur zuerst ziemlich rasch bis etwa 35°, dann weit langsamer bis etwa 68°, weiterhin wieder stärker bis zu 90°. Dieser Verlauf der Kurve läfst sich mit der B. mehrerer Calciummalate von verschiedenem Wassergehalt, welche aus ihren Lsgg. schwer abzuscheiden sind, erklären. Die Löslichkeitskurve des Bariummalats läfst sich in 3 Abschnitte zerlegen; zwischen 18 und 28° steigt die Kurve mit der Temperatur, zwischen 28 u. 38° fällt sie etwas, um von da ab bis zu 80° wieder ziemlich stark zu steigen. Es ist möglich, dafs das Bariummalat in Lsg. leicht die Anzahl seiner Kristallwassermoleküle wechselt. Die Löslichkeitskurve des Strontiummalats zeigt keine Anomalie. — Die Verss. zur Best. der äpfelsauren Salze durch Oxydation mittels $KMnO_4$ oder durch Fällung mittels Bleiacetat lieferten durchaus unbefriedigende Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 727—37. 5/9. Genf. Lab. f. analyt. Chem.) DÜSTERBEHN.

Eyvind Bödtker, *Über Adipinsäureanilid.* Vf. stellte zufällig das Adipinsäureanilid, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, dar, als er Adipinsäure, F. 152°, mit überschüssigem Anilin 8 Stdn. im Rohr auf 190° erhitzte. Kristallisiert aus h. A. bei plötzlicher Abkühlung in Nädelchen, bei langsamer in dem Acetanilid gleichen Blättchen; F. 240° (korr.); ll. in organischen Lösungsmitteln, aufser in Ä.; Ausbeute ca. 80%. Über 300° zers. es sich unter B. eines angenehm ketonartig riechenden Teers. Hierbei bildet sich kein Anil, ein Beweis, dafs die Fähigkeit, ringförmige Derivate zu liefern, in der Oxalsäurereihe mit der Glutarsäure aufhört.

Da der Preis der *Sebacinsäure* infolge eines von dem Vf. (Inaug.-Diss. Leipzig 1891, GUSTAV FOCK) angegebenen Verf. erheblich gesunken ist, dürfte diese jetzt das billigste Material zur Darst. der Adipin- und Glutarsäure sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2765. 29/9. [2/8.] Kristiania. Chem. Lab. d. Univ.) HAHN.

W. Dieckmann u. **Fritz Breest**, *Notiz über das Verhalten von Carbonsäuren gegen Phenylisocyanat.* Durch den *Parallelismus im Verhalten von Phenylisocyanat und Acetanhydrid* sahen sich Vff. veranlafst, die *Einw. des Phenylisocyanats auf Lävulinsäure* zu studieren, in der Erwartung, hierbei vielleicht auch einige Aufklärung bezüglich der Konstitution der aus Lävulinsäure u. Essigsäureanhydrid gewonnenen sogenannten *Acetyllävulinsäure* zu erhalten, der die Formel:



zugesprochen wird. Es zeigte sich aber, dafs die Phenylisocyanatverb. im Gegensatz zum Acetanhydridderivat nur relativ wenig beständig ist und daher wahrscheinlich nichts anderes als den Ester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ darstellt. — Im Anschlufs an diese Verss. wurde dann das Verhalten einiger anderer SS. gegen Phenylisocyanat untersucht; die hierbei gewonnenen Additionsprodd. sind zweifellos Analoga der *gemischten Säureanhydride*; sie werden schon in der Kälte durch H_2O, A., NH_3 etc. unter Regenerierung der Carbonsäure u. B. von Diphenylharnstoff, Phenylcarbaminsäureester, Phenylharnstoff etc. zerlegt. In isoliertem Zustande zeigen sie

sehr verschiedene Beständigkeit; einige von ihnen zerfallen erst bei 100° mit gröfserer Geschwindigkeit in *Diphenylharnstoff* und *Säureanhydride*, welche Prodd. ihrerseits dann bei etwa 160° miteinander unter B. von *Säureaniliden* u. *Kohlensäure* reagieren:

$$2R\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 = (R\cdot CO)_2O + CO(NH\cdot C_6H_5)_2 + CO_2 = 2R\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2CO_2,$$

andere dagegen zers. sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und zwar unter direkter B. von Säureanilid und Kohlensäure:

$$R\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 = R\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + CO_2.$$

Der Entstehung der Säureanilide geht in diesen Fällen keine Spaltung in Diphenylharnstoff u. Säureanhydrid voraus, denn Essigsäureanhydrid wirkt, wie Vff. feststellten, auf ersteren erst bei 100° (und auch dann nur langsam) ein. — Die HALLERsche *Regel*, dafs bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Carbonsäuren bei Temperaturen unter 100° Säureanhydrid u. Diphenylharnstoff, bei höherer Temperatur aber Säureanilide gebildet werden, ist demnach dahin zu ergänzen, dafs als primäre Rk.-Prodd. *gemischte Anhydride der Carbonsäuren und der Phenylcarbaminsäure* entstehen, von denen einige schon bei gewöhnlicher Temperatur in Säureanilide und Kohlensäure zerfallen.

Bringt man *Lävulinsäure* u. *Phenylisocyanat* in äquimolaren Mengen zusammen, so bildet sich ein Öl, das aber nach 15—30 Min. erstarrt. Das kristallinische *Additionsprod.* ist, frisch bereitet, in absol. Ä. zll.; von W. wird es in Lävulinsäure u. *Diphenylharnstoff*, von A. u. NH_3 in die gleiche S. u. *Phenylcarbaminsäureäthylester*, bezw. *Phenylharnstoff* gespalten. — Für sich aufbewahrt, verliert es bei Zimmertemperatur nur sehr langsam, bei 100° jedoch bereits innerhalb 1 Stde. CO_2 in annähernd der für die B. von Diphenylharnstoff u. Säureanhydrid berechneten Menge; gleichzeitig entsteht *Angelikalakton*. — *Lävulinsäureäthylester* reagiert weder mit Acetanhydrid, noch mit Phenylisocyanat. — *β-Benzoylpropionsäure* gab mit $C_6H_5\cdot N:CO$ bei gewöhnlicher Temperatur ein dem Lävulinsäurederivat ganz analoges Additionsprod. — *Phenylessigsäure* und Phenylisocyanat reagieren unter B. eines kristallisierten Additionsprod., das bei gewöhnlicher Temperatur schon innerhalb 48 Stunden unter CO_2-Entw. zerfällt; der Rückstand besteht vorwiegend aus *Phenylacetanilid*, neben kleineren Mengen *Diphenylharnstoff* und *Phenylessigsäureanhydrid*. — Das kristallinische Additionsprod. aus *Essigsäure* u. Phenylisocyanat zerfällt sogar schon im Laufe eines Tages, u. zwar der Hauptsache nach in Kohlensäure u. *Acetanilid*, dem nur wenig Diphenylharnstoff u. *Acetanhydrid* beigemischt sind. — Die additionelle Verb. aus *Hydrozimtsäure* u. Phenylisocyanat ist ebenfalls kristallinisch; bei Zimmertemperatur spaltet sie nur sehr wenig CO_2 ab, bei ca. 100° bilden sich Diphenylharnstoff u. *Hydrozimtsäureanhydrid*, während bei ca. 160° hauptsächlich *Hydrozimtsäureanilid* entsteht; von W., A., NH_3 etc. wird die Verb. schon in der Kälte unter Rückbildung von Hydrozimtsäure zerlegt. — Das Additionsprod. aus *Zimtsäure* und Phenylisocyanat ist dem Derivat der hydrierten S. ganz analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3052—55. 29/9. [13/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

A. Gawalowski, *Verhalten des Kohlendisulfids gegen nascierenden Wasserstoff*. CS_2 gibt mit Zn und H_2SO_4 ein intensiv nach faulenden Krautstrünken riechendes Gas, das $Pb(NO_3)_2$-Lsg. rein schwarz fällt und ein mit dieser Pb-Lsg. getränktes Filtrierpapier sofort und anhaltend rein schwarz färbt. Das mit Zn und starker KOH aus CS_2 entwickelte, in seinem Geruche an obige Faulgase erinnernde Gas fällt $Pb(NO_3)_2$-Lsg. feurig-orangerot und färbt Bleinitratpapier ebenso. Die rote Farbe auf dem Papier verbleicht jedoch gröfstenteils. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 460—61. 8/9.) BLOCH.

F. H. Alcock, *Darstellung von Cyangas.* In eine einerseits zugeschmolzene, V-förmig gebogene Röhre aus schwer schmelzbarem Glas bringt man etwas trockenes Merkuricyanid, wie man es aus amorphem Merkurioxyd und verd. HCN erhalten hat, zieht dann das noch offene Ende zu einer Spitze aus und erhitzt das Salz an der Biegung der Röhre, bis es Cyan entwickelt, das in regelmäfsigem Strom durch die Spitze entweichen kann und, angezündet, gleichmäfsig mit der charakteristischen pfirsichfarbenen Flamme brennt. (Pharmaceutical Journal [4] **23**. 300. 15/9.)
LEIMBACH.

R. Ciusa u. C. Agostinelli, *Über die Additionsverbindungen der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen aromatischen Stickstoffsubstanzen.* Im Anschlufs an die Unterss. von CIUSA (S. 1053) haben Vff. zunächst die Phenylhydrazone von fetten Aldehyden und Ketonen geprüft und gefunden, dafs sie Pikrate liefern, so dafs man auf diese Weise kleine Mengen von Aldehyden u. Ketonen nachweisen kann. *Pikrylchlorid* bildet mit Phenylhydrazonen von Fettaldehyden u. -ketonen *s. Pikrylphenylhydrazin* nach dem Schema:

$$RCH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = RCHO + HCl + C_6H_2(NO_2)_3NH \cdot NHC_6H_5,$$

Benzalazin, Piperonalazin, Benzal- u. *Cinnamylidenanilin* wirken analog. Bei *Aldazinen* wird 1 Mol. Aldehyd abgespalten unter B. der entsprechenden *Trinitrophenylhydrazone* nach der Gleichung:

$$RCH : N \cdot N : CHR + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = HCl + RCHO + C_6H_2(NO_2)_3NH \cdot N : CHR.$$

Die SCHIFFschen Basen liefern dabei die entsprechenden *Pikrylaniline:*

$$RCH : NC_6H_5 + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = HCl + RCHO + C_6H_2(NO_2)_3NHC_6H_5.$$

Pikrylchlorid verhält sich danach vollkommen analog wie Benzoylchlorid gegen Aldazine (vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. **29**. II. 377; C. **1900**. I. 334) und gegen SCHIFFsche Basen (vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2277; C. **99**. II. 710).

Experimenteller Teil. I. *Pikrate der Phenylhydrazone* von a) *Aceton*, $(CH_3)_2C : N \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. beim Erhitzen einer Mischung von Phenylhydrazon des Acetons in wenig Bzl. mit der berechneten Menge Pikrinsäure. Aus Bzl. gelbe, leicht veränderliche Nadeln, F. 81—82°. — b) *Kampfer*. B. wie a), goldgelbe Nadeln, $C_{10}H_{16} : N \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$, ziemlich beständig, F. 137°. — c) *Propionaldehyd*, kleine, hellgelbe Nadeln (aus A.), $CH_3CH_2CH : N \cdot NHC_6H_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 156—157°. — II. *Pikrylchlorid und Hydrazon des Propionaldehyds.* Beim Mischen äquimolekularer alkoh. Lsgg. dieser Verbb. entsteht *Trinitrohydrazobenzol*, $C_6H_5NHNHC_6H_2(NO_2)_3$, rote Nadeln (aus Bzl.), F. 186—187° (FISCHER, LIEBIGS Ann. **190**. 132; **252**. 2) F. 183—185°). Beim Kochen des Hydrazobenzols mit 90%ig. Essigsäure entsteht das entsprechende isomere *Semidin*, $C_6H_4(NH_2)NHC_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Schuppen, F. 186°. Wahrscheinlich ist auch die von EINHORN und FREY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2459) beschriebene *Acetylverb.*, F. 236°, ein *Acetylderivat* des *Semidins*. — III. *Benzalazin* liefert beim Mischen äquimolekularer konz. alkoh. Lsgg. mit Pikrylchlorid das bereits von PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **24**. 576) und von CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] **50**. 273), allerdings mit anderem F., beschriebene *Hydrazon* $C_6H_2(NO_2)_3NH \cdot N : CHC_6H_5$, F. 273—274°. — IV. *Piperonalazin*, $(CH_2O_2 \cdot C_6H_3CH : N—)_2$, aus der Lsg. des Piperonals in verd. A. mittels der ber. Menge von wss. Hydrazinsulfat bereitet — (aus 90%ig. Essigsäure), Nadeln, F. 202 bis 203°, wl. in organischen Solvenzien, liefert bei ½-stdg. Kochen mit Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. das *Trinitrophenylhydrazon* des *Piperonals*, $C_6H_2(NO_2)_3NH \cdot N : CH \cdot$

$C_6H_3O_2CH_2$, aus Essigsäure rote Kristalle, F. 169°. — V. *Benzylidenanilin* und *Cinnamylidenanilin* bilden beim Kochen ihrer alkoh. Lsgg. mit Pikrylchlorid unter Abspaltung von *Benzaldehyd*, bezw. *Zimtaldehyd* das bereits bekannte *Pikrylanilin* $C_6H_5NHC_6H_2(NO_2)_3$, F. 177—178°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 238 bis 242. 19/8. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Schultz, G. Rohde und **G. Herzog**, *Über Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids.* α-Isatinanilid läfst sich aus Hydrocyancarbodiphenylimid direkt oder über das Sauerstoffamid nicht erhalten; auch die Darst. der dem Cyanid entsprechenden Carbonsäure gelang nicht. Aus dem Säureamid erhält man durch Verseifung nach BOUVEAULT Phenyloxamid u. dessen Nitroderivat, ferner Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid, das auch mit HNO_3 entsteht. Analog liefert Hydrocyancarbodiphenylimid beim Nitrieren ein Dinitroderivat, das bei der Spaltung mit h. verd. H_2SO_4 Phenyloxaminsäurenitril gibt.

Hydrocyancarbodiphenylimid löst sich in k. konz. H_2SO_4 unzersetzt; beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad entsteht *Diphenylamidinoxalsäureamid*, $C_{14}H_{13}N_3O$ = I.; etwas gelbstichige, glimmerglänzende Blätter (aus sd. A.), F. 155°;

I. $C_6H_5 \cdot NH > C \cdot CO \cdot NH_2$; $C_6H_5 \cdot N =$

II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH > C \cdot CONH_2$; $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N =$

III. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH > C \cdot CN$; $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N =$

ll. in Aceton, Chlf. u. Eg., weniger l. in Ä., wl. in k. A. u. Bzl., fast unl. in W.; hat basische Eigenschaften. Beim Stehen oder Erwärmen mit verd. H_2SO_4 liefert es *Phenyloxamid*, das auch bei der Darst. als Nebenprod. entsteht. Beim Erhitzen des Säureamids über den F. scheiden sich gelbe Blättchen aus, unl. in sd. A., F. 302° unter Zers. — Bei längerem Erhitzen der schwefelsauren Lsg. des Hydrocyancarbodiphenylimids entsteht SO_2, S, Anilin, bezw. Sulfanilsäure, NH_3 u. Oxalsäure, bezw. deren Zersetzungsprodd.; α-Isatinanilid entsteht nur spurenweise. — Mit H_2SO_4 und HNO_2 liefert Diphenylamidinoxalsäureamid bei 60° Phenyloxamid, Nitrophenyloxamid u. Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid.

Nitrophenyloxamid ist durch Nitrieren von Phenyloxamid nicht darstellbar; dagegen entsteht durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Nitroanilin u. Oxalester *p-Nitrophenyloxaminsäureäthylester*; fast farblose Nadeln (aus sd. A.), F. 171°; sll. in Chlf., Essigester, Eg., Pyridin, zll. in Ä., A., Bzl. u. Aceton, swl. in W. u. PAe.; unzers. l. in konz. H_2SO_4. Mit k. NaOH oder w. Sodalsg. entsteht p-Nitranilin, Oxalsäure u. A., mit NH_3 *p-Nitrophenyloxamid*; schwach gelblichgraue Nädelchen (aus Pyridin), F. 308—310°; swl. in sd. Ä., Aceton, Chlf., A., PAe. und Bzl., zll. in h. Pyridin u. Anilin. Es ist unzers. l. in k. konz. H_2SO_4 u. beständig gegen k. u. h. verd. SS.; mit Alkalien zers. es sich in p-Nitranilin, Oxalsäure u. NH_3. — *Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid*, $C_{14}H_{11}O_5N_5$ = II. (B. s. o.) entsteht auch aus Diphenylamidinoxalsäureamid mit konz. $HNO_3 + H_2SO_4$; durchsichtige, grünlichgelbe Prismen (aus Aceton), F. 245° unter Zers.; swl. in A., besser in Aceton, ll. in Pyridin; unzers. l. in k. konz. H_2SO_4; mit h. konz. H_2SO_4 oder h. Eg. entsteht p-Nitrophenyloxamid u. p-Nitroanilin, bei längerem Erhitzen mit NaOH p-Nitroanilin, Oxalsäure und NH_3. — Analog läfst sich Hydrocyancarbodiphenylimid nitrieren. *Di-p-dinitrohydrocyancarbodiphenylimid* (*Di-p-dinitrodiphenylamidinoxalsäurenitril*), $C_{14}H_9O_4N_5$ = III.; kristallisiert aus k. verd. Lsgg. in durchsichtigen, grünlichgelben, rhombischen Blättchen oder Tafeln (labile Modifikation), aus h. konz. Lsgg. in blafsgelben Nadeln (stabile Mod.), die auch durch Erhitzen der labilen Form auf 110° entstehen; F. 217°. Fast unl. in Chlf., PAe., Bzl. und Methylalkohol, swl. in Ä., besser l. in A., Aceton, Eg. u. Pyridin. Mit konz. H_2SO_4 liefert es bei 120—140° p-Nitrophenyloxamid u. p-Nitranilin, bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 p-Nitro-

anilin, Oxalsäure u. NH_3. Mit k. NaOH entsteht eine intensiv rote Na-Verb., die durch verd. HCl oder längeres Waschen mit W. wieder zerfällt; beim Erhitzen mit NaOH erhält man neben p-Nitroanilin u. NH_3 p-Dinitrodiphenylharnstoff u. einen nicht näher untersuchten Körper.

Hydrocyancarbodiphenylimid spaltet wie das entsprechende Amid und dessen Dinitroderivat beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 ebenfalls Anilin ab unter B. von *Phenyloxaminsäurenitril*, $C_8H_6ON_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$; seidenglänzende Nadeln (aus Essigester oder Ä.-PAe.), F. 128° unter HCN-Abspaltung nach vorheriger Sinterung; sll. in A., Ä. u. Aceton, weniger l. in Chlf. u. Eg., wl. in Bzl., swl. in PAe., ll. in k. konz. H_2SO_4; beim Erwärmen der Lsg. entsteht Phenyloxamid; unzers. l. in k. NaOH; beim Erwärmen entsteht Anilin, Oxalsäure und NH_3. Mit h. W. gibt es Diphenylharnstoff, HCN u. CO_2. — Beim Eintragen von wss. $NaNO_2$ in eine k. Lsg. von Hydrocyancarbodiphenylimid in Eg. entsteht *Nitrosocyancarbodiphenylimid*, $C_{14}H_{10}ON_4$ = IV.; derbe, gelbe Kristalle, F. 117—118° unter Zers., spaltet leicht die NO-Gruppe wieder ab. Mit konz. H_2SO_4 entsteht Diphenylamidinoxalsäureamid, mit sd. verd. H_2SO_4 Phenyloxaminsäurenitril, mit w. verd. NaOH Diphenylharnstoff, HCN u. HNO_2. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 74 bis 91. 11/8. [13/6.] München. Chem. Lab. der techn. Hochschule.) BLOCH.

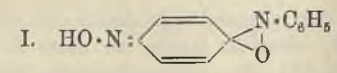
IV. $C_6H_5—N(NO)—C(CN)=N—C_6H_5$

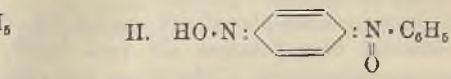
$$\begin{array}{l} C_6H_5—N—NO \\ \qquad\qquad\quad >C \cdot CN \\ C_6H_5—N \!\!\!\nearrow \end{array}$$

F. J. Moore u. **A. M. Cederholm**, *Benzoyl-p-bromphenylharnstoff, ein Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzbromamid.* Vff. fanden, daſs bei der Darst. von Benzbromamid nach der von HOOGEWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 188) angegebenen Methode als Nebenprod. *Benzoyl-p-bromphenylharnstoff*, $C_6H_5CONHCONHC_6H_4Br$, entsteht, u. zwar in einer Ausbeute, die 10% übersteigen kann. Kristallinische M., F. 230°, zers. sich bei 232°, wl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Die anfangs schwer festzustellende Konstitution der Verb. wurde durch Synthese aus p-Bromphenylisocyanat u. Benzamid sichergestellt. Auſserdem konnte die Verb. erhalten werden durch Einw. von Benzbromamid auf Phenylisocyanat, p-Bromphenylharnstoff und Benzoylphenylharnstoff. Die B. des Benzoyl-p-bromphenylharnstoffs bei der Darst. von Benzbromamid beruht auf einer Bromierung von primär gebildetem Benzoylphenylharnstoff. Die Bromierung wird wahrscheinlich durch das Benzbromamid selbst bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1190—98. Sept. [5/6.] Boston, Mass. Inst. of Technology.) ALEXANDER.

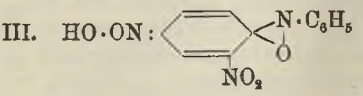
Heinrich Wieland u. **Stephan Gambarjan**, *Über substituierte Diphenylhydroxylamine.* (II. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1499; C. **1906**. I. 1739.) Bei der Hydrolyse des Tetraphenylhydrazins, $(C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$, lieſs sich das neben Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, erwartete Diphenylhydroxylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot OH$, nicht in freiem Zustande isolieren. Um zu dieser Verb. zu gelangen, führten Vff. deshalb das von BAMBERGER, BÜSDORF und SAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1513; C. **98**. II. 288) durch aldolartige Vereinigung zweier Moleküle Nitrosobenzol erhaltene *p-Nitrosodiphenylhydroxylamin*, $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$, in den *Methyläther* über; dieser sollte dann verseift und die NH_2-Gruppe durch Diazotieren und Verkochen entfernt werden. Hierbei zeigte es sich jedoch, daſs der gegen SS. und Alkalien recht beständige Äther schon bei sehr vorsichtiger Reduktion die CH_3-Gruppe verliert u. in p-Aminodiphenylamin übergeht. Dieses Verhalten spricht gegen die Formel $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(OCH_3) \cdot C_6H_5$ und zeigt, daſs ein Chinonoximäther vorliegt; bei der Salzbildung verhält sich das p-Nitrosodiphenylhydroxylamin mithin wie eine Pseudosäure u. reagiert in einer der beiden chinoiden *aci*-Formen I. oder II., denen dann auch der Methyläther entsprechen muſs. — Das *o,p-Dinitrodiphenylhydroxylamin* bildet ebenso wie die Nitrosoverb. stark gefärbte Salze, denen in diesem Falle

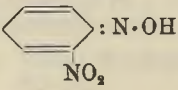
die chinoide Nitronsäure (III.) zu Grunde liegt, die — wie nach den Darlegungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1073; C. **1906**. I. 1546) zu erwarten war — sich unter den üblichen Bedingungen nicht methylieren läfst. — Das aus



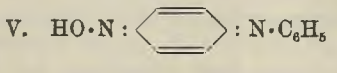


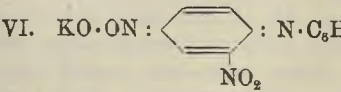
2,4-Dinitrobrombenzol u. *Hydroxylamin* erhältliche *2,4-Dinitrophenylhydroxylamin*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot OH$, ist noch nicht eingehender untersucht; es scheint nur in der chinoiden Form IV. zu existieren. — Die Umsetzung der gleichen Nitroverb. mit





Phenylhydroxylamin verläuft nicht glatt; das zur Bindung des HBr nötige überschüssige Phenylhydroxylamin wird durch einen Teil des entstehenden 2,4-Dinitrodiphenylhydroxylamins zu Anilin reduziert, welches dann partiell mit Dinitrobrombenzol unter B. von 2,4-Dinitrodiphenylamin reagiert. — *p-Nitrobrombenzol* setzt sich mit Phenylhydroxylamin, auch nach Zusatz von Lithiumjodid (vgl. hierzu WOHL, S. 222), nicht um, während sich *Pikrylchlorid* wie Dinitrobrombenzol verhält. — Von den primären aromatischen Hydroxylaminen unterscheiden sich die sekundären durch die Unbeweglichkeit der OH-Gruppen bei der Berührung mit SS.; die Aminophenolumlagerung bleibt bei ihnen aus, dagegen liefern sie mit konz. H_2SO_4 intensive Färbungen, welche denen des noch hypothetischen Diphenylhydroxylamins entsprechen; aus den gefärbten Fll. lassen sie sich unverändert wiedergewinnen. — Durch Kochen mit PbO_2 in Bzl. kann man 2,4-Dinitrodiphenylamin teilweise zu dem in Alkalien unl. *2,4,2',4'-Tetranitrotetraphenylhydrazin*, $[(NO_2)_2C_6H_3]_2N \cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]_2$, oxydieren, das von konz. H_2SO_4 in *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylamin*, $[(NO_2)_2C_6H_3]_2NH$, u. *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylhydroxylamin*, $[(NO_2)_2C_6H_3]_2N \cdot OH$, gespalten wird. — Die bekannte Diphenylaminrk. läfst sich auch auf das Dinitroderivat übertragen: die orangegelbe Lsg. desselben in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Nitrit oder Bleisuperoxyd sofort tief violett. — Die Fähigkeit zur B. derartiger gefärbter Verbb. ist bei den substituierten Diphenylhydroxylaminen jedoch auf die Anwendung der konz. H_2SO_4 beschränkt, HCl u. Eg. geben keine Färbungen. — Zur *Salzbildung der Nitroso-* u. *Nitrodiphenylamine* bemerken Vff., dafs hier ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Hydroxylaminen; der Übergang in die chinoide *aci-Form* (V.) tritt beim *4-Nitrosodiphenylamin*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, schon beim Zusammenbringen mit starken wss. Alkalien ein; beim *2,4-Dinitrodiphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist dagegen die Anwendung von alkoh. KOH erforderlich. Es bildet sich dann das blutrote Salz (VI.), das aus überschüssigem Alkali in bronzeglänzenden Blättchen



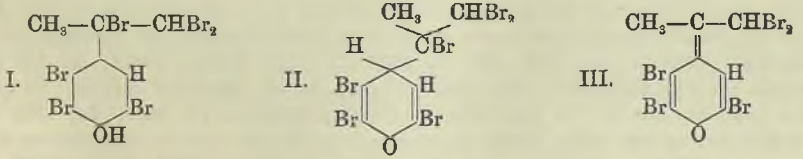


auskristallisiert, die in A. u. Essigester mit tief roter Farbe l. sind, durch Spuren von W. aber sofort hydrolytisch gespalten werden. Die *aci*-Nitroverb. zeigt mithin im Vergleich zum Chinonoxim eine auffallend geringe Acidität.

Beim Eintragen von *Nitrosobenzol* in gekühlte konz. H_2SO_4 bildet sich sogleich eine tief rote Lsg. von *p-Nitrosodiphenylhydroxylaminsalz*, das durch W. unter Abscheidung des freien Nitrosoderivates zerlegt wird; die Rückwärtsspaltung unter B. von Nitrosobenzol trat beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 oder etwas verdünnterer

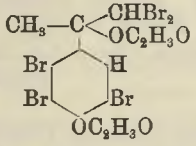
NaOH ein, doch war die Ausbeute in beiden Fällen gering. — Zur *Darst. des aci-p-Nitrosodiphenylhydroxylaminmethyläthers* wurde das Nitrosodiphenylhydroxylamin in 1,5%ig. NaOH mit Dimethylsulfat 1 Stde. geschüttelt; orangerote Nadeln aus Methylalkohol; F. 137—138°; ll., aufser in Gasolin; l. in mäfsig starken wss. SS.; beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 tritt Nitrosobenzol auf. — Die Reduktion mit Zinkstaub in methylalkoh.-essigsaurer Lsg. oder mit H_2S in A. ergab bei 65° schm. *p-Aminodiphenylamin*. — Als 2,4-Dinitrobrombenzol mit reinem Phenylhydroxylamin 1½ Stdn. in A. gekocht wurde, schieden sich die roten, bei 156° schm. Nadeln des *2,4-Dinitrodiphenylamins* ab; dem im Vakuum eingedampften Filtrat wurden durch Ä. neben harzigen Stoffen, noch unveränderte Dinitrobromverb. und das entstandene *2,4-Dinitrodiphenylhydroxylamin* entzogen, während Anilinbromhydrat ungelöst blieb. Die äth. Lsg. wurde mit verd. NaOH durchgeschüttelt und die so erhaltene, äufserst intensiv gefärbte alkal. Fl. vorsichtig mit H_2SO_4 angesäuert. Die Ausbeute an der Verb. $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ betrug im Maximum 50% der Theorie. Tief orangefarbene, breite Nadeln aus wenig Bzl.; F. 114—115°; ll., aufser in W. und Lg.; die Alkalisalze sind intensiv, und zwar braunstichig rot, gefärbt; beim Stehen der alkal. Lsgg. zeigt sich Isonitrilgeruch. Bei der Reduktion entstand *2,4-Diaminodiphenylamin*, $(NH_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Lg.; F. 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3036—42. 29/9. [13/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

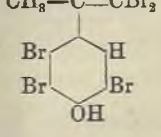
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (16. Mitteilung.) *Über ein Hexabrompseudobromid des p-Isopropylphenols.* Wie früher mitgeteilt worden ist (LIEBIGS Ann. **343**. 75; C. **1906**. I. 132), läfst sich *Diphenoldimethylmethan* durch Brom in zwei Pseudobromide des p-Isopropylphenols überführen, in ein *Hexabromid* $C_9H_6Br_6O$ und ein *Heptabromid* $C_9H_5Br_7O$. Es wurde angenommen, dafs beide Bromide 4 Bromatome im Kern enthielten und sich durch den Bromgehalt der Seitenkette unterschieden. Dies hat sich als falsch erwiesen. Das Hexabromid kann nur 3 Atome Brom im Kern enthalten (I.), und die Seitenkette ist in beiden Pseudobromiden die gleiche $\geqslant$—CBr$<^{CH_3}_{CHBr_2}$. Bezüglich des Beweises mufs auf das Original verwiesen werden. Im übrigen behandelt die Arbeit eine Anzahl von Umwandlungen des Hexabrompseudobromids (I.).

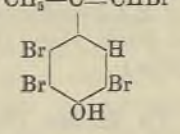


Pseudo-p-tribromisopropyltribromphenol (*Pseudohexabrom-p-isopropylphenol*), $C_9H_6Br_6O$ (I. oder II.). Aus dem früher (l. c.) beschriebenen Tetrabromid beim Stehen und Verrühren mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom. Farblose Tafeln oder Prismen aus Bzl., F. 115—116°, ll. in Ä., Chlf. u. h. Bzl; zwl. in Eg.; wl. in Bzn. — *Acetylverb.* des Hexabrom-p-isopropylphenols, $C_{11}H_8Br_6O_2$. Aus dem Hexabromid mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in der Kälte. (Beim Erhitzen tritt zum Teil Spaltung ein unter B. eines Tetrabromisopropenylphenolacetats.) Tafeln oder Prismen aus Eg., F. 133—134°; zll. in der Hitze in Eg., A., Bzl. Läfst sich in der Kälte leicht verseifen unter Abspaltung von HBr und B. eines Pentabromisopropylenphenols (V.). — *p-Dibromisopropylidentribromchinon* (*Pentabromisopropylidenchinon*), $C_9H_5Br_5O$ (III.). Aus dem Hexabromid in Ä. beim Durchschütteln mit

Natriumacetatlsg. oder durch Zusatz von W. zur Acetonlsg. des Hexabromids. Goldgelbe Nadeln aus Ä. oder Bzn.-Bzl., F. 143—144°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl.; zwl. in Ä.; wl. in Bzn. Bildet mit HBr das Hexabromid zurück. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das auch aus dem Hexabromid entstehende Acetat des Tetrabromisopropenylphenols (VI.), in der Kälte bei Ggw. von H_2SO_4 dagegen das normale Diacetat: *1-Dibrom-2-acetoxy-p-isopropyltribromphenolacetat*, $C_{13}H_{11}Br_5O$ (IV.). Rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 127°; zll. in Lg. und h. A. — *p-Dibromisopropenyltribromphenol* (*Pentabrom-p-isopropylenphenol*), $C_9H_5Br_5O$ (V.). Aus dem vorher beschriebenen isomeren Chinon durch Stehen in Acetonlsg., besser bei Zusatz von alkal. Zinnlsg. oder beim Verseifen der Acetylverb. des Hexabromids mit k. alkoh. NaOH. Farblose Tafeln oder Prismen aus Bzn.-Bzl., F. 143—144°; ll. in Eg., A., Bzl.; wl. in Bzn. Liefert mit Brom ein noch nicht untersuchtes Pseudobromid vom F. 147—148°. Liefert mit HNO_3 nur harzige Prodd. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_7Br_5O_2$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4. Farblose Nadeln aus Eg., F. 104—105°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *p-Bromisopropenyltribromphenol* (*Tetrabrom-p-isopropylenphenol*) (VI.), $C_9H_6Br_4O$. Aus dem Pentabromchinon (III.)

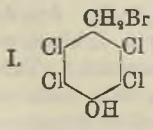
IV. 

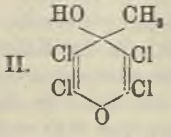
V. 

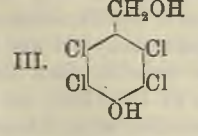
VI. 

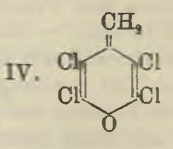
in Eg. durch Reduktion mit konz. Zinnchlorürlsg. in der Kälte. Flache, farblose Nadeln, F. 98—99°; ll. in A., Ä., Bzl., Lg.; zwl. in Bzn.; l. in Alkali. Liefert mit Brom das Hexabromid (I.) zurück, bei 100° das Heptabromid. — *Acetylverbindung* $C_{11}H_8Br_4O_2$. Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4, sowie aus dem Hexabromid (I.) oder Pentabromchinon (III.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Rhombische Blättchen oder Täfelchen aus A.; F. 126°; ll. in h. Eg.; zll. in h. A. und Bzn. Liefert durch Verseifung mit Alkali in der Kälte leicht Tetrabromisopropylenphenol zurück. (Liebigs Ann. **349**. 67—82. 6/8. [30/5.] Marburg. Chem. Lab. der Univ.) Posner.

Th. Zincke und **L. Hunke**, *Über die Einwirkung tertiärer Amine auf Tetrachlor-p-kresolpseudobromid.* (17. Mitteilung.) Die Vff. untersuchen besonders die Einw. von Pyridin auf das genannte Pseudobromid (I.) in der Erwartung, dafs dasselbe wie das Dinitrochlorbenzol ein quaternäres Pyridiniumsalz von eigentümlichem Verhalten (Liebigs Ann. **333**. 296; C. **1904**. II. 1145) liefern würde. In der Tat entsteht ein Pyridiniumsalz, aber sein Verhalten ist ein durchaus anderes. Es geht beim Erhitzen mit W. in ein *Oktochlor-p-diphenolmethan* (V.) über, das sich als identisch erwies mit einem früher anderweitig erhaltenen und als Oxystilbenderivat angesehenen Körper (Liebigs Ann. **320**. 186; **328**. 303; C. **1902**. I. 651; **1903**. II. 1244). Das Oktochlor-p-diphenolmethan läfst sich also aus vier verschiedenen Verbb. (I—IV.) darstellen. Hierbei gehen offenbar die Verbb. I—III. zuerst in das Methylenchinon (IV.) über, und dieses geht unter Formaldehydabspaltung in das Diphenol-

I. 

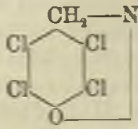
II. 

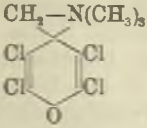
III. 

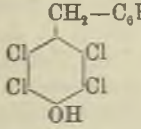
IV. 

methan (V.) über. Ob als Zwischenprod. ein Oktochlordioxystilben auftritt, liefs sich nicht entscheiden. Mit den übrigen untersuchten tertiären Aminen bildet das

Tetrachlor-p-kresolpseudobromid keine quaternären Salze, sondern reagiert unter Abspaltung von HBr. Mit Trimethylamin entsteht eine indifferente Verb., die die Konstitution VI. oder VII. hat, mit Diäthylanilin dagegen das Salz einer tertiären Base, so daſs das Brom mit dem in p-Stellung zur Aminogruppe stehenden Wasserstoff reagiert haben muſs unter B. eines Diphenylmethanderivats (VIII.).

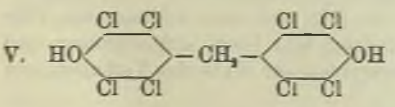
VI. 

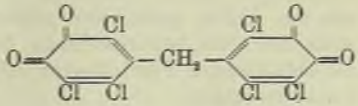
VII. 

VIII. 

2,3,5,6-Tetrachlor-4-oxybenzylpyridiniumbromid, $C_{12}H_8Cl_4BrNO = C_6Cl_4(OH)\cdot CH_2\cdot NC_5H_5Br$. Aus Tetrachlor-p-kresolpseudobromid und Pyridin in äth. Lsg. Schiefwinklige, glänzende Blättchen aus Eg. F. 231° unter Zers.; zll. in h. A. u. Eg.; unl. in Ä., Bzl. Gibt in essigsaurer Lsg. mit Bromwasser glänzende, gelbe Blättchen eines *Perbromids*, mit Jodjodkalium rotviolette Kristalle eines *Perjodids*, und mit Kaliumdichromat einen gelben, kristallinischen Nd. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_8Cl_4NO)_2PtCl_6$. Gelber, kristallinischer Nd. aus salzsaurer Lsg. — *Betain des 2,3,5,6-Tetrachlor-4-oxybenzyltrimethylammoniumhydroxyds*, $C_{10}H_{11}Cl_4NO$ (VI.). Aus dem Pseudobromid in Ä. mit der berechneten Menge Trimethylamin in 30%iger, wss. Lsg. Weiſses, kristallinisches Pulver. F. 186° unter Zers.; wl. in Ä., A., W.; l. in h. Eg. Sehr beständig gegen Alkali. Beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht Trimethylamin u. *Tetrachlor-p-oxybenzyläthyläther;* wahrscheinlich unter intermediärer B. des Methylenchinons (IV.). — *2,3,5,6-Tetrachlor-4-oxy-4'-diäthylaminodiphenylmethanbromhydrat* (*2,3,5,6-Tetrachlor-4-oxybenzyl-p-diäthylanilinbromhydrat*), $C_{17}H_{18}\cdot Cl_4BrNO$ (VIII.). Aus dem Pseudobromid u. der berechneten Menge Diäthylanilin in Ä. Weiſse Nadeln aus Eg. F. 257—258° unter Zers.; zll. in h. A.; zwl. in h. Eg.; wl. in W. — Die mit NaOH durch kaltes Verreiben erhaltene freie Base $C_{17}H_{17}Cl_4NO$ bildet farblose Würfel aus Bzn. F. 135°; ll. in Eg., A., Ä., Bzl.; wl. in Bzn. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{19}Cl_4NO_2$. Durch Kochen mit Anhydrid und Natriumacetat. Farblose Nädelchen aus Bzn. F. 120°; ll. in Ä., A. und Eg.

Oktochlor-p-diphenolmethan, $C_{13}H_4Cl_8O_2$ (V.). Aus dem oben beschriebenen Pyridiniumbromid beim Erhitzen mit 10 Tln. W. im Rohr auf 130—140° (6 Stdn.). Farblose Nadeln vom F. 279° aus Bzl. (in der Bzl.-Lsg. bleibt ein Nebenprod. vom F. 224°); zll. in h. A. und Bzl. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_8Cl_8O_4$. Mit Anhydrid u. konz. H_2SO_4. Farblose Nadeln aus Eg. F. 257—258°. Wird das Oktochlordiphenylmethan mit Eg. und HNO_3 gekocht, so entsteht *Tetrachlor-p-chinon*, erwärmt man aber vorsichtig 1 g mit 5 g Eg. und 1 ccm HNO_3 (D. 1,5), so entsteht ein *o-Chinon*, $C_{13}H_2Cl_6O_4$ (IX.). Tiefrotes, kristallinisches Pulver; wl. in A. und Ä.; ziemlich

V. 

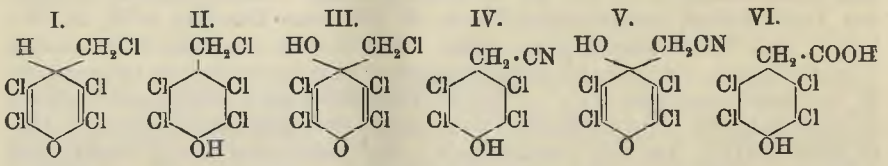
IX. 

zersetzlich. Es soll später untersucht werden. Zum Vergleich wurde dann das Oktochlor-p-diphenolmethan noch aus den in der Einleitung erwähnten anderen Verbb. dargestellt: 1. Aus *Tetrachlortoluchinol* (II.) oder *Tetrachlor-p-oxybenzylalkohol* (III.) durch Erhitzen mit 10 Tln. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. — 2. Aus *Tetrachlor-p-kresolpseudobromid* (I.) direkt durch Schütteln mit 5%iger Natronlauge. — 3. Aus *Tetrachlormethylenchinon* (IV.) mit H_2SO_4 wie vorher. (Liebigs Ann. **349**. 83—98. 6/8. [30/5.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Th. Zincke u. K. Böttcher, *Über Tetrachlor-p-kresolpseudochlorid.* (*18. Mit-*

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Kraków

teilung.) Das genannte Pseudochlorid unterscheidet sich von dem entsprechenden Pseudobromid nicht wesentlich. *Tetrachlor-p-kresolpseudochlorid*, $C_7H_3Cl_5O$ (I. oder II.), entsteht aus Tetrachlor-p-oxybenzylalkohol mit HCl-gesättigtem Eg. im Rohr bei 100° oder aus Tetrachlor-p-kresol durch Einleiten von Chlor bei 150—180°. Nadeln, F. 145—146°, ll. in Ä., Bzl. und h. Eg., zwl. in k. Eg. und Bzn. — *Acetylverb.*, $C_6Cl_4(CH_2Cl)OC_2H_3O$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4. Nadeln aus Bzn., F. 118—119°, zll. in A., Ä., Bzl., Eg., zwl. in Bzn. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Diacetat des Tetrachlor-p-oxybenzylalkohols. Erhitzt man das Pseudochlorid mit 10 Tln. HNO_3 (D. 1,4) zum Sieden, so entsteht *2,3,5,6-Tetrachlorchlormethylchinol* (*Pentachlortoluchinol*), $C_7H_3Cl_5O_2$ (III.). Farblose Nadeln, F. 137—138°, zll. in Ä., A., Eg., Bzl., zwl. in Bzn., ll. in Alkali. — *Acetylverb.*, $C_9H_5Cl_5O_3$. Mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 128°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Tetrachlor-p-oxybenzylcyanid*, $C_8H_3Cl_4NO$ (IV.). Aus 10 g des Pseudochlorids in 80 g Aceton mit 8 g KCN in 80 g W. u. 80 g Aceton beim Stehen. Wird durch HCl ausgefällt. Blättchen oder Nadeln aus verd. Eg., F. 208 bis 210°, ll. in Aceton, h. A., Eg. und Bzl., wl. in Bzn., l. in Alkali. Läfst sich zum entsprechenden Chinol oxydieren. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_5Cl_4NO_2$. Mit Anhydrid und Natriumacetat. Farblose Tafeln aus Bzn., F. 140—142°, ll. in Eg. u. Bzl. — *Chinol des Tetrachlor-p-oxybenzylcyanids*, $C_8H_3Cl_4NO_2$ (V.). Durch vorsichtiges Er-

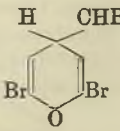


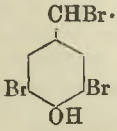
wärmen des Cyanids mit 3 Tln. HNO_3 (D. 1,51). Fast farblose Nadeln aus Bzl., F. 200—202° unter Zers., ll. in Aceton, zll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., l. in Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_5Cl_4NO_3$. Mit Acetylchlorid. Säulenförmige Kristalle aus Bzl., F. 168° unter Zers., zll. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. — Beim Erhitzen des Cyanids mit verd. H_2SO_4 auf 170—180° entsteht *Tetrachlor-p-oxyphenylessigsäure*, $C_8H_4Cl_4O_3$ (VI.). Dicke Spiefse aus verd. Eg., F. 240—241° unter Zers., ll. in Aceton, Ä., Eg. und h. A., l. in Alkali. (Liebigs Ann. **349**. 99—106. 6/8. [30/5.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

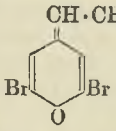
Th. Zincke u. W. Geibel, *Über Bromderivate des p-Oxystilbens.* (19. Mitteilung.) Im Anschlufs an frühere Unterss. (Liebigs Ann. **322**. 196; **325**. 19; C. **1902**. II. 265; **1903**. I. 460) über Phenole mit ungesättigter Seitenkette, untersuchen die Vff. das Verhalten des *p-Oxystilbens*, das im allgemeinen ebenso reagiert, wie das früher untersuchte p-Dioxystilben. So läfst sich eine Addition von HBr auch hier nicht bewerkstelligen, dagegen wird Brom sehr leicht aufgenommen, und die entstehenden Verbindungen zeigen in ausgesprochener Weise das Verhalten von Pseudobromiden.

p-Oxy-α-phenylzimtsäure, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}C(C_6H_5) \cdot COOH$. Aus 10 Tln. p-Oxybenzaldehyd, 15 Tln. phenylessigsaurem Na und 50 Tln. Essigsäureanhydrid bei 7-stünd. Kochen. Es entsteht zunächst die Acetylverb., die durch Kochen mit verd. NaOH verseift wird. Das Rohprod. enthält ca. 10% Oxystilben, das beim Lösen in Soda zurückbleibt. Die S. bildet weifse Nadeln aus A. F. 223° u. Abspaltung von CO_2, wl. in Bzl. u. Bzn., zll. in Ä., A. und Eg. *Acetylverb.* $C_{17}H_{14}O_4$. Nadeln aus Bzl.; F. 174°; ll. in A., Ä. und Eg. — *Methylester*, $C_{16}H_{14}O_3$. Mit Hilfe von HCl dargestellt. Blättchen aus A.; F. 168—169°; unl. in Soda, ll. in A., Ä. und Eg. — *Acetylverb. des Methylesters*, $C_{18}H_{16}O_4$. Weifse Nädelchen; F. 108°;

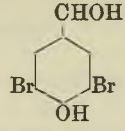
ll. in A., Ä., Eg. — *p-Oxystilben*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entsteht aus der p-Oxy-α-phenylzimtsäure durch Erhitzen über den F. Blättchen aus Bzl. oder Eg.; F. 189°; ll. in A., zll. in Ä., Eg., Bzl.; wl. in Bzn.; K- u. Na-Salz sind wl. und bilden glänzende Blättchen aus W. — *Acetylverb.* $C_{16}H_{14}O_2$. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nadeln aus A.; F. 152°; zll. in A. und Eg.

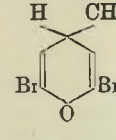
I. 

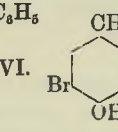
II. 

III. 

Pseudodibrom-p-oxystilbendibromid (*Tetrabrom-p-oxystilben*), $C_{14}H_{10}Br_4O$ (I. od. II.). Aus p-Oxystilben in wenig h. Eg. beim Zutropfen von je 1 ccm Brom für 1 g. Farblose Nadeln aus Eg.; F. 201° unter Zers.; zll. in Ä. u. Bzl., zwl. in Eg. Wird von Soda in der Kälte nicht verändert. Methyl- und Äthylalkohol bilden schon in der Kälte anscheinend Oxyalkylverbb., die sich aber nicht reinigen lieſsen. *Acetylverb.* $C_{16}H_{12}Br_4O_2$ entsteht bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. etwas H_2SO_4. Blättchen aus A.; F. 182°; zll. in Eg. und Bzl., zwl. in A. — *Phenylbromäthylidendibromchinon* (*Tribromphenyläthylidenchinon*), $C_{14}H_9Br_3O$ (III.), entsteht sofort, wenn man eine Acetonlsg. des Pseudobromids mit W. versetzt. Gelbe Öltropfen, die allmählich in ein amorphes Pulver übergehen. Sintert bei 140°; F. 190°

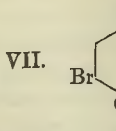
IV. 

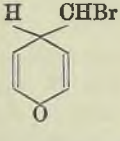
V. 

VI. 

unter Zers.; ll. in Bzl. u. Aceton, zll. in Ä., wl. in Bzn. Addiert HBr unter Rückbildung der Tetrabromverb. — *Dibrom-p-oxystilbenbromhydrin*, $C_{14}H_{11}Br_3O_2$ (IV.), entsteht aus dem Pseudobromid in 8 Tln. Aceton bei tropfenweisem Zusatz von W. neben vorstehendem Chinon und wird durch Verdunsten der Lsg. erhalten. Nadeln aus Eg.; F. 170°; wl. in Bzn., zll. in A., Bzl. u. Eg. Schüttelt man Tetrabrom-p-oxystilben mit dem gleichen Gewicht Natriumacetat und 20 Tln. Eg. bis zur Lsg. und fällt mit W., so erhält man eine *Acetylverb.* $C_{16}H_{13}Br_3O_3$ von der Konstitution V. Weiſses, kristallinisches Pulver; F. 135° nach vorherigem Sintern; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. Liefert beim Erwärmen mit Alkali die oben beschriebene Hydroxylverb. (IV.). Läſst man auf diese Acetylverb. (V.) oder die Hydroxylverb. (IV.) Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure einwirken, so entsteht die *Diacetylverb.* der letzteren $C_{18}H_{15}Br_3O_4$. Weiſse Blättchen aus A.; F. 142—143°; zll. in Eg., zwl. in A.

Dibrom-p-oxystilben, $C_{14}H_{10}Br_2O$ (VI.), entsteht aus der Acetonlsg. des Tetrabromids bei Zusatz von Zinnchlorürlsg. Weiſse Nadeln aus Bzn.; F. 150°; zwl. in k. Bzn., ll. in A., Eg., Bzl. und Ä. Bildet mit Alkali wl. Salze. Liefert mit Brom wieder das Tetrabromid, addiert aber nicht HBr. — *Acetylverb.* Blättchen aus A.;

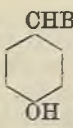
VII. 

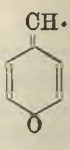
VIII. 

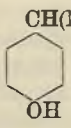
F. 130—131°; ll. in Eg., zwl. in A. — *Pyridinderivat*, $C_{19}H_{15}NBr_4O$ (VII.). Aus Tetrabrom-p-oxystilben u. Pyridin in Ä. Weiſser Nd. vom F. 145—146°, der sich

in A. oder Eg. löst, aber bald als wl. kristallinisches Pulver vom F. 194° wieder ausfällt. Löslich in Alkali unter Zers. u. Abscheidung eines anscheinend chinoiden, roten Körpers.

p-Oxystilbendibromid, $C_{14}H_{12}Br_2O$ (VIII. oder IX.). Aus p-Oxystilben und der berechneten Menge Brom in Ä. bei —15° im Dunkeln. Weifses, kristallinisches Pulver; F. 161° unter Zers.; wl. in Ä. u. Bzn., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln. Leicht zersetzlich. Ist ebenso reaktionsfähig wie die Tetrabromverb., liefert aber meist schmierige Prodd. — *Acetylverb.* $C_{16}H_{14}Br_2O_2 = C_2H_5O \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ entsteht mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bei gewöhnlicher

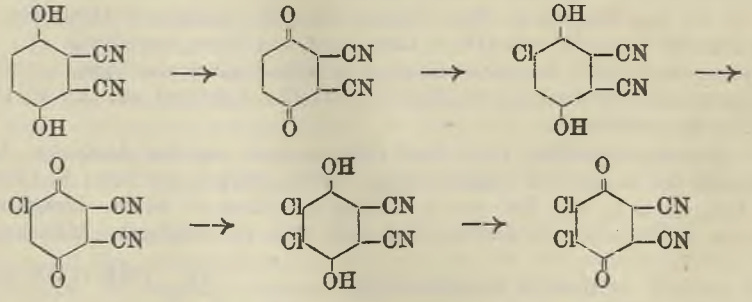
IX. 

X. 

XI. 

Temperatur. Nadeln aus A.; F. 190—192° unter Zers.; ll. in h. A., Bzl. und Eg. — *Phenylbromäthylidenchinon* (X.). Aus der Acetonlsg. des Dibromids mit W. hellgelbes; amorphes Pulver; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unl. in Alkali. Wird von Methylalkohol, Essigsäure oder W. zers. Liefert mit Zinnchlorür p-Oxydation. — *Pyridinderivat*, $C_{19}H_{17}NBr_2O$. Aus den Komponenten in Ä. Zunächst ll. in Eg., A. und Ä. Liefert mit Eg. eine wl. Form. Weifse Nadeln aus A.; F. 175° unter Zers. (Liebigs Ann. **349**. 107—23. 6/8. [30/5.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

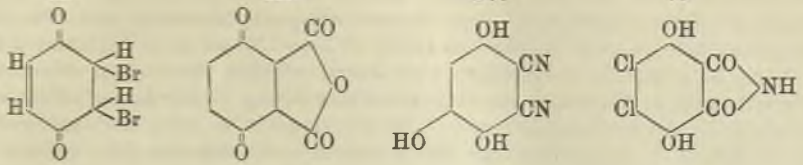
Johannes Thiele u. **Fritz Günther**, *Über Abkömmlinge des Dicyanhydrochinons.* Nach Thiele u. Meisenheimer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 675; C. **1900**. I. 810) entsteht aus Chinon und nascierender HCN bei Ggw. von A. Dicyanhydrochinon (I.). Auch Monochlorchinon liefert bei dieser Rk. Dicyanhydrochinon, dagegen gibt p-Dichlorchinon wahrscheinlich Dicyanchlorhydrochinon. Das Dicyanhydrochinon zeigt alle Charaktere eines echten Hydrochinons, es wirkt stark reduzierend und geht durch Oxydation in Dicyanchinon über. Dieses wird durch HCl in Monochlordicyanhydrochinon umgewandelt, daraus entsteht durch Oxydation Monochlordicyanchinon, daraus wieder Dichlordicyanhydrochinon, welches leicht in Dichlordicyanchinon umzuwandeln ist. Durch direkte Bromierung geht Dicyanhydro-

I. 

chinon leicht in ein Dibromderivat über, welches bei der Oxydation Dibromdicyanchinon liefert. Von W. werden die Dicyanchinone schnell unter Abspaltung von HCN zers.; man kann sie deshalb nur durch trockene Oxydation erhalten, besonders so, dafs man die Dicyanhydrochinone fein gepulvert in dünner Schicht unter etwas vermindertem Druck den Dämpfen höchst konz. oder gelber, rauchender HNO_3 aussetzt. — Versuche, das Chinondibromid (II.) durch Essigsäureanhydrid und

H_2SO_4 in das zugehörige 2,3-Dibromhydrochinonacetat überzuführen, eine Rk., die beim Dicyan- u. Chlorchinon normal verläuft, waren vergeblich. Es war schliefslich nur das Diacetat des 2,5-Dibromhydrochinons nachzuweisen, d. h. des Körpers, in

II. III. IV. V.



welchen das Chinondibromid beim Aufbewahren von selbst übergeht. Andererseits zeigen weder Dicyanhydrochinon, noch seine Dihalogenderivate irgendwelche Tendenz zu einer tautomeren Diketonform. Bei der Verseifung des Dicyanhydrochinons mit H_2SO_4 wurde aufser dem schon früher gefundenen Dioxyphtalimid Dioxyphtalsäure nachgewiesen. Diese S. entsteht leichter aus dem Nitril und sehr konz. Alkali, bildet ein Anhydrid, das noch die 2OH-Gruppen des Hydrochinons enthält, da es leicht ein Diacetat liefert. Damit sind die Dioxyphtalsäure und das Dicyanhydrochinon als Abkömmlinge der o-Phtalsäure streng erwiesen. — Oxydation führt das Dioxyphtalsäureanhydrid und das Imid in das Anhydrid (III.), bezw. Imid der Chinondicarbonsäure über. — Dichlordicyanchinon wird von W. momentan unter Rotfärbung u. HCN-Entw. zers., so dafs man es geradezu als *Reagens auf Wasser* benutzen kann, z. B. in seiner Chloroformlsg. *zum Nachweis von Wasser in käuflichem, absolutem Alkohol.*

Experimenteller Teil. *Dicyanhydrochinon* (I.); aus Monochlorchinon, gel. in A., konz. alkoh. H_2SO_4 u. konz. KCN-Lsg. — *Diacetat*, $C_{12}H_8O_4N_2$; aus 5 g entwässertem Dicyanhydrochinon, gelöst in Essigsäureanhydrid, und 1—2 ccm mit Anhydrid verd. H_2SO_4; weifse Blättchen (aus Bzl.), F. 165—166°, sll. in Chlf., ll. in h. A. oder Bzl. — *Methyläther*, $C_9H_6O_2N_2 + H_2O$; das K-Salz entsteht aus Dicyanhydrochinon beim Kochen mit KOH und CH_3J in methylalkoh. Lsg.; weifse Nadeln (aus 30%ig. A.), l. in W., ll. in A., zers. sich bei 225° unter teilweisem Schmelzen; gibt mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 das *Acetat des Methyläthers*, $C_{11}H_8O_3N_2$, weifse Nadeln, F. 136—137°, ll. in Chlf. und Bzl. — *Dimethyläther*, $C_{10}H_8O_2N_2$; dargestellt durch 12-stünd. Erhitzen von Dicyanhydrochinon in wenig W. mit wasserfreier Soda u. CH_3J; beim Kristallisieren aus Eg. findet sich in der Lauge noch etwas Monoäther; F. 275°, swl. in W., A., Bzl. und Aceton, zl. in h. Eg., die Lsg. in Eg. oder Bzl. fluoresziert blau. — *Dicyanchinon*, $C_8H_2O_2N_2$; aus wasserhaltigem Dicyanhydrochinon durch Oxydation mit Dämpfen von rauchender HNO_3; orangerote Prismen (aus Chlf.), F. 175—180°, ll. in Bzl., Toluol, A. Aceton, W. löst mit gelber, bald unter HCN-Entw. rot werdender Farbe, beim Kochen bis zum Aufhören der HCN-Entw. kristallisiert Dicyanhydrochinon aus. — *Dicyanoxyhydrochinon*, $C_8H_4O_3N_2$ (IV.). Das *Triacetat* ($C_{14}H_{10}O_6N_2$, weifse Nadeln aus A., F. 160°), entsteht aus 2 g Dicyanchinon, gelöst in 40 ccm Essigsäureanhydrid, bei 5—6-tägigem Stehen mit 3 ccm mit Anhydrid versetzter H_2SO_4 an einem warmen Ort und wird bei 1-stünd. Kochen mit dem zehnfachen Gewicht sehr verd. H_2SO_4 verseift; grauweifses Kristallpulver (aus CH_3OH + Eg.), zers. sich bei 250° unter C-Abscheidung, swl. in Bzl., Chlf., Eg., ll. in A. und W., gibt mit $FeCl_3$ tief grüne Färbung, zeigt in alkoh.-wss. Lsg. schwach blaue Fluoreszenz, löst sich in Alkali mit gelber Farbe.

Chloroxyhydrochinontriacetat, $C_{12}H_{11}O_6Cl = C_6H_2Cl(OCOCH_3)_3$; aus 20 g Chlorchinon in 60 g Essigsäureanhydrid u. 1,5 ccm H_2SO_4 in Anhydrid bei mehrtägigem Stehen an einem warmen Ort; weifse Nadeln (aus A.), F. 96—97°, ll. in Bzl. und

Chlf. — *Monochlordicyanhydrochinon*, $C_8H_3O_2N_2Cl$; aus Dicyanchinon in Chlf. beim Einleiten von HCl unter Eiskühlung; weifse Nadeln (aus W.), zers. sich bei 190°, l. in W., A., Aceton, swl. in Chlf., Bzl. und Toluol, gibt mit $FeCl_3$ violettrote Färbung, mit Sodalsg. gelbe Fluoreszenz. — *Diacetat*, $C_{12}H_7O_4N_2Cl$; entsteht mittels Essigsäureanhydrid und H_2SO_4; weifse Nadeln (aus A.), F. 122—123°. — *Monochlordicyanchinon*, $C_8HO_2N_2Cl$; aus Monochlordicyanhydrochinon und Dämpfen rauchender HNO_3; gelbe Nadeln (aus Chlf.), F. 154—155° zu einer dunkelroten Fl., ll. in A., Bzl., Aceton, wl. in Chlf., wird durch Alkalien verschmiert, durch SO_2 reduziert, gibt in Chlf.-Lsg. mit HCl unter Eiskühlung *Dichlordicyanhydrochinon*, $C_8H_2O_2N_2Cl_2$; weifse Kristalle (aus 30%ig. A.), verkohlt bei etwa 265°, swl. in W., unl. in Bzl., ll. in h. A., wird mit $FeCl_3$ rosenrot, mit Alkalien gelb gefärbt. — *Diacetat*, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$; kleine Nädelchen (aus A.), F. 181—182°. — *Dichlordicyanchinon*, $C_8O_2N_2Cl_2$; aus Dichlordicyanhydrochinon und Dämpfen von rauchender HNO_3; goldglänzende Blättchen (aus Chlf.), zers. sich bei 203°, swl. in Chlf., verschmiert mit Alkalien, macht aus HJ Jod frei, wird von SO_2 reduziert, die Lsg. in Chlf. färbt die Haut schwarz.

Dibromdicyanhydrochinon, $C_8H_2O_2N_2Br_2$; neben Dibromdioxyphtalimid beim Erhitzen von Dicyanhydrochinon mit Eg. und Br im Rohr auf 100—110°; zur Darst. kocht man (nach **W. Wedemann**) 10 g Dicyanhydrochinon in 100 g Eg. mit 2 Mol. Kaliumacetat und über 2 Mol. Br unter Rückfluſs bis zum Br-Verbrauch; gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol oder Eg.), zers. sich bei 250°, gibt mit $FeCl_3$ rosenrote, mit Alkali schwach gelb fluoreszierende Lsg.; lieſs sich nicht zur zugehörigen Phtalsäure verseifen. — Hydroxylaminsalz, $C_8H_2O_2N_2Br_2 + 2NH_3O + H_2O$ (von W. Wedemann dargestellt); gelbe Nadeln, verpufft beim Erhitzen, wird beim Kochen mit W. zerlegt. — *Diacetat*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2$, nach W. Wedemann mittels Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 hergestellt; weifse Nädelchen (aus Aceton, Bzl. und Chlf.), F. 199°. — *2,5-Dibromhydrochinondiacetat*, $C_{10}H_8O_4Br_2$; weifse Nadeln (aus A.), F. 161—162°, geht mit verd. HCl in Dibromhydrochinon über. Letzteres geht durch HNO_3-Dämpfe in *Dibromdicyanchinon*, $C_8O_2N_2Br_2$, über; purpurrote Blättchen (aus Chlf.), zers. sich bei 210—217°, swl. in Chlf., ll. in organischen Lösungsmitteln aufser Lg., reagiert mit W. sofort unter HCN-Abspaltung.

p-Dioxyphtalsäure, $C_8H_6O_6 + {}^1/_2H_2O$; gelbgrüne Nadeln (aus W.), F. 213° unter Abspaltung von W., ll. in W., A., Essigester, unl. in Bzl. und Chlf., färbt sich in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ tief violett, die alkal. Lsg. ist gelb mit tief gelber Fluoreszenz, wird an der Luft rotbraun unter Oxydation, geht mit Br in wss. Lsg. oder Br-Dampf in Bromanil über, gibt beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat Dioxyphtalimid, geht durch Sublimation im Vakuum (Badtemperatur 220—230°) in das *Anhydrid*, $C_8H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$, über; schwefelgelbe Blättchen oder Nadeln, gibt im Vakuum oder beim Umkristallisieren aus Bzl. das Kristallwasser ab u. wird grüngelb, nimmt so an der Luft wieder $1^1/_2$ Mol. W. auf. — *Diacetylanhydrid*, $C_{12}H_8O_7$; aus Dioxyphtalsäure oder ihrem Anhydrid, Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4; weifse Kristalle (aus Bzl. oder Lg.), F. 158°, wird beim Umkristallisieren aus 96%ig. A. zers. — *p-Dioxyterephtalsäure*, *Diacetat*, $C_{12}H_{10}O_8$; aus Dioxyterephtalsäure, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4; weifs, körnig (aus A.), bei 260° noch beständig, ll. in Soda. — *Diacetat des Diäthylesters*, $C_{16}H_{18}O_8$; weifse Nadeln (aus A.), F. 156,5°. — *Dioxyphtalimiddiacetat*, $C_{12}H_9O_6N$; aus Dioxyphtalimid in Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in Anhydrid; weifse Nadeln (aus A.), färben sich bei 150° gelb, F. unscharf bei 200°, ll. in k. Soda mit gelber Fluoreszenz. — *Dichlordioxyphtalimid*, $C_8H_3O_4NCl_2$ = V.; aus Dichlordicyanhydrochinon mit einigen Tropfen W. und H_2SO_4 auf dem Wasserbad; grünlichgelbe Kristalle (aus A.), verändert von 150° ab die Farbe, ist bei 270° noch nicht geschmolzen, swl. in W. und A., l. in Alkalien, die wss.-alkoh. Lsg. fluoresziert grün. — *Dibromdioxyphtalimid*, $C_8H_3O_4NBr_2$; aus feinst gepulvertem

Dibromdicyanhydrochinon, konz. H_2SO_4 und wenig W. bei 2—3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad; gelbes Pulver (aus A.), F. über 250° unter Zers., unl. in allen Lösungsmitteln, gibt in alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ Blaufärbung, fluoresziert in wss.-alkoh. Lsg. gelb. — *Diacetat*, $C_{12}H_7O_6NBr_2$; weifse Nädelchen (aus Aceton, Bzl. oder Chlf.), F. 263°.

Dimethoxylphtalimid, $C_{10}H_9ON$; aus Dicyanhydrochinondimethyläther mit W. und konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad, bis aller Äther gel. ist; hellgelbe Nadeln (aus Aceton), verkohlt bei ca. 200°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, wird bei mehrstündigem Kochen mit A. unter Säurezusatz verseift zu *p-Dimethoxylphtalsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_5$; grüngelbe Kristalle (aus Eg. + A.), F. 259°, l. beim Erwärmen in Alkalien, die alkoh.-essigsaure Lsg. fluoresziert blau. — *Chinondicarbonsäureimid*, $C_8H_3O_4N$; entsteht bei vorsichtiger Oxydation mit HNO_3-Dämpfen; ziegelrote Blättchen (aus Aceton), zers. sich bei 220°, swl. in Bzl., Chlf. und A., ll. in h. Aceton und Eg., wird, in W. aufgeschlämmt, durch SO_2 zu Dioxyphtalimid reduziert, wird durch Alkalien verschmiert. — *Chinondicarbonsäureanhydrid*, $C_8H_2O_5$ (III.); aus Dioxyphtalsäureanhydrid durch Oxydation mit HNO_3-Dämpfen, bis das Prod. schokoladenbraun geworden ist; dunkelziegelrote Blättchen (aus Bzl.). (LIEBIGS Ann. **349**. 45—66. 6/8.) BLOCH.

Franz Kunckell, *Über die Einwirkung von Acetylbromid auf Benzylcyanid.* Im Anschlufs an seine Verss. über die Einw. von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Phenylessigsäure, deren Derivate und Homologe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2609; C. **1905**. II. 621) hat Vf. nunmehr das *Verhalten der aromatischen Nitrile gegen Säurechloride und -bromide* zu studieren begonnen. — Wird eine CS_2-Lsg. von *Benzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, und *Acetylbromid* mit $AlCl_3$ versetzt und nach Beendigung der freiwillig eintretenden Rk. noch 3 Stdn. erwärmt, so scheidet sich eine zähfl. dunkelrote M. ab, deren Zerlegung mit HCl-haltigem Eiswasser ein gelbbraunes Öl liefert. Die unter 18 mm Druck bei 180—200° destillierenden Anteile desselben erstarren zum Teil; streicht man das Prod. auf Ton, so werden die fl., aus *m-Acetylbenzylcyanid*, $CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$, bestehenden Fraktionen aufgesaugt, während die isomere *p-Verb.*, welche die Hauptmenge darstellt, zurückbleibt. — *m-Derivat.* Gelbes Öl; Kp. 327—331°; D^{23}. 1,109; wird von $KMnO_4$ zu *Isophtalsäure* oxydiert. — *p-Verb.* Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 83—84°; Kp. 333—334° unter geringer Zers.; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; wird von $KMnO_4$ zu *Phtalsäure* oxydiert. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3$. Kristalle aus A.; F. 112—114°. — *Oxim*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Durchsichtige Würfelchen aus Bzl.; F. 123°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3145—46. 29/9. [13/8.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Henri Wuyts, *Notiz über das Thioborneol.* Zur Arbeit von BORSCHE u. LANGE (S. 518) bemerkt der Vf., dafs er bereits das Thioborneol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 863; C. **1903**. I. 971) dargestellt hat. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **20**. 241. Juli. Brüssel.) FRANZ.

R. E. Hanson u. E. N. Babcock, *Notizen über einige Koniferenöle.* Vff. haben die folgenden Koniferenöle untersucht, die aus von den Vff. selbst identifizierten Materialien unter ihrer persönlichen Aufsicht dargestellt worden waren: *Öl aus den Nadeln von Picea Mariana.* Ausbeute 0,57%, D^{19}. 0,9274, Änderung der D. für 1° 0,0010 bei frischem, 0,0014 bei etwas älterem Öle. — *Öl der Hemlocktanne* (Tsuga canadensis), Ausbeute aus den Nadeln und Zweigen eines grofsen Baumes 0,4%, D^{15}. 0,9273, Änderung der D. für 1° beim frischen Öl 0,0010. — *Öl von Picea canadensis*, Ausbeute 0,103%, D^{15}. 0,9216, Änderung der D. für 1° 0,0012, enthält 25,7% Ester (als Bornylacetat ber.). — *Öl von Picea rubens*, Ausbeute 0,204%,

D^{16}. 0,9539, Änderung der D. für 1° 0,0014, ist durch einen hohen Estergehalt besonders charakterisiert, es enthält 66,2% Bornylacetat u. 7,76% freies Borneol. — *Öl von Larix americana*, Ausbeute aus Nadeln und Zweigen 0,149%, D^{15}. 0,8816, enthält 15,1% Ester (als Bornylacetat ber.), der Rest ist hauptsächlich Pinen. — *Öl aus den Zapfen von Picea rubens*, Ausbeute 0,38%, D^{15}. 0,8600, ist goldgelb gefärbt u. riecht terpentinartig. — *Öl aus den Zapfen von Picea canadensis*, Ausbeute 0,25%, D^{15}. 0,899, ist gelb gefärbt u. riecht limonenartig. — *Öl von Pinus rigida*, aus 12 kg Nadeln und Zweigen wurden nur 0,2 ccm Öl erhalten, das gelb gefärbt ist und äufserst stechend riecht. — *Öl von Pinus resinosa*, Ausbeute nur ca. 0,001%, ist braunrot gefärbt und riecht unangenehm stechend. — *Öl aus von Beeren befreiten Nadeln und Zweigen von Juniperus communis* (Anfang Mai dest.), Ausbeute 0,15—0,18%, D^{20}. 0,8531. — *Öl aus den Nadeln von Juniperus virgineana*, D^{16}. 0,900. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1198—1200. Sept. Reading, Mass.) ALEXANDER.

Ch. Coffignier, *Einwirkung der Phenole und des Naphtalins auf die Kopale.* Nach TERISSE (französisches Patent Nr. 334300 vom Oktober 1904) werden die verschiedenen Kopale durch Erhitzen mit Phenolen oder Naphtalin im Autoklaven auf 260—290° u. 2—6 Atmosphären Druck ohne Verlust in einem Gemisch von Lein- und Terpentinöl l., ein Resultat, welches durch Erhitzen der Kopale an der Luft nur unter beträchtlichem Materialverlust erreichbar ist. Vf. hat die Eigenschaften des nach dem erwähnten Patent behandelten (III.), des an der Luft erhitzten (II.) und des naturellen (I.) Madagaskarkopals (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 551; C. **1903**. II. 246) miteinander verglichen:

	D^{16}.	F.	SZ.	KÖTTSTORFER-sche Zahl
I.	1,058	>300°	93	70,1
II.	1,062	205°	68,2	44,9
III.	1,961	165°	68	65,9

Die Unlöslichkeit der 3 Kopale betrug in Prozenten:

A.	73,80	91,80	74,40	Terpentinöl . . .	60,30	3,60	52,10
Methylalkohol . .	79,60	93,30	86,80	Aceton	64,30	84,80	65,00
Amylalkohol . . .	22,40	66,70	12,80	Bzl.	78,40	1,50	40,00
Ä.	65,00	51,80	19,70	Anilin	17,80	Spur	0
Chlf.	69,00	1,70	0	Benzaldehyd . . .	21,80	2,00	0
CCl_4	85,00	4,00	25,80	Amylacetat . . .	24,60	51,20	0

Für die Technik besitzt das neue Verf. folgende Vorteile: 1. Vollständige Ausnutzung des Kopals, 2. Gewinnung hellerer Firnisse, als nach dem Erhitzungsverf., 3. nahezu vollständiges Erhaltenbleiben der Härte des Kopals. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 762—67. 5/9.) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Darstellung von Triphenylmethan durch Einwirkung von Chloroform oder Benzylidenchlorid auf Phenylmagnesiumbromid.* Chlf. reagiert auf eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid (6,2 g Mg, 40 g Brombenzol, 10,3 g Chlf.) unter B. von Triphenylmethan im Sinne der Gleichung:

$$3\,C_6H_5MgBr + CHCl_3 = 3\,MgClBr + CH(C_6H_5)_3.$$

Ausbeute 70—80%. Bei der Einw. von Benzylidenchlorid auf Phenylmagne-

siumbromid (6,5 g Mg, 40 g Brombenzol, 20,6 g Benzylidenchlorid, 80 g Ä.) erhält man gleichfalls als Hauptprod. Triphenylmethan:

$$2C_6H_5MgBr + C_6H_5CHCl_2 = 2MgClBr + CH(C_6H_5)_3.$$

Als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge von *Tetraphenyläthan*, F. 209°, nahezu unl. in sd. A., zll. in Bzl., bildet mit diesem Lösungsmittel eine kristallinische, leicht verwitternde Additionsverb., liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. Benzophenon. Die B. von Tetraphenyläthan ist durch die Einw. eines Zwischenprod. $(C_6H_5)_2CHCl$ auf Mg zu erklären. — CCl_4 reagiert auf Phenylmagnesiumbromid mit einer schwer zu mäfsigenden Heftigkeit. Benzenyltrichlorid wirkt sehr energisch auf das C_6H_5MgBr unter B. eines zähfl. Prod. Die niedrig sd. Anteile des käuflichen Methylenchlorids, Kp. 41—42°, reagieren anscheinend nur durch das in ihnen enthaltene Chlf. Andererseits ruft Chlf. bei der Einw. auf eine äth. Lsg. von C_2H_5MgBr die B. eines weifsen Nd. hervor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 737—40. 5/9.) DÜSTERBEHN.

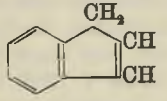
W. Dieckmann und **H. Kämmerer**, *Über 1,3-Diphenylpropen.* Ein Vergleich der Formeln des *Indens* (I.) und *1,3-Diphenylpropens* (II.) läfst den letzteren KW-stoff als acyklisches Analogon des ersteren erkennen; man sollte deshalb erwarten, dafs die im Inden vorhandene starke *Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe* sich auch beim Diphenylpropen wiederfinden würde. Dies ist jedoch nicht der Fall: Weder mit Oxalester, noch mit Aldehyden oder salpetriger S. lieferte das Propenderivat Kondensationsprodd., während unter gleichen Bedingungen beim Inden ohne Schwierigkeit Umsetzungen erzielt worden sind. Ganz ebenso indifferent verhält sich, wie bekannt, auch das Diphenylmethan, im Gegensatz zum Fluoren, das sich in seinen Eigenschaften eng an das Inden anschliefst. Hieraus ergibt sich, dafs die Reaktionsfähigkeit der neben einer Doppelbindung stehenden Methylengruppe durch die cyklische, im besonderen die Fünfring-, Struktur des Moleküls sehr wesentlich mitbedingt wird. — Um nun auch den Einfluſs einer dreifachen Bindung auf die benachbarte Methylengruppe kennen zu lernen, haben Vff. sich nach den Angaben von WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1144; C. **1904**. I. 1266) das *1,3-Diphenylpropin* (*Phenylbenzylacetylen*), $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, dargestellt; hierbei fanden sie aber, dafs der KW-stoff das doppelte Molekulargewicht u. demgemäfs eine ganz andere Struktur besitzt, als sein Entdecker angenommen hat.

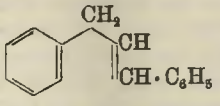
Die nach SCHMITT (J. f. pr. Chem. [2] **62**. 545; C. **1901**. I. 317) synthetisierte *α-Benzylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, läfst sich mit A. + HCl in den *Äthylester*, $C_{18}H_{18}O_2$, überführen; Kristalle; F. 44—45°: reagiert nicht mit Oxalester. — Durch 36-std. Erhitzen mit 39%ig. HBr-Eg. im Rohr auf 100° geht die S. in *β-Bromdibenzylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, über; Nadeln aus Eg.; F. 191,5°; mäfsig l. in Ä., A., schwerer in Chlf., Bzl., fast unl. in W. — Schon in Berührung mit k. verd. Alkalilauge, quantitativ bei 1-stdg. Erwärmen mit Sodalsg., verliert die S. HBr und CO_2 unter B. von *1,3-Diphenylpropen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; angenehm hyazinthenartig riechende, auch im Kältegemisch nicht erstarrende Fl.; Kp_{15}. 178—179°. — *Dibromid* (*Diphenyl-1,3-dibrom-1,2-propan*), $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus dem KW-stoff und Brom in CCl_4 erhalten; Nadeln aus A.; F. 110°; ll. in Chlf., Bzl., zll. in Ä., schwerer l. in Eg. und A.; regeneriert beim Erwärmen seiner Ä.-Lsg. mit Zinkspänen das 1,3-Diphenylpropen. — *Benzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, läfst sich mit Na + A., glatter durch Eintragen von Na in seine über $NaHCO_3$ geschichtete Ä.-Lsg., zu *1,3-Diphenylpropanol-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, reduzieren, das bei 1-tägigem Erwärmen unter Einleiten von HCl-Gas gröfstenteils in *1-Chlor-1,3-diphenylpropan*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (das Rohprod. besafs den Kp_{12}. 184—187°), übergeht. — Beim

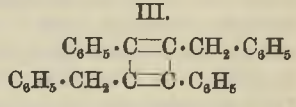
Kochen mit Diäthylanilin, besser beim Erhitzen mit Pyridin auf 130°, lieferte die Chlorverb. reichliche Mengen 1,3-Diphenylpropen; letzteres entstand auch, als das 1,3-Diphenylpropanol-(1) mit entwässerter Oxalsäure erhitzt und dann destilliert wurde.

Dibenzylketon, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CO$, läßt sich durch Eintragen von Na in seine über $NaHCO_3$ stehende Ä.-Lsg. quantitativ zu *1,3-Diphenylpropanol-(2)*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$, reduzieren; Öl; Kp_{12}. 187—189°. — *Phenylcarbaminat*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus dem Carbinol und Phenylisocyanat in der Kälte; Nadeln aus Lg.; F. 97,5°. — Das durch mehrstdg. Erwärmen des 1,3-Diphenylpropanols-(2) mit dem dreifachen Volumen konz. HCl oder Behandeln der Lg.-Lsg. mit PCl_5 gewonnene Chlorid ergab beim Kochen mit Diäthylanilin oder Erwärmen mit Pyridin Prodd., aus welchen das zu erwartende 1,3-Diphenylpropen nur in mäßiger Ausbeute isoliert werden konnte. — Ein Vers., das *1-Phenyl-3-chlorpropen-(1)* (*Styrylchlorid*), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Cl$, durch Behandeln mit Benzol + $AlCl_3$ in 1,3-Diphenylpropen umzuwandeln, führte nur zu harzigen Stoffen. — Bei der Oxydation des 1,3-Diphenylpropens mit $KMnO_4$ in wss. oder Acetonlsg. bildete sich als Hauptprod. *Benzoesäure*, neben nur kleinen Mengen *Phenylessigsäure* und *Benzoylameisensäure*; Bemühungen, die Phenylessigsäure in einer der Theorie nahe kommenden Quantität zu erhalten, scheiterten daran, daß diese S. selbst bei Ggw. von $MgSO_4$ von $KMnO_4$ allzu leicht zu Benzoesäure und Benzoylameisensäure weiteroxydiert wird. — Eine *Trennung von Benzoe- und Phenylessigsäure* gelingt relativ leicht durch fraktioniertes Fällen der Alkalisalze mit Mineralsäuren, wobei die Benzoesäure zuerst ausfällt.

Als 1,3-Diphenyl-2-chlorpropen mit 4 Mol. KOH unter Zusatz von etwas Methylalkohol 6 Stdn. auf 170—175° erhitzt wurde, bildeten sich reichliche Mengen eines KW-stoffs $C_{30}H_{24}$[= $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$], in welchem vielleicht ein *Diphenyldibenzylcyklobutadiën* (II.) oder aber ein *Phenyldibenzylnaphtalin* vorliegt.

I. 

II. 

III. 

Kriställchen aus A.; F. 127°; ll. in Bzl., wl. in Ä., swl. in A.; entfärbt Brom in CCl_4 nur langsam (unter HBr-Entw.) und ist gegen eine k. Lsg. von $KMnO_4$ in Aceton beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3046—51. 29/9. [13/8.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.) STELZNER.

G. Ponzio, *Über die Konstitutionsformel des 1,2-Dinitrosonaphtalins.* (Gaz. chim. ital. **36**. II. 313—16. — C. **1906**. I. 1700.) ROTH-Cöthen.

L. Marchlewski und **Lad. Matejko**, *Studien über Bixin, den Farbstoff von Bixa Orleana. I. Teil.* Zur Reindarst. von Bixin wurde Orleanfarbstoff auf dem Wasserbad getrocknet, zwei Tage lang in der Kälte mit Chlf. extrahiert und der erste Extrakt verworfen. Der zweite in der Kälte oder in der Wärme gewonnene Chloroformextrakt liefert nach Verdunsten des Chlf. eine spröde, rotbraune M., die aus einem Gemisch von Chlf. und A. oder auch aus sd. Eg. umkristallisiert wurde. Rhombische Kristalle, F. 198° (bei langsamem Erhitzen 191,5°). Kristallisiertes Bixin, eine hochrote oder braunrote M., ist wl. in Chlf. (100 g Chlf. lösen bei 25° 0,34 g Bixin), swl. in A., Ä., Eg. Das beste Lösungsmittel ist Pyridin, dann Chinolin, auch sd. Nitrobenzol. — Zus. im Mittel 74,7% C, 7,55% H. Das Bixinspektrum (in Chlf.- oder A.-Lsg.) zeigt nicht nur die drei für die Lipochrome charakteristischen Absorptionsbänder, sondern noch zwei bei N und O im ultra-

violetten Bereich. — Zur Darst. des Na-Salzes wurden 0,23 g Na in 75 ccm 70%ig. A. gel. und die Lsg. mit einer Suspension von 4,5 Bixin in 75 ccm 70%ig. A. gemischt, auf dem Wasserbad bis zur klaren Lsg. erhitzt, filtriert, wobei die Ausscheidung von Kristallen bald begann. Werden aus 70%ig. A. umkristallisiert und bei 30° getrocknet. Zus. $C_{28}H_{33}O_5Na$. Das Kaliumsalz, $C_{28}H_{33}O_5K$, wurde ähnlich gewonnen. Angewandt wurden 4,5 g Bixin, 0,39 g K, 150 ccm 70%ig. A. — Bixin enthält eine Methoxylgruppe: $C_{27}H_{31}O_4(OCH_3)$. Vers., das Bixin zu alkylieren (mit Dimethylsulfat), führte zu einem Reaktionsprod., das die Zus. $C_{27}H_{30}O_3(OCH_3)_2$ besitzt, bisher jedoch nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnte. — Zwecks Reduktion von Bixin wurden 5 g Substanz mit 100 ccm Eg. gekocht, 10 g Zinkstaub allmählich hinzugefügt, weitere 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Die Ausscheidung von orangefarbigen, metallisch glänzenden, u. Mk. rhombischen Kristallen erfolgte bald. Werden aus Eg. umkristallisiert. L. in Eg., wl. in Chlf, A., Ä. F. 200,5° (beim schnellen Erhitzen 208—210°). Zus.: C 75,42, 75,3%, H 7,64, 7,73%. Die Substanz blafst an der Luft ab u. wird nach wenigen Tagen fast weifs. Schneller geht die Veränderung bei höherer Temperatur, z. B. bei 100°, vor sich. — Zus. des so veränderten Prod. war: C 58,2, 58,83, 58,68%, H 5,93, 5,88, 5,82%. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 745—53. Nov.) Rona.

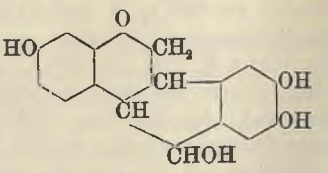
A. Korczyński u. L. Marchlewski, *Studien über die Farbstoffe der Wurzel von Datisca Cannabina.* Schunck u. Marchlewski (Liebigs Ann. **277**. 261; C. **94**. I. 39) hatten aus der Wurzel von Datisca Cannabina ein Glucosid isoliert, das bei der Hydrolyse in Rhamnose und in eine Verb. $C_{15}H_{12}O_6$, wahrscheinlich ein Dioxymethoxyxanthon, zerfiel. Bei der Unters. von frischem Material aus dem Pandschab erhielten die Vff. ein Glucosid, das durch Hydrolyse in einen noch nicht untersuchten Zucker und *Datiscetin* zerfällt. Letzteres enthält 4 Hydroxylgruppen, ist isomer mit Luteolin u. Fisetin u. wahrscheinlich ein Flavon- oder Flavonolderivat.

Das *Glucosid* erhält man durch Extraktion der Wurzeln mit sd. A., Eindampfen der Lsg., Ausziehen des Rückstandes mit sd. W. u. Umkristallisieren des beim Abkühlen abgeschiedenen, gelblichweifsen Nd. aus A.-Ä. F. 190° (aus h. W.) Durch Hydrolyse entsteht *Dadiscetin*, $C_{15}H_{10}O_6$. Das Rohprod. wird durch Kristallisation aus Eg., dann aus verd. A. so lange gereinigt, bis es im Zeiselschen App. kein Alkyljodid mehr entwickelt. Blafsgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 268—269°; zll. in organischen Lösungsmitteln. In Alkalien löst es sich gelb, in konz. H_2SO_4 fahlgelb mit blafsgrüner Fluoreszenz. Fehlingsche Lsg. färbt es grünlich, ammoniakal. Silberlsg. reduziert es beim Kochen. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen Phenol und Salicylsäure. — *Tetraacetyldatiscetin*, $C_{15}H_6O_6(COCH_3)_4$, weifse Nadeln (aus Ä.), F. 138°. — *Tetrabenzoyldatiscetin*, $C_{15}H_6O_6(COC_6H_5)_4$, aus Datiscetin u. Benzoylchlorid in Pyridin; weifse Nadeln (aus sd. verd. Aceton), F. 190—191°; wl. in Essigsäure, A. u. Ä. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 95—101. Febr. [8/1.*].) Bloch.

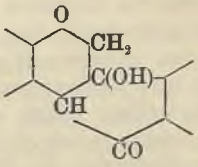
J. Herzig u. J. Pollak, *Über Brasilin und Hämatoxylin.* (IX. Mitteilung.) (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 398. 3714; **38**. 2166; **39**. 265; C. **1903**. I. 587; **1904**. I. 38; **1905**. II. 334; **1906**. I. 763; vergl. auch Monatshefte f. Chemie **25**. 871; C **1904**. II. 1311.) Das *Tetramethylbrasilin* entsteht bequem aus Trimethylbrasilin mit Diazomethan oder besser mit Kali und Dimethylsulfat. Oxydationsversuche mit ihm hatten wieder negative Resultate. Infolgedessen bevorzugen die Vff. jetzt Formel I. für Brasilin, welche seine Eigenschaften gut erklärt, u. welche bei der Oxydation von Trimethylbrasilin die B. von Trimethylbrasilon (II.) erklärlich macht. Bei Pfeiffer, dessen Formel (Chem. Ztschr. **3**. 390. 420; C. **1904**. I. 353) die Erklärung der Enolisierung von β-Dehydrotrimethylbrasilon schwierig macht, würde diese Abänderung zu Ia. u. IIa. führen. — Von den *pyrazolinartigen Verbb.* läfst

sich auch die des *Tetramethylhämatoxylons* reduzierend acetylieren; mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Zinkstaub entsteht die *Verbindung* $C_{28}H_{28}O_6N_2$ = $C_{24}H_{16}O_2N_2(OCH_3)_4$, weifse Nadeln (aus A.), F. 188—192°.

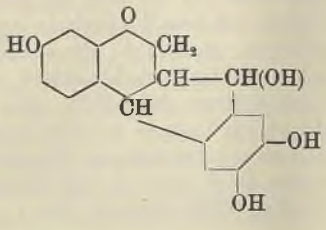
I.



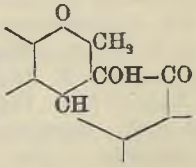
II.



Ia.



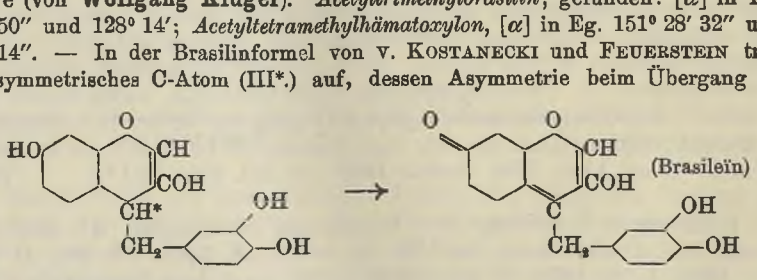
IIa.



I. Über das Umwandlungsprod. des Tetramethylhämatoxylons (von **Robert Fischer**). Die Umwandlungsprodd. des Trimethylbrasilons, resp. Tetramethylhämatoxylons bezeichnen die Vff. nunmehr als *ψ-Trimethylbrasilon*, resp. *ψ-Tetramethylhämatoxylon*. — Das *ψ-Tetramethylhämatoxylon*, $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$, reagiert in jeder Beziehung analog dem ψ-Trimethylbrasilon, es ist l. in k., wss. Alkali, kann aus dieser Lsg. durch Säuren gefällt werden, kann scharf titriert werden und ist gegen Reduktionsmittel (Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Zinkstaub) resistent; mit alkoh. KOH und Methyljodid oder mittels Methylalkohol und HCl-Gas geht es in den *Methyläther*, $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$, über; weifse Nadeln (aus A.), F. 99—102°, wird durch alkoh. KOH leicht verseift, ist resistent gegenüber einer Acetylierung, liefert keine Dehydroverb.; gibt mit konz. H_2SO_4 (ebenso wie *β-Dehydrotetramethylhämatoxylin*) ein gefärbtes, durch A. leicht dissociierbares Sulfat und wird bei längerer Einw. von H_2SO_4 verseift.

II. Über die optische Aktivität der Brasilin- und Hämatoxylinderivate (von **Wolfgang Kluger**). *Acetyltrimethylbrasilin*, gefunden: [α] in Eg. 125° 54′ 50″ und 128° 14′; *Acetyltetramethylhämatoxylon*, [α] in Eg. 151° 28′ 32″ und 152° 11′ 14″. — In der Brasilinformel von v. KOSTANECKI und FEUERSTEIN tritt nur 1 asymmetrisches C-Atom (III*.) auf, dessen Asymmetrie beim Übergang in

III.



Brasileïn verschwindet. Wäre also Brasileïn oder das daraus durch reduzierende Acetylierung entstehende Tetraacetylbrasilin optisch-aktiv, so wäre obige Formel III. wahrscheinlich unrichtig; tatsächlich wurde *Tetraacetylbrasilin* optisch-aktiv gefunden; in Eg. [α] = 75° 26′ 30″ u. 76° 24′ 31″. Bei weiteren Verss. gelangten die Vff. bei nahezu allen Veränderungen von Brasilin u. von dessen Alkylderivaten gleich beim ersten Schritt zu inaktiven Verbb. — *Triacetylverb.* $C_{22}H_{18}O_7$ = $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$, durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns entstanden, in Eg. optisch-inaktiv, desgleichen die *Tetraacetylverb.* $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$, ebenfalls bei reduzierender Wirkung

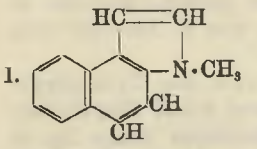
des Brasileïns entstanden. — *Trimethylbrasilon*, optisch-inaktiv. — *Brasilinsäure*, in Eg. optisch-inaktiv.

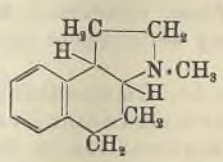
III. Über das γ-Tetramethyldehydrobrasilin, $C_{16}H_8O(OCH_3)_4$ (von **Wolfgang Kluger**). Darst. Aus Trimethylbrasilon, der gleichen Menge KOH, der zehnfachen Menge Methylalkohol u. der dreifachen Menge Methyljodid in Methylalkohol. Nadeln (aus A.). F. 132—134°; liefs sich mit alkoh. Alkali nicht verseifen. — Der bei der Methoxylbest. verbleibende Körper lieferte, nachdem er gereinigt war, bei der Acetylierung weifslichgelbe Kristalle vom F. 232—237° (aus Essigester).

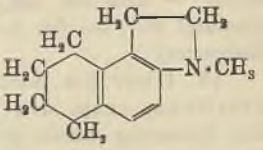
IV. Über die Nitrierung der Umwandlungsprodd. des Trimethylbrasilons, resp. des Tetramethylhämatoxylons (von **Adolf Mayrhofer**). Zur Nitrierung wurde ψ-Trimethylbrasilon in der fünffachen Menge Eg. in der Kälte gelöst, unmittelbar nach eingetretener Lsg. die zweifache Menge der Fraktion 124—125° der Diacetylsalpetersäure (vgl. Pictet, Genequand, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2526; C. **1902**. II. 439) zugegeben und das Nitrierungsprod. sofort in W. gegossen. — *Nitro-ψ-trimethylbrasilon*, $C_{16}H_8O_8(OCH_3)_3NO_2$; gelbbraune, feine Kristalle (aus Essigester), F. 210—214° unter Aufbrausen, lichtempfindlich, gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Acetylierung u. Abspaltung von H_2O, sowie unter Auftreten von nitrosen Dämpfen die *Verb.* $C_{18}H_8O_8(OCH_3)_3NO_2$; gelbe Kristalle (aus Eg.), verfärbt sich beim Erhitzen, bis 260° noch nicht geschmolzen; ist gegen Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat sehr beständig. — Der Methyläther des ψ-Trimethylbrasilons gibt mit Eg. und Diacetylsalpetersäure den *Nitro-ψ-trimethylbrasilonmethyläther*, $C_{16}H_7O_8(OCH_3)_4NO_2$; Kristalle (aus A.), F. 196—198°, indifferent gegen Diazomethan. — Beim ψ-Tetramethylhämatoxylon entstehen je nach der Menge des Nitriermittels Mono- und Dinitroderivate. — *Nitro-ψ-tetramethylhämatoxylon*, $C_{16}H_7O_8(OCH_3)_4NO_2$; aus ψ-Tetramethylhämatoxylon, 10 Vol. Eg. und dem doppelten Vol. Diacetylsalpetersäure (Kp. 123—125°) unter Kühlung. Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 221—222°, swl. in Eg. und Essigester; gibt mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid 2 isomere *Verbb.* $C_{18}H_7O_8(OCH_3)_4NO_2$; das Hauptprod. bildet schwefelgelbe, fast fadenförmige Nadeln (aus Essigester), F. 198—200° u. ist sll. in Essigester; das in Essigester schwer l. Isomere entsteht allein bei der Acetylierung mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4, entsteht auch aus dem Isomeren mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4; hellgelbe Nadeln (aus Essigester), F. 289—291° unter Schwärzung, ist spezifisch sehr leicht. — *Dinitro-ψ-tetramethylhämatoxylon*, $C_{16}H_6O_8(OCH_3)_4(NO_2)_2$; wird erhalten mit 4 Tln. Eg. und der vierfachen Menge Diacetylsalpetersäure unter Kühlung; Kristalle (aus Eg.), F. 173—176° unter Zers., zwl. in Eg., gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Verb.* $C_{18}H_6O_8(OCH_3)_4(NO_2)_2$, feine, gelbe Nadeln (aus Essigester), F. unscharf 266—268° unter Gasentw., wl. in Eg.; nebenbei entsteht ein in Eg. leichter l. Isomeres(?). — Die Nitrierung des Methyläthers des ψ-Tetramethylhämatoxylons (1 Tl.) mit Eg. u. 1,5 Tle. Diacetylsalpetersäure (Kp. 121—123°) führt zu 3 isomeren *Nitro-ψ-tetramethylhämatoxylonmethyläthern*, $C_{16}H_6O_8(OCH_3)_5NO_2$; Verb. A; gelbe, feine, lange, in Eg. wl. Nadeln (aus Eg.), F. 206—207°; Verb. B; gelbe, feine, kurze, in Eg. ll. Nadeln (aus A.), F. 162 bis 165°; Verb. C (entsteht auch aus Nitro-ψ-tetramethylhämatoxylon und Diazomethan) gelbe, feine, in Eg. sll. Kristalle (aus A.), F. 131—136°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 743—72. 31/8. [25/5.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) Bloch.

R. Pschorr u. W. Karo, *Darstellung und Hydrierung von N-Methyl-β-naphtindol.* Nach Bamberger u. Müller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 850; C. **88**. 579) erhält man bei der Reduktion des β-Naphtylamins und seines N-Äthylderivats mit Na + Amylalkohol fast ausschliefslich die *ac*-Tetrahydroderivate, während die

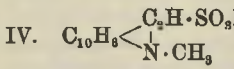
α-Isomeren nur die *ar*-Verbb. liefern. Es war demnach vielleicht zu erwarten, daſs die Reduktion des N-Methyl-β-naphtindols (I.) ebenfalls zur *ac*-Verb. II. führen würde; der Vers. lehrte jedoch, daſs die Hydrierung des Naphtalinkerns hier erst nach voraufgehender Reduktion des Pyrrolrings gelingt, u. daſs dann die *ar*-Verb. III. entsteht. — Die Methylierung des *β-Naphtylbenzolsulfamids*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, durch Schütteln der Lsg. in *n*-NaOH mit Dimethylsulfat gab fast die be-

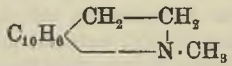






rechnete Menge *Methyl-β-naphtylbenzolsulfamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_{10}H_7$; Blättchen; F. 107° (korr., ebenso die übrigen FF. dieser Mitteilung); die Verseifung durch 5- bis 6-stdg. Erhitzen mit Eg. + konz. HCl auf 150—160° lieferte ca. 70% der theoretischen Menge *Methyl-β-naphtylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, als hellgelbes, dickes Öl vom Kp_{12}. 165—170°, bezw. Kp_{761}. 308—310°. — Die gleiche Base wurde auch durch Kochen von Acet-β-naphtalid mit Na in Toluol, Umsetzen der entstehenden Na-Verb. mit CH_3J und Verseifen des Prod. durch sd. verd. HCl gewonnen, doch war die Ausbeute hierbei etwas geringer (55% der Theorie). — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N \cdot HCl$. Kristalle aus A. + Ä.; F. 182—183°. — Pikrat, $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 145°. — *N-Nitrosoderivat*, $C_{11}H_{10}N(NO)$. Gelbe Blättchen; F. 88—89°. — Mit Phenylisocyanat entsteht der bei 133—134° schm. *N-Methyl-N'-phenyl-N-β-naphtylharnstoff*, $(CH_3)(C_{10}H_7)N \cdot CO \cdot NH(C_6H_5)$. — Wird eine Lsg. des Methyl-β-naphtylamins in A. 48 Stdn. mit wss. *Glyoxalbisulfitlsg.* gekocht, so erhält man das Na-Salz (Blättchen; F. 169°) der *N-Methyl-β-naphtindolsulfosäure* (IV.) zu 50—55% der Theorie. — Seine Überführung in *N-Methyl-β-naphtindol* (I.) gelingt mit einer Ausbeute von 70—75% der berechneten durch ½stdg. Kochen mit HCl. Blättchen aus verd. A.; F. 53°; $Kp_{0,5}$. 160°. — Pikrat, $C_{18}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln; F. 172—173°. — *N-Methyldihydro-β-naphtindol* (V.) bildet sich in

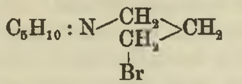
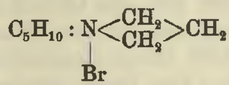




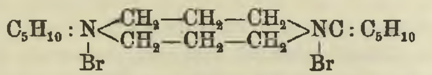
fast quantitativer Menge, wenn man die alkoh. Lsg. der Base I. mit HCl-Gas sättigt und langsam Zinnfolie einträgt; Blättchen aus A.; F. 40—41°. — Chlorhydrat. Kristalle aus wenig A.; F. 205—206°. — Pikrat, $C_{18}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, prismatische Stäbchen; F. 158°. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{16}NJ$. Nadeln aus A.; F. 220 bis 221°. — Die Umwandlung der dihydrierten in die hexahydrierte Base wurde durch Kochen mit Na + Amylalkohol erreicht. Die Ausbeute an *N-Methyl-β-hexahydronaphtindol* (III.) betrug ca. 70% der Theorie. Öl; Kp_{14}. 160—180°; flüchtig mit Wasserdampf; wird, abweichend vom Verhalten der *ac*-hydrierten Naphtylaminbasen, aus der äther. Lsg. durch CO_2 nicht gefällt. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä.; F. 186—187°; die wss. Lsg. reagiert nur schwach sauer. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{30}NJ$. Nadeln aus A. + Essigester; F. 236—237°; liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. KOH auf 160° die tertiäre Base zurück. Hätte die Hexahydrobase die Formel II., so wäre bei der Spaltung des Jodmethylats eine wasserstoffärmere tertiäre Base zu erwarten gewesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3140—44. 29/9. [3/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel u. **J. Colman**, *Über einige tertiäre und quartäre Basen aus Piperidin.* Das aus *Piperidin* und *Phenol-γ-chlorpropyläther* erhältliche *N-γ-Phenoxypropyl-*

piperidin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, liefert mit HBr bei 100° bromwasserstoffsaures *N*-γ-Brompropylpiperidin, u. die aus diesem Salz durch KOH abgeschiedene, in Ä. l., ölige Base (I.) lagert sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in ein kristallin., in Ä. unl. Prod. um, welches GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2388; C. **96**. II. 1051) als *Trimethylenpiperyliumbromid* (II.), HÖRLEIN u.

I.  II. 

KNEISEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1429; C. **1906**. I. 1666) dagegen als *Bistrimethylendipiperidyliumdibromid* (III.) auffassen. — Vff. legen nun dar, daſs zur Zeit kein Anlaſs vorhanden ist, die ältere, einfachere Formel zugunsten der neueren, komplizierteren aufzugeben; denn mit ersterer stehen alle Rkk. der quartären Salze, wie auch des zugehörigen Hydroxyds im besten Einklang, vor allem die Leichtigkeit, mit welcher die entsprechende Ammoniumbase durch Einlagerung von HHlg unter Aufsprengung des Vierrings die γ-Halogenpropylpiperidine zurückliefert; andererseits sind Vff. bezüglich des Verhaltens der cyklischen Base bei der Einw. von KOH zu wesentlich anderen Resultaten gelangt als HÖRLEIN und KNEISEL (letztere halten übrigens unter Hinweis darauf, daſs sie zu den Spaltungen eine 60—70%ig. KOH, Vff. dagegen nur eine 50%ige Lauge angewendet haben, ihre Angaben aufrecht). — Die Beobachtung von GABRIEL u. STELZNER, daſs das *quartäre Chlorid beim Eindampfen mit HCl γ-Chlorpropylpiperidin zurückbildet*, glaubten HÖRLEIN und KNEISEL nicht bestätigen zu können, da das quartäre Salz hierbei „im wesentlichen wenigstens" unverändert blieb; Vff. haben die ältere Angabe deshalb nachgeprüft, sie aber durchaus bestätigt gefunden. — Bei ihrer Befürwortung der Achtringformel stützen sich HÖRLEIN und KNEISEL einerseits auf Analogien in Verhalten des γ-Chlorpropylpiperidins mit der von KNORR beschriebenen Polymerisation des Dimethyl-γ-chlorpropylamins u. dann vor allem darauf, daſs die Spaltung des ihrer Meinung nach diquartären Salzes (neben Piperidin) N-Allylpiperidin, Trimethylendipiperidin und aus primär entstehendem symm. Allylen hervorgehenden Isoallyläther ergibt. — Ein gewichtigeres Argument zugunsten der dimolekularen Formel liegt nur in der B. des Trimethylendipiperidins, da eine Entstehung der drei anderen Spaltprodd. ebenso bei Annahme der Vierringformel zu deuten ist; wie aus den folgenden Verss. hervorgeht, ist der Vorgang, der zu dieser Verb. führt, jedoch vermutlich ein ganz anderer, als HÖRLEIN und KNEISEL annehmen.

III. 

I. Verhalten des γ-Chlorpropylpiperidins gegen Wasser. HÖRLEIN und KNEISEL haben die Chlorbase so lange in wss.-alkoh. Lsg. gekocht, bis die alkal. Rk. der Fl. (nahezu) verschwunden war; Vff. stellten fest, daſs die gleiche Umsetzung, allerdings etwas langsamer, auch dann eintritt, wenn man den A. ganz fortläſst u. unter Schütteln einige Stunden erhitzt. Es ist dann eine völlig neutral reagierende Lsg. des quartären Chlorids entstanden, die sich bei weiterem Einengen in einen Sirup verwandelt, der mit k. W. eine klare, wiederum ganz neutrale Lsg. liefert. Versucht man aber, durch lange fortgesetztes Erhitzen auch die letzten Spuren W. auszutreiben, so trübt sich der Sirup, und beim Verdünnen mit W. erhält man nunmehr eine stark alkal. Fl., auf der Öltropfen schwimmen, deren Menge umso gröſser ist, je länger das Erhitzen dauerte. Da das Öl aus regeneriertem γ-Chlorpropylpiperidin besteht, ist die Umwandlung der Chlorbase in das quartäre Chlorid mithin ein umkehrbarer Prozeſs:

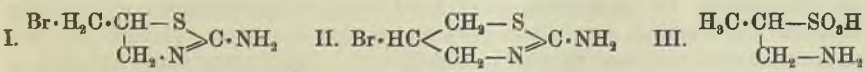
$$C_5H_{10}N : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl \rightleftharpoons C_5H_{10} : \underset{Cl}{N} {<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>} CH_2$$

der bei Ggw. von viel W. von links nach rechts, beim Eindampfen aber, sobald eine bestimmte Konzentration erreicht ist, von rechts nach links verläuft. — Hierin unterscheidet sich das Chlorid scharf von dem analogen Bromid: wird eine äth. Lsg. des letzteren auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein Öl, das sich bei 100° innerhalb weniger Minuten in das kristallinische, quartäre Bromid umwandelt. Das Brom wandert ausschliefslich vom Kohlenstoff zum Stickstoff, während das Chlor auch den umgekehrten Weg zurücklegt. — Zur *Charakterisierung des γ-Chlorpropylpiperidins* sind die folgenden Salze geeignet: Chlorid, F. 216—217°; Au-Salz, F. 93—95°; Pikrat, F. 110—111°; Pt-Salz, Kristallpulver; F. 174—175°.

II. Verhalten der quartären Salze gegen siedende Kalilauge. Völlig γ-chlorpropylpiperidinfreies, quartäres Chlorid gewinnt man am sichersten durch Eindampfen der neutralen, wss. Lsg. im Vakuum bei höchstens 50°; das äufserst hygroskopische, im Vakuum über H_2SO_4 zu einer blättrigen Kristallmasse erstarrte Salz lieferte beim Dest. mit 50%ig. KOH (unter stetem Ersetzen des abtropfenden W.) ein alkal., mit Öltröpfchen vermischtes Kondensat, das sich durch Zufügen von n. HCl klären liefs; N-freie Prodd. (etwa der „Isoallyläther") waren auch nicht in Spuren entstanden. Die aus den Chlorhydraten durch KOH freigemachten Basen sd. in der Hauptmenge bei 325—333°; Piperidin, Allylpiperidin und Trimethylendipiperidin waren anscheinend garnicht, oder höchstens in Spuren, entstanden. — Wurde das quartäre Chlorid bis zur B. eines trüben, also γ-Chlorpropylpiperidin enthaltenden Sirups, eingedampft und dann wie oben mit KOH destilliert, so ging die Hauptmenge bei 200—220° über und enthielt γ-Chlorpropylpiperidin; indifferente Öle waren ebenso wenig wie Piperidin und Allylpiperidin nachweisbar. — Wurde eine nur auf etwa 12 ccm eingeengte, neutrale Lsg. des quartären Salzes mit KOH destilliert, so erhielt man einen bei 215—300° übergehenden, chlorhaltigen Vorlauf u. wiederum die erst bei ca. 330° sd., schon oben erwähnte Base. Letztere erwies sich als *Di-γ-piperidinopropyläther*, $(C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$, der auch gewonnen wird, wenn man das quartäre Chlorid (oder das sich viel rascher umsetzende Bromid) mit Ag_2O in das Hydroxyd überführt und dessen wss. Lsg. im Vakuum langsam einengt; hierbei spaltet sich das quartäre Hydroxyd zu *γ-Oxypropylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, auf, und dieser Alkohol geht dann durch Dehydratation in den Äther über, ein dickfl., in W. wl., in A. und Ä. ll. Öl vom Kp_{761}. 336—339°; die stark alkal. reagierende, wss. Lsg. trübt sich beim Erwärmen, wird aber beim Erkalten wieder klar. — Hydrochlorid, $C_{16}H_{32}ON_2 \cdot HCl$. Kristallinisches, sehr hygroskopisches Pulver aus wenig A. + Aceton; F. 220—221°. — Jodhydrat. Rhomben aus A. + Ä.; F. 135—136°. — Pikrat. Kristalle aus wenig Aceton; F. 150—151°. — Au-Salz, $C_{16}H_{32}ON_2 \cdot 2HAuCl_4$. Goldgelbe, gezahnte Schuppen aus wenig A.; F. 131—132°. — Pt-Salz, $C_{16}H_{32}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$. Spitzrhombische, zu Drusen vereinigte Kristalle aus nicht zu verd. Lsg., die bei ca. 220° sintern u. bei 223—224° unter Schäumen schm. — Die Auffassung der Base als ditertiär wird durch die B. eines *Dijodmethylats*, $[C_5H_{10}N(CH_3)(J) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$, bestätigt; kristallinische M.; sintert bei 140°, schm. bei 165—168°. — Pt-Salz, $C_{16}H_{32}ON_2(CH_3)_2 \cdot PtCl_6$. Mikrokristallin., hellbräunliches Pulver; F. 244° unter Zers. — Au-Salz, $C_{16}H_{32}ON_2(CH_3)_2(AuCl_4)_2$. Kristallin. M., sintert von 155° ab und schm. bei 164—165° zu einer braunroten Fl. — Durch 2-stdg. Erhiten mit konz. HCl auf 150° wird der Di-γ-piperidinopropyläther in γ-Chlorpropylpiperidinchlorhydrat übergeführt. HJ bewirkt die Aufspaltung noch weit leichter (schon bei 1-stdg. Kochen); das erhaltene *γ-Jodpropylpiperidinjodhydrat*, $C_8H_{16}NJ \cdot HJ$, kristalli-

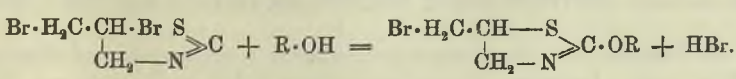
siert aus wenig A. in Prismen oder gestreiften Blättchen; F. 152—153°. — Pikrat. Bei ca. 95° sinternde und bei 99—100° schm. kristallinische M. — Der bei der B. des Di-γ-piperidinopropyläthers als Zwischenprod. vermutete Alkohol dürfte sich aus Trimethylenoxyd und Piperidin synthetisieren lassen; mit Rücksicht auf die schwierige Zugänglichkeit des γ-Oxyds versuchten Vff., auf bequemerem Wege zum Ziel zu gelangen: Sie stellten durch 5-stdg. Erwärmen von Piperidin mit *Methyl-γ-chlorpropyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, das *N-$\gamma$-Methoxypropylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, her, um dann die Methoxygruppe zu verseifen, erhielten hierbei aber kein γ-Oxypropylpiperidin, sondern bei kurzem Kochen mit HJ das γ-Jod- und beim Erhitzen mit HCl das γ-Chlorpropylpiperidin. — Die Methoxybase ist ein in W. mit alkal. Rk. ll. Öl; Kp_{766}. 199—203° (F. i. D.). — Au-Salz. Goldgelbe, sechsseitige Platten; F. 68—69°. — Eine Substanz, welche die von HÖRLEIN u. KNEISEL für das Trimethylenpiperyliumbromid angenommene Achtringformel haben müſste, sollte sich aus Trimethylendipiperidin u. Trimethylenbromid gewinnen lassen; als Vff. diese Stoffe einige Stunden miteinander erwärmten, bildete sich jedoch nur eine rötliche, glasartige M., die an A. ein durch Ä. fällbares, aber äuſserst hygroskopisches Bromid abgab. Letzteres konnte mit Ag_2O entbromt und die entstehende, stark alkalisch reagierende Lsg. des Hydroxyds dann in eine Reihe von anderen Salzen umgewandelt werden, die aber sämtlich amorph waren und keine Kriterien der Reinheit boten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2875 bis 2888. 29/9. [6/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel u. J. Colman, *Über einige angebliche Penthiazolderivate.* In einer älteren Arbeit hat GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges **22**. 1145; C. **89**. I. 838) die Frage, ob die in dem „*Allylthioharnstoffdibromid*" MALYS bekannt gewordene Verb. $C_4H_8N_2Br_2S$ das Bromhydrat eines Thiazolin- (I.) oder Penthiazolinderivats (II.) darstelle, noch unentschieden gelassen; DIXON (J. Chem. Soc. London **61**. 545; **69**. 17; C. **92**. II. 211; **96**. II. 26), der dieselbe Verb. aus *Allylsenföldibromid* (= *β,γ-Dibrompropylthiocarbimid*) und NH_3 darstellte, bevorzugte dann die Formel II., während GADAMER (Arch. der Pharm. **234**. 1; C. **96**. I. 473) bei der Oxydation mit $KClO_3$ + HCl die B. von β-Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure feststellte, welche bei der Reduktion u. darauffolgender Hydrolyse β-Methyltaurin (III.)



I. $\begin{matrix} Br \cdot H_2C \cdot CH - S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \!\!> C \cdot NH_2$ II. $Br \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 - S \\ CH_2 - N \end{matrix} \!\!> C \cdot NH_2$ III. $\begin{matrix} H_3C \cdot CH - SO_3H \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{matrix}$

ergab. Hierdurch ist das Vorliegen eines Thiazolinabkömmlings bewiesen, denn ein Penthiazolderivat hätte bei diesen Rkk. zur 3-Aminopropan-1-sulfosäure (IV.) führen müssen. — Vff. haben nunmehr auch die Konstitution der von DIXON aus dem „*Allylsenföldibromid*" bei der *Einw. von Alkoholen* unter HBr-Abspaltung entstehenden Körper, die ihr Entdecker ebenfalls für Penthiazoline hielt, einer ähnlichen Folge von Umsetzungen unterworfen u. ermittelt, daſs auch diese Substanzen Thiazoline darstellen, die sich nach folgender Gleichung bilden:



$$Br \cdot H_2C \cdot \begin{matrix} CH \cdot Br\ S \\ | \\ CH_2 - N \end{matrix} \!\!> C + R \cdot OH = Br \cdot H_2C \cdot \begin{matrix} CH - S \\ | \\ CH_2 - N \end{matrix} \!\!> C \cdot OR + HBr.$$

Wird die aus Allylsenföldibromid und Äthylalkohol erhältliche, von DIXON als *Äthoxybrompenthiazolin* bezeichnete Substanz, die in Wirklichkeit jedoch das *Brommethyläthoxythiazolin* (V.) ist, mit Bromwasser oxydiert, so entsteht *β-Brommethyltaurin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH_2$; rektanguläre gestreckte Tafeln aus 3 Teilen W., die an den vier Ecken etwas abgestumpft sind und bei ca. 273° unter Aufschäumen schmelzen; bei der Reduktion mit Zink in verdünnter H_2SO_4

gehen sie in *β-Methyltaurin* (III.) über. Rhombische Tafeln aus wenig W.; F. 290 bis 293° unter Aufschäumen [nach YOUNG und CROOKES (Proceedings Chem. Soc. **21**. 307; C. **1906**. I. 368): 284—285°]. Die isomere *3-Aminopropan-1-sulfosäure* (IV.) schäumt bei etwa 280° auf, ein Gemisch gleicher Mengen beider Körper schm. bereits bei ca. 237° unter Zers. — Das K-Salz, $C_3H_7O_3NBrSK$, des Brommethyltaurins bildet schon in k. W. sll. Blättchen, die beim Erwärmen für sich oder in wss. Lsg. KBr abspalten. — Bequemer erhält man die sich hierbei bildende *Trimethylenimin-β-sulfosäure* (VI.) unter Anwendung von Ätzbarytlsg.; oktaederähnliche, in W. sll.,

IV. $H_2C<\begin{matrix}CH_2—SO_3H\\CH_2—NH_2\end{matrix}$ V. $Br\cdot H_2C\cdot CH—S>C\cdot OC_2H_5$ (mit $CH_2—N$) VI. $NH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot SO_3H$

in A. unl. Kristalle, die von etwa 230° sintern, bei 245—247° schm. und gegen 255—263° aufschäumen. — Die leichte Aufspaltbarkeit des Trimethyleniminringes, die GABRIEL und STELZNER bei den Trimethylenpiperyliumsalzen (vgl. voranstehendes Ref.), HOWARD u. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2034; C. **99**. II. 365) später auch beim Trimethylenimin selbst feststellten, findet sich bei dieser S. ebenfalls wieder: Beim Kochen u. Einengen mit HBr liefert sie das Brommethyltaurin zurück, während bei 1-stünd. Erhitzen mit HJ auf 100° und dann auf 170° das analoge *β-Jodmethyltaurin*, $C_3H_8O_3NJS$, gewonnen wird; derbe, schief abgeschnittene Prismen aus wenig W., die bei 260° noch nicht schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2889—92. 29/9. [6/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

E. Besthorn u. **J. Ibele**, *Zur Kenntnis der Chinaldinsäure.* In dem Referat S. 438 ist der Text der Zeilen 9—11 von oben wie folgt abzuändern: „Ba-Salz A, Nadeln, und dann das sll. Ba-Salz B aus W. auskristallisiert. Durch verd. H_2SO_4 werden die SS. in Freiheit gesetzt; F. der S. aus A 203° unter Zers.; F. der S. aus B 177° unter Zers. Durch Erhitzen“ . . . HAHN.

G. Galeotti, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweifskörpern und Elektrolyten.* III. Mitteilung. *Löslichkeit des Globulins in Magnesiumsulfatlösungen. Einfluſs der Temperatur.* Vf. untersuchte unter Anwendung der gewöhnlichen graphischen Methode das Problem vom Gleichgewichte in den Systemen: Globulin, W. und Magnesiumsulfat und kam zu folgenden Schlüssen. Das Serumglobulin löst sich in verd. $MgSO_4$-Lsgg. in immer gröſseren Proportionen, je höher die Salzkonzentration ist. Wenn die $MgSO_4$-Lsg. der Sättigung nahe ist, dann fällt das Globulin aus, u. diese Fällung hängt von der Salzkonzentration ab. Man darf daher nicht von fraktionierten Globulinfällungen sprechen, im Sinne, daſs man dadurch verschiedene Globulinarten isolieren kann. Die Temperatur übt einen Einfluſs auf die Löslichkeit des Globulins aus, indem sie dieselbe erhöht, solange die $MgSO_4$-Lsgg. verd. sind, und sie verringert, wenn die Lsgg. konzentrierter sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 473—80. 6/9. [19/7.] Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. d. Kgl. Univ.) RONA.

S. La Franca, *Über die Gleichgewichte zwischen Eiweifskörpern und Elektrolyten.* IV. Mitteilung. *Ionenkonzentration und Ionengiftigkeit in Systemen von Eiweifskörpern, Metallsalzen und Wasser.* Die Unterss. des Vf. ergeben, daſs die Eiweifskörper die elektrolytische Dissociation von verschiedenen Metallsalzen ($CuSO_4$, $HgNO_3$, $AgNO_3$) sehr einschränken, so daſs in den diese Substanzen enthaltenden Lsgg. die Konzentration der Metallionen auſserordentlich gering ist. Der Parallelismus der Giftigkeit dieser Lsgg. u. der Konzentration der in ihnen enthaltenen Metallionen läſst vermuten, daſs die vorhandenen Metalle nur dann ihre toxische Wrkg. ent-

falten, wenn sie sich im Ionenzustand befinden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 481—88. 6/9. [19/7.] Neapel. Inst. für allgem. Pathologie d. Kgl. Univ.) Rona.

M. Dennstedt u. **F. Hassler**, *Über den Abbau von Eiweifs.* Eine Aufklärung über den Abbau des Eiweifses zu Proteosen kann nur erreicht werden, wenn man von einem reinen Eiweifsstoff ausgeht. Zu diesem Zwecke stellten Vff. reines *Zeïn* dar. Der geschrotene Mais wird direkt bei 60° mit 80%ig. A. ausgezogen, die alkoh. Lsgg. im Vakuum eingeengt u. mit W. u. NaCl gefällt. Der lufttrockene Nd. wird im Soxhlet entfettet, wieder in A. gel., nochmals gefällt, mit Ä. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wird dann in ganz verd. NH_3 gegossen u. mit NaCl gefällt. Der gut ausgewaschene Nd. stellt für den Abbau genügend reines Zeïn von der Zus.: H 7,27%, C 54,28%, N 16,06%, S 0,77% dar. Die Aufspaltung des Zeïns geschah so, dafs je 10 g Zeïn mit 1400 g W. und 4 g Baryt 1 Stde. gekocht wurden; die Menge des als NH_3 abgespaltenen N beträgt dann ca. 0,18%; in Lsg. gehen dabei ca. 60% des Zeïns. Die mit CO_2 gefällte u. filtrierte Lsg., die die Barytsalze der Proteosen enthält, wurde nun nach Hofmeister mit Ammoniumsulfat, u. zwar in den Grenzen 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75 und 1 Sättigung gefällt. Waren die Ndd. nach Wiederholung der Fällung soweit wie möglich getrennt, so wurden sie in W. gel. u. nach Zusatz von verd. Barytlsg. bis zur schwach alkal. Rk. im Vakuum bei höchstens 40° so lange destilliert, bis sich im Rückstande mit Nesslers Reagens kein NH_3 mehr nachweisen liefs. Nachdem in der Wärme CO_2 eingeleitet war, wurde in einem aliquoten Teil des klaren Filtrats die Menge des Baryts bestimmt, aus der Hauptlsg. durch die berechnete Menge H_2SO_4 ausgefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand pulverisiert, über H_2SO_4 getrocknet. Da die so erhaltenen Proteosen nicht nur in A., sondern auch in Methyl-, Propyl-, Amylalkohol l. sind, und die Löslichkeit mit steigendem Mol.-Gew. des Alkohols sinkt, benutzten Vff. diese Eigenschaft zur Trennung und Reinigung der einzelnen Fraktionen (cf. Original). Für die Analyse wurde die nochmals sorgfältig entfettete Substanz über P_2O_5 getrocknet. Die einzelnen Körper wurden als rein angesehen, wenn die Analysen mit der nochmals in NH_3 gelösten, mit Ammoniumsulfat in entsprechender Konzentration gefällten, wieder in Freiheit gesetzten u. aus dem entsprechenden A. „umkristallisierten" Substanz übereinstimmten. Die Analysenzahlen der einheitlichen Fraktionen sind in einer Tabelle wiedergegeben. Sämtliche Körper enthalten Schwefel, meist 0,1—0,2%. Als Kontrolle für die Einheitlichkeit der dargestellten Körper kann aufser der Barytzahl u. des daraus berechneten Äquivalentgewichtes auch die Basizität der SS. dienen. Die Annahme, dafs man in den Proteosen mit mehrbasischen SS. zu tun hat, wird durch die Best. der elektrischen Leitfähigkeit einiger der reinen Substanzen bestätigt. — Bei der Aufspaltung des Zeïns durch Verdauung u. verd. SS. wie durch Fäulnis entstehen Proteosen anderen Charakters.

Vff. glauben, aus den Verss. den Schlufs ziehen zu können, dafs bei der Zerlegung reiner Eiweifskörper nach den verschiedenen Methoden zwar verschiedene, aber sehr wohl definierte Proteosen bestimmter chemischer Zus. entstehen, die zu trennen u. in chemisch reinem Zustande herzustellen, sehr wohl möglich ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 489—504. 6/9. [23/7.] Hamburg. Chem. Staats-Lab.) Rona.

Emil Abderhalden u. **Andrew Hunter**, *Hydrolyse des im Eigelb des Hühnereies enthaltenen Proteïns („Vitellin").* 100 g aschefreies bei 100° getrocknetes *Vitellin* enthält an Monoaminosäuren: Glykokoll 1,1 g Alanin vorhanden, Aminovaleriansäure 2,4 g, Leucin 11,0 g, Asparaginsäure 0,5 g, Glutaminsäure 12,2 g, Phenylalanin 2,8 g, Prolin 3,3 g, Tyrosin 1,6 g (vergl. Hugounenq, C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 173; C. **1906**. I. 572). Die grofse Ähnlichkeit der quantitativen Zus.

des Vitellins an Monoaminosäure mit der des Kaseïns hat biologisches Interesse. Es ist wohl denkbar, daſs ein ähnliches Material den Ausgangspunkt für all die verschiedenen Ansprüche, denen diese „ersten“ Nahrungseiweiſse bei der Ernährung des werdenden Vogelorganismus, bezw. des Säugetieres zu genügen haben, bildet. Schlüsse auf die Verwandtschaft oder gar Identität beider Proteïne können auf Grund der gewonnenen Tatsachen nicht gezogen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 505 bis 512. 6/9. [24/7.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

Emil Abderhalden u. **Fernand Malengreau**, *Die Monoaminosäuren des Glutens.* 100 g aschefreies bei 100° getrocknetes Gluten (dargestellt von Grübler-Dresden) enthalten: Glykokoll 0,41 g, Alanin 0,3 g, keine Aminovaleriansäure, Leucin 4,1 g, Prolin 3,97 g, Glutaminsäure 24,0 g, Asparaginsäure 0,64 g, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 1,9 g, Lysin 2,15 g, Histidin 1,16 g, Arginin 4,4 g, Tryptophan und Serin wurden nicht bestimmt. — In einem Nachtrag wird darauf hingewiesen, daſs in der Arbeit von E. Abderhalden u. F. Pregl über: „Die Monoaminosäuren des kristallisierten Eieralbumins“ (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 30; C. **1905**. II. 1362) bei der Zusammenfassung der Resultate die Ausbeuten an Alanin und an Leucin unrichtig wiedergegeben sind. *Alanin* 2,1 g ist zu ersetzen durch 8,1 g, Leucin 6,1 g durch 7,1 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 513—18. 6/9. [24/7.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) Rona.

Emil Abderhalden u. **Yutaka Teruuchi**, *Notiz zur Darstellung von Tyrosin aus Seide.* Die Darst. des Tyrosins läſst sich sehr vereinfachen, wenn die Hydrolyse des Proteïns mit rauchender HCl (D. 1,19) herbeigeführt wird. 500 g Seide werden 6 Stdn. mit 1,5 l rauchender HCl am Rückfluſskühler gekocht, die Hydrolysenflüssigkeit sofort unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 500 ccm W. aufgenommen, zur Trockne verdampft und dieser Prozeſs nochmals wiederholt. Schlieſslich wurde der Rückstand in 1,5 l W. gel. mit 25 g Tierkohle gekocht, filtriert, die Tierkohle ausgekocht, die gesamte Fl. auf 2000 ccm gebracht und in 5 ccm durch Titration der HCl-Gehalt bestimmt. Durch Zugabe der berechneten Menge NaOH fiel ein dichter Nd. von schon recht reinem Tyrosin aus. Ausbeute an analysenreinem Tyrosin betrug durchschnittlich 50—65 g aus 1 kg roher Seide. — Ist die Entfernung der Hauptmenge der HCl durch Eindampfen im Vakuum nicht möglich, so empfiehlt es sich, diese mit Kupferoxydul aus verd. Lsg. zu fällen und im Filtrat das gel. Cu mit H_2S zu entfernen. — Auch bei der Darst. des Cystins ist ein ähnliches Verf. von Vorteil. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 528—29. 6/9. [30/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Rona.

Emil Abderhalden und **Erich Ebstein**, *Die Monoaminosäuren der Schalenhaut des Hühnereies.* Zur Darst. des „Ovokeratins“ wurden ca. 25 000 Eierschalen vom Huhne mechanisch zerkleinert, in einem groſsen Rührer mehrere Stunden gerührt, die gesammelten, von den anhaftenden Schalenteilen gereinigten Häute mit 5% HCl stehen gelassen, mit 5% Essigsäure 5 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, mit W. ausgewaschen, getrocknet, zerkleinert, durch ein Sieb gerieben. Das schlieſslich erhaltene Prod. ist ein feines, gelbliches Pulver. Es gab, mit Alkali gekocht, beim Zusatz von Bleiacetat, eine intensive Schwefelbleirk. Beim Kochen mit Millons Reagens trat Gelbfärbung auf. Die Hydrolyse mit H_2SO_4 ergab (auf 100 g bei 100° getrocknete, aschefreie Substanz): Glykokoll 3,9 g, Alanin 3,5 g, Aminovaleriansäure 1,1 g, Leucin 7,4 g, Prolin 4,0 g, Glutaminsäure 8,1 g, Asparaginsäure 1,1 g. Wahrscheinlich ist auch Serin vorhanden. Über das V. von Phenylalanin gestattet diese Unters. vorläufig kein abschlieſsendes Urteil. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 530—34. 6/9. [30/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Rona.

Emil Abderhalden und **Eduard Strauss**, *Die Monoaminosäuren des Keratins aus Eiern von Testudo graeca.* Die Darst. des Ovokeratins erfolgte durch mechanische Entfernung und durch Lsg. der harten Schalen in verdünnter HCl. Die verbleibenden Schalenhäute wurden durch Aufkochen mit verdünnter Essigsäure von anhaftendem Eiereiweis befreit, dann mit A. und Ä. ausgekocht und bei 110° getrocknet. Gibt sehr intensive Schwefelbleiprobe. MILLONsche Probe ist negativ. 17 g des Prod. wurden mit rauchender HCl hydrolysiert. Gewonnen wurde Glykokoll, Leucin, Prolin (2 g), Asparaginsäure (0,2 g), Glutaminsäure (0,5 g); Alanin u. Phenylalanin sind wahrscheinlich auch vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 535—36. 6/9. [30/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Andrew Hunter**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der proteolytischen Fermente der tierischen Organe.* Das Studium der Einw. der Organsäfte auf die Peptide, das mit der Unters. der Wrkg. des Leberextrakts auf Leucylglycin und Glycylglycin begonnen wurde (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 466; C. **1906**. I. 1753) ist in der vorliegenden Arbeit auf weitere Organe u. andere Peptide ausgedehnt worden. Verwendet wurden die mit Hilfe der hydraulischen Presse bis zu 300 Atmosphären Druck gewonnenen Säfte von Muskel, Leber, Niere frisch getöteter und entbluteter Kaninchen. Zur Prüfung kamen: *dl-Leucylglycin*, *Glycyl-dl-alanin* und *Glycylglycin*. — Die Unters. ergab, dafs die drei verwendeten Organpreſssäfte alle drei Peptide spalteten. Das Verf. bestand im wesentlichen darin, dafs das in W. gel. Peptid mit einigen Kubikcentimetern des betreffenden Organpreſssaftes und mit Toluol versetzt 3—4 Tage im Brutraum aufbewahrt wurde. Dann dialysierten Vff. gegen W., bis nachweisliche Substanzmengen in das Dialysat übergingen, dampften das Dialysat bei 40° unter vermindertem Druck ein und untersuchten auf gebildete Aminosäuren wie in der ersten Mitteilung beschrieben. — Demnach enthalten die untersuchten Organe des Kaninchens sehr wirksame proteolytische Fermente. Der durch sie bewirkte Abbau der untersuchten Peptide gleicht vollständig der durch das proteolytische Pankreasferment bedingten Hydrolyse, denn auch hier erfolgt die Spaltung asymmetrisch, und zwar derart, dafs die den natürlich vorkommenden Aminosäuren entsprechenden optischen Komponenten zur Abspaltung kommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 537—45. 6/9. [30/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Galimard, **L. Lacomme** u. **A. Morel**, *Über die wahre Natur der α-Glucoproteïne von Lepierre.* Die vermeintlichen *α-Glucoproteïne* von *Lepierre* (C. r. d. l'Acad. des sciences **1903** u. Journ. Physiol. et Path. gén. **1903**. 323) sind Gemische von Monoaminosäuren, die von nicht kristallisierenden Verunreinigungen unvollkommen getrennt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 298—300. [30/7.*].) RONA.

Physiologische Chemie.

Tadasu Saiki, *Über die enzymatische Wirkung des Rettigs* (*Raphanus sativus L.*). Vf. konnte im *Rettig* ein sehr kräftig diastatisch wirkendes Ferment nachweisen; auch in *Daucus carota* u. in *Brassica carota* ist eine Diastase vorhanden, die aber weniger wirksam ist, als die des Rettigs. Hingegen fielen die Verss. zum Nachweis eines proteolytischen, eines fettspaltenden u. eines alkoholbildenden Fermentes im Rettig negativ aus. — In den beim Versetzen des Rettigpreſssaftes mit frisch zubereitetem Kleister aus gereinigter Weizenstärke entstehenden reduzierenden Substanzen konnte *Maltose* nachgewiesen werden. Die quantitative Best. der diastatischen Wrkg. ergab, dafs nach 4 Stdn. bei 40° 91,6%, bezw. 83,3% der ursprüng-

lich vorhandenen Stärke verzuckert wurden, wobei die reduzierenden Substanzen alle als Maltose berechnet sind. Die nach der üblichen Weise dargestellte Diastase stellt ein gelblich weifses, ziemlich hygroskopisches Pulver dar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 469—72. 6/9. [3/7.] Tokio. Inst. f. Infektionskrankheiten.) Rona.

J. Dekker, *Cyanwasserstoff in Nandina.* In den frischen Blättern von Nandina domestica fruct. alb. hat Vf. 0,260% HCN, in N. d. fruct. rubr. 0,147%, in N. d. major 0,074% und in N. d. angustifolia 0,070% HCN nachgewiesen. Blausäurehaltig ist auch Passiflora Caerulea Lour. Dagegen enthielten eine grofse Anzahl der Nandina nahestehende Pflanzen kein HCN: Berberis vulgaris, B. vulgaris edulis, B. buxifolia, B. crataegina, B. globularis, B. macrophylla, B. Darwini, Mahonia aquifolia, M. repens, M. japonica vera, Epimedium musschianum, E. macranthum, E. alpinum, E. sagittatum, Podophyllum peltatum, P. emodi, Bongardia sp. Alle Berberisarten, Mahonia japonica vera, Epimedium sagittatum und E. musschianum lieferten Alkaloidrkk. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 942—46. 15/9. [September.] Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) Leimbach.

V. Grafe u. K. Linsbauer, *Über die wechselseitige Beeinflussung von Nicotiana Tabacum und N. affinis bei der Pfropfung.* Vff. haben nikotinhaltige Tabaksorten auf nikotinfreie oder doch wenigstens nikotinarme Arten (Nicotiana affinis) gepfropft und den Nikotingehalt der Unterlage, wie des Edelreises bestimmt. Die Resultate waren folgende: Der Nikotingehalt, in Prozenten der Trockensubstanz ausgedrückt, betrug in der Unterlage bei der Pfropfung von Nicotiana Tabacum paniculatum auf N. affinis: 1,67%, von Nicotiana Tabacum auriculatum auf N. affinis: 0,84%, von Nicotiana Tabacum auf N. affinis; Edelreis im Absterben: 3,56% von Nicotiana affinis auf N. Tabacum: 4,01%, im Edelreis bei der Pfropfung von Nicotiana affinis auf N. Tabacum auriculatum: 0,98%. In den Blättern von Nicotiana affinis läfst sich also regelmäfsig Nikotin nachweisen, sowohl wenn sie auf N. Tabacum gepfropft wird, als auch wenn sie dieser als Unterlage dient. Die unter diesen Umständen in Nicotiana affinis auftretende Nikotinmenge ist verhältnismäfsig bedeutend u. übertrifft selbst die unter den günstigsten Bedingungen in den Blättern nicht gepfropfter Exemplare auftretende Menge beträchtlich, während sie den Nikotingehalt von Nicotiana Tabacum anscheinend nicht erreicht.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Nikotin aus Nicotiana Tabacum einfach in den ursprünglich nikotinfreien oder -armen Komponenten übergeht, oder ob die Nikotinbildung in diesem auf einem komplizierteren Vorgange beruht, haben Vff. an einer Anzahl von Exemplaren, welche an der Unterlage noch keine Seitensprosse entwickelt hatten, das Edelreis unterhalb der Pfropfstelle abgeschnitten, das Auswachsen von Seitentrieben an der Unterlage abgewartet und den Nikotingehalt dieser Seitentriebe bestimmt. Er betrug bei einer Pfropfung von Nicotiana Tabacum auf N. affinis: 0,33%, bei einer solchen von Nicotiana affinis auf N. Tabacum auriculatum: 2,92%. Es wird also anscheinend die Befähigung der Unterlage zur Nikotinbildung durch die Wrkg. des nikotinreichen Edelreises gesteigert. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 366—71. 12/9. [19/7.] Wien. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Th. Panzer, *Über das sogenannte Protagon der Niere.* Behufs Reindarst. der von Histologen als „Protagon“ bezeichneten Substanz (vgl. O. Stoerk, Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. III. Februar 1906) wurden drei, nach der mkr. Unters. diesen Körper enthaltende, in A. gehärtete und fein zerkleinerte Nierenpaare mit sd. Aceton extrahiert und die sich abscheidenden farblosen Kriställchen (einige Centigramme bis 0,25 aus jeder der drei Nieren) wiederholt aus sd. Aceton umkristallisiert. Die doppelbrechenden, mit Fettfarbstoffen sich färbenden Kristalle,

u. Mk. kurze Prismen, oft zu Drusen gruppiert, unl. in W., wl. in k. A. und k. Aceton, ll. in h. A., h. Aceton, Ä., Bzl., Chlf. F. konstant bei 68°. Frei von N, P, S, ist also kein Protagon; gibt die Cholestolrk. erst nach einigen Minuten. — Die Verseifung der Substanz gelang mit Natriumalkoholat in Bzl.-Lsg. Aus der Bzl.-Lsg. konnte *Cholesterin* dargestellt und identifiziert werden, während die mit dem Cholesterin veresterte S. noch nicht identifiziert werden konnte. Sicher ist, daſs diese S. die Eigenschaften einer Fettsäure zeigt, u. daſs sie eine ungesättigte Verb. ist. Gibt eine in Ä. l. und eine in Ä. unl. Bleiverb., die daraus abgeschiedenen SS. schm. bei 39—40°, bezw. 53—54°. Die entsprechenden SS. bilden Öltropfen, die alkoh. oder äth. Lsgg. langsam verdunstet, hinterlassen Rückstände, die u. Mk. Andeutungen von kristallinischer Struktur zeigen. Ll. in A., die alkoh. Lsg. reagiert sauer; zeigen die Fällungsrkk. höherer Fettsäuren, addieren Br und zeigen die Cholestolrk. nicht. — Zum Schluſs gibt Vf. Angaben über den *Cholesterinelaidinsäureester*, $C_{17}H_{33}-COO\cdot C_{27}H_{43}$. 2 g Elaidinsäure und 2,77 g Cholesterin wurden in zugeschmolzenem Rohre 24 Stunden auf 200° erhitzt, der Inhalt mit sd. Aceton aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristallmassen werden aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 0,7 g. Weiſse, sehr leichte Substanz, u. Mk. zu Rosetten gruppierte kurze, dicke Prismen. F. 47°; unl. in W., wl. in k. A. u. k. Aceton, ll. in h. A. u. h. Aceton, Ä., Bzl., Chlf. Zeigt die LIEBERMANNsche Cholestolrk. erst nach einigen Minuten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 519 bis 527. 6/9. [27/7.] Wien. Univ.-Lab. f. angew. med. Chemie.) RONA.

Max Riehl, *Ist das Gewebe der Lunge im Stande, Milchzucker zu invertieren?* Vf. konnte bei seinen Verss. mit Extrakt und Rückstand der Lunge von Hund, Kalb und Schwein keine Inversion des Milchzuckers nachweisen. (Z. f. Biolog. **48**. 309—12. München. Physiol. Inst.) RONA.

G. Japelli, *Über die physiko-chemischen Bedingungen der Speichelabsonderung.* Unters. über den osmotischen Druck, elektrisches Leitvermögen, Viskosität des Speichels (aus der Submaxillardrüse des Hundes) u. über den Einfluſs der Änderung der molekularen Konzentration des Blutes auf diese. Bezüglich der Einzelheiten cf. Original. (Z. f. Biolog. **48**. 398—431. Neapel. Physiol. Inst. d. kgl. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden, Karl Kautzsch u. E. S. London, *Studien über die normale Verdauung der Eiweiſskörper im Magendarmkanal des Hundes.* Vff. verfolgten die Verdauungen in ihren einzelnen Phasen, indem sie aus Fisteln, die an verschiedenen Abschnitten des Magendarmtraktus von Hunden angebracht waren — aus Fisteln im Magen, im Anfangs- und am Endteil des Duodenums, im Jejunum, im Ileum, in der Ileocöcalgegend — den Darminhalt entnommen haben. Die Versuchshunde wurden nach eintägigem Hungern reichlich mit mit W. extrahiertem magerem Fleisch gefüttert. Der Verdauungsbrei wurde gleich nach seinem Austritt aus der Fistel, falls er sauer war, mit Soda neutralisiert, dann mit Essigsäure schwach angesäuert, aufgekocht, das Filtrat der geringen Fällung zur Trockne verdampft. Die Proben stellen eine bräunliche, sehr hygroskopische, nicht unangenehm riechende Masse dar; kein Fäulnisgeruch. Sämtliche Prodd. lösten sich fast vollständig in k. W., nur ein kleiner aus Leucin und Tyrosin bestehender Teil blieb ungelöst. Mit Ausnahme der aus der Ileocöcalfistel gesammelten Substanz gaben alle Proben Biuretrk. und mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlsg. eine geringe Fällung. Mit MILLONs Reagens zeigten alle Prodd. deutliche Rotfärbung. — Vff. stellten mit Hilfe der Estermethode zunächst fest, wieviel freie Monoaminosäuren in dem Verdauungsbrei jedes einzelnen Darmabschnittes enthalten waren. Aus den vorliegenden Unterss. kann geschlossen werden, daſs im Magen unter nor-

malen Verhältnissen höchstens Spuren von Aminosäuren gebildet werden, und erst im Duodenum der tiefere Abbau erfolgt. Die relativ geringen Mengen der gewonnenen einfachen Abbauprodd. weisen darauf hin, dafs diese in dem Mafse, wie sie entstehen, fortlaufend resorbiert werden. Es ist hervorzuheben, dafs das aus der Ileocöcalfistel stammende Prod. noch Aminosäuren enthielt; die Resorption findet somit nicht ausschliefslich in den oberen Teilen des Dünndarms statt. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 549—56. 6/9. [3/8.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ. und St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. experim. Medizin.) Rona.

Emil Abderhalden und **Karl Kautzsch**, *Der Abbau des dl-Leucylglycins und des dl-Leucylglycylglycins im Organismus des Kaninchens.* Vff. untersuchten, ob im Kaninchenorganismus per os und subkutan eingeführte racemische Peptide — angewandt wurden *dl-Leucylglycin* und *dl-Leucylglycylglycin* — vollständig abgebaut werden oder nicht. Aus den Verss. geht hervor, dafs der Kaninchenorganismus das verabreichte dl-Leucylglycin offenbar ebenso gut verwertet, wie der Hund, nur scheint dieser gröfsere Mengen abbauen zu können, wie das Kaninchen, bei dem die Grenze bei etwa 4—5 g des Peptids anscheinend erreicht ist. — dl-Leucylglycylglycin (5 g) subkutan eingeführt, wurde glatt verbrannt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 557—61. 6/9. [3/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Rona.

M. H. Nemser, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Organismus.* IV. Mitteilung. *Über das Schicksal des per os gereichten Kalomels.* Unterss. von Leichenteilen von Menschen, die zu Lebzeiten grofse Quantitäten Kalomel per os genommen haben, ergab, dafs die Organe deutlich ausgeprägte Fähigkeit besitzen, das im Blute zirkulierende Hg zu binden, und dafs diese Eigenschaft hauptsächlich der Leber, den Nieren und dem Dickdarme zukommt. — Weiterhin verfolgte Vf. an Verdauungsfistelhunden (vgl. London und Sulima, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 209; C. **1905**. II. 1639) das Schicksal des Kalomels im Verdauungskanal. Bei seinem Fortschreiten im Magendarmkanal löst sich das Kalomel allenthalben, u. zwar an verschiedenen Stellen des Kanals mit ungleicher Intensität, am geringsten im Magen, am stärksten im Ileum. Im Dickdarm wird das in Lsg. befindliche Hg entweder resorbiert oder vom anwesenden H_2S ausgefällt, so dafs im Kot kein lösl. Hg vorhanden ist. Von den durch spezielle Fisteln aufgesammelten Reinsekreten erwiesen sich der Magensaft und die Galle, was die Lsg. des Kalomels in vitro bei Körpertemperatur anbetrifft, völlig unwirksam; am wirksamsten erwies sich der Pankreassaft, weniger der Darmsaft. Die alkal. Rk. des Speisebreies verhindert nicht die Lsg. des Kalomels. — Die Resorption des Kalomels beginnt nicht früher als im Ileum und wird wahrscheinlich in den oberen Teilen des Dickdarms vollendet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 562—70. 6/9. [3/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. f. exper. Medizin u. städt. Peter-Paul-Spital) Rona.

N. Zuntz, *Die Bedeutung der „Verdauungsarbeit" im Gesamtstoffwechsel des Menschen und der Tiere.* Die Arbeit von Heilner (S. 896) gibt keinen Anlafs, an der Lehre von der Verdauungsarbeit etwas zu ändern. Die von Heilner bei seinen Verss. — in denen nur N- und CO_2-Ausscheidung nach Kohlehydratfütterung bestimmt wurde, u. in denen letztere nur für den 24-stdg. Durchschnitt ermittelt wurde — gemachte Annahme, der verabreichte Traubenzucker sei am selben Tage quantitativ verbrannt, ist unrichtig. Aufserdem sind bei den bei 18—19° angestellten Verss. die Versuchstiere zu einer erheblichen Wärmeregulation gezwungen worden, die bei der Deutung der Versuchsergebnisse nicht berücksichtigt worden ist. Die Verss., bei welchen den Tieren grofse Zuckermengen subkutan injiziert worden sind,

verursachten so schwere Störungen des Stoffwechsels, daſs sie für die Beurteilung der Frage nicht benutzt werden können. (Naturw. Rundsch. **21**. 501—3. 20/9. Berlin.) Rona.

Oskar B. Meyer, *Über einige Eigenschaften der Gefäſsmuskulatur mit besonderer Berücksichtigung der Adrenalinwirkung.* Als einige wichtige Ergebnisse aus der umfangreichen Arbeit über das im Titel angegebene Thema seien folgende hervorgehoben. Das Adrenalin wirkt alkaloidähnlich, es wird spezifisch gebunden, es ist auswaschbar und wird vom Gewebe zerstört. Die Schwellenreizkonzentration des Adrenalins wurde zu $1{,}10^{-9}$ gefunden. Der Adrenalin wirkt wahrscheinlich auf die Nervenendigungen; es wirkt bei niederer Temperatur nicht auf Gefäſsstreifen des Warmblüters. — Die Suprareninwrkg. ist durch die vorliegende physiologische Wertbest. als identisch mit der des Adrenalins zu betrachten. Eine adrenalinähnliche Substanz findet sich im Blute; es finden sich ferner Hinweise auf die Ggw. eines dem Adrenalin konträr wirkenden Stoffes in der Nebenniere. — Atropin, Cocain, Curare wirken in verschiedenem Grade gefäſserweiternd und dem Adrenalin antagonistisch. (Z. f. Biolog. **48**. 352—97. Würzburg. Physiol. Inst d. Univ.) Rona.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Wefers Bettink u. **W. H. P. Van den Driessen Mareeuw**, *Vergiftung durch starke Essigsäure.* Vff. berichten eingehend über 2 Fälle von tödlicher Vergiftung durch sogen. Essigessenzen, die 70 und mehr % Essigsäure enthalten, und von denen im einen Fall 35—40, im anderen 27—28 ccm nach 6 Stunden, bezw. $1^1/_2$ Tagen den Tod herbeiführten, machen auf die Häufigkeit dieser Vergiftungsart aufmerksam, besprechen die Gegenmittel, unter denen sie auſser sehr viel W. besonders MgO in 20 Tln. W. empfehlen, und halten die ausdrückliche Bezeichnung der Essigessenzen als Gifte für notwendig, um der Vergiftungsgefahr in etwas zu steuern. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 937—42. 15/9. [August.] Utrecht. Pharm.-tox. Lab.) Leimbach.

O. v. Czadek, *„Midzu ame", ein neues Nahrungsmittel.* Das neuerdings für Österreich Bedeutung gewinnende, hauptsächlich aus Reis und Malz hergestellte Prod. besitzt folgende Zus.: 13,92% W., 53,03% Maltose, 31,85% Dextrin, 0,26% Proteïn, 0,15% Asche u. 0,79% Fett und unl. Bestandteile. Der kalorische Effekt beträgt 3210 Wärmeeinheiten. Das sirupartige, lichtgelbe, süſslich (anfangs an Honig erinnernd) schmeckende Prod. ist in W. fast vollkommen l. und praktisch als reines *Kohlehydrat* zu bezeichnen. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9**. 891—92. Sept. Landw.-bakt. u. Pflanzenschutzstat.) Mach.

Adolf Reitz, *Weitere bakteriologische Untersuchungen mit der Stuttgarter Markt- und Handelsbutter.* (Vgl. S. 450.) Für die Unters. der Butter (vielleicht auch der Milch) auf Typhusbacillen ist das Ficker-Hoffmannsche Verf. (Arch. f. Hyg. **49**. 229; C. **1905**. I. 41) am empfehlenswertesten, wenn 20 ccm Kristallviolettlsg. (0,1 auf 100 W.) zu 250 g Butter gegeben werden. Typhusbacillen, die künstlich Butter aus ungesäuertem Rahm beigefügt worden waren, wurden nach 10 Tagen noch lebensfähig gefunden; nach 15 Tagen miſslang dieser Nachweis. In Butter aus angesäuertem Rahm waren die Typhusbacillen nach 7 Tagen noch lebensfähig, nicht mehr lebensfähig nach 10 Tagen. — Die Keimzahl der Stuttgarter Butter in 1 g betrug zwischen 9—40 Millionen, je nach der Güte der Milch, die verarbeitet

wurde, und der Reinlichkeit, mit der die Butter bereitet wurde. Bei den Keimzahlbestst. ist Gelatinenährboden dem Agar vorzuziehen. Die Keimzahl erleidet bei der Aufbewahrung wesentliche Änderungen; sie nimmt in den ersten Tagen ab, um in der 2. bis 3. Woche auf das 2- bis 3-fache der ursprünglichen Keimzahl zu steigen und dann wieder abzunehmen.

Von Bakterienarten kamen besonders vor Bact. coli commune, Streptococcus pyogenes, Bac. prodigiosus, Actinomyces- und Saccharomycesarten; den beiden letzteren ist neben den Schimmelpilzen ein erheblicher Einfluſs auf die Ranzigkeit der Butter zuzuschreiben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **16**. 719—33. 26/7. 776—94. 11/8. Stuttgart. Städt. bakter. Unters.-Stat.) PROSKAUER.

Ferdinand Jean, *Über Karitebutter.* In einer früheren Mitteilung (S. 696) ist der botanische Name des Baumes in Karité irrtümlich angegeben worden: er heiſst Bassia Parkii. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 332—33. 15/9.) FRANZ.

Napoleone Passerini, *Über die Ursachen der Bildung von Aldehyden im Wein und über ihre Menge in einigen toskanischen Weinen.* Zum Nachweis der Aldehyde im Wein wurde zu je 100 ccm des Weines tropfenweise 27%ig. NaOH bis zur schwach alkal. Rk. behufs Freiwerden des als Aldehydschwefelsäure vorhandenen Aldehyds, sodann 40 ccm von den 100 ccm abdestilliert — die Aldehyde finden sich in den ersten 25 ccm — vom Destillat D^{15}. mit der MOHR-WESTPHALschen Wage bestimmt und 20 ccm zur vorläufigen Best. verwandt. Dieselben versetzt man alsdann mit so viel aldehydfreiem absol. A., daſs in der Fl. 12 ccm A. vorhanden, füllt auf 29 ccm auf u. versetzt mit 1 ccm SCHIFFschem Reagens. Gleichzeitig bereitet man 3 Lsgg., die 0,25, 0,5 und 1 g Äthylaldehyd in 29 ccm eines Gemisches von W. + 12 ccm aldehydfreiem A. enthalten, versetzt mit 1 ccm SCHIFFschem Reagens und bestimmt nach 20 Min. kolorimetrisch den Gehalt der zu prüfenden Lsg. Den Rest des Destillats benutzt man alsdann zur genaueren Best. Die gefundene Menge Aldehyd gibt mit 20 multipliziert direkt den Gehalt eines l Weines an Aldehyden an. Bei diesen Beststs. muſs man stets unter ganz gleichen Bedingungen, auch hinsichtlich des Alkoholgehaltes, arbeiten, da die Intensität der durch SCHIFFsches Reaktiv hervorgebrachten Färbung mit dem A.-Gehalt zunimmt. So geben wss. Lsgg. mit 1—2 mg Äthylaldehyd im l mit SCHIFFschem Reagens keine Färbung, die aber eintritt bei Ggw. von A. Um A. von Aldehyd zu befreien — alle Alkohole, selbst MERCKscher absol. A. sind aldehydhaltig — empfiehlt Vf., denselben nach VILLAVECCHIA (Metodie e norme per l'analisi chimica II. 328) mit 2% *m-Phenylendiaminchlorhydrat* 4 Stdn. am Rückfluſskühler zu kochen. Während Traubenmoste keine Spur von Aldehyden enthalten, finden sich dieselben stets im Wein. Sie sind ein n. Prod. der alkoh. Gärung und können teils durch Oxydation von A., teils durch andere Vorgänge [Reduktionsprozesse (?)] entstehen. Ihre B. ist auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen. Aerobe Fermente (Mycoderma vini u. Fermentum aceticum) erzeugen ziemlich bedeutende Mengen von Aldehyden, während anaerobe Mikroorganismen (Mikroben des Sauer- und Bitterwerdens) keine Aldehyde hervorbringen. Solche entstehen auch nicht durch von Botrytis cinerea herrührende Oxydasen. Die Menge der Aldehyde erfährt bei Behandlung des Mostes mit Sulfiten eine bedeutende Zunahme, z. B. stieg in 2 Fällen die Menge der Aldehyde von 3,83, bezw. 3,66 mg im l auf 17,64, bezw. 10,72 bei Anwendung von Bisulfit. Die vom Vf. untersuchten toskanischen Weine (67 Proben) enthielten zwischen 1—60 mg im l. Dabei erwiesen sich im allgemeinen die an A. reicheren auch als die aldehydreicheren; die Weifsweine zeigten meist höheren Aldehydgehalt als die Rotweine, wie es bereits von ROCQUES (Revue de Viticulture **1899**) behauptet worden. In den älteren Weinen scheint die Aldehydmenge auch zumeist gröſser

zu sein als in frischen. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 221—40. [April] Chem. Lab. des landw. Inst. Scandicci [Florenz].) ROTH-Cöthen.

Napoleone Passerini, *Über die Ursache der Trübung sogenannter Ausbruchweine.* Alte wie junge Ausbruchsweine verlieren schon nach mehrstdg. Stehen an der Luft ihr klares Aussehen, trüben sich und setzen einen zunächst weifslichen, schliefslich aschgrauen, pulverförmigen Nd. ab. Diese Trübung rührt von Ferrosalzen her, die sich bilden, da die Gärung in geschlossenen Gefäfsen ohne Luftzutritt geschieht, so dafs unter gewissen Bedingungen höchst intensive Reduktionserscheinungen eintreten können. Um derartige Trübungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, gröfsere Mengen Bisulfit (20 g pro hl) mit oder ohne Zusatz von Wein- oder Citronensäure je nach der Acidität des Weines hinzuzugeben oder auch den Wein an der Luft auf etwa 70° zu erhitzen. Bei Zusatz von Sulfiten läfst man den Wein einige Tage an der Luft an kühlem Platze stehen. Um aber überhaupt das Eintreten einer Trübung zu verhindern, ist eine gründliche Durchlüftung des Mostes vor Beginn der Gärung anzuraten. Zweckmäfsig gibt man auch in die Fässer von den Traubenkämmen befreite Weintrester, um so die Menge der Gerbstoffbestandteile, an denen die Ausbruchweine — untersucht wurde ein Ausbruchwein von Manzano (Cortona), und zwar je 1 Muster von den Jahrgängen 1882—1905 — sehr arm sind, zu vermehren und so eine Ausscheidung des Eisens zu erleichtern. Verwendet man zur Darst. des Weines allein weifse Trauben, so wird man die Gärung am besten im offenen Gefäfs zugleich mit den Weintrestern vornehmen. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 241—50. Scandicci. Chem. Lab. des landwirtsch. Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Quartaroli, *Über die Frage der esterartigen Verbindungen im Wein.* Vf. wendet sich gegen die theoretischen Ausführungen und die Schlüsse von PEANO (S. 542.) Bei einigen vorläufigen Verss. bemerkte Vf. bei mehrtägigem Erhitzen von Wein in geschlossenen Gefäfsen auf 100° stets eine Zunahme der Ester, die beim Erhitzen auf 200° wohl in wenigen Stunden einen Grenzzustand erreichen würde, wenn nicht der Wein selbst bei dieser Temperatur sich zu sehr verändern würde. Die ersterartigen Verbb. spielen ohne Zweifel eine grofse Rolle hinsichtlich der Feinheit eines Weines, doch ist die Frage weit komplizierter. Vor allem würde ein Studium der Verseifungsgeschwindigkeit dieser Ester von Vorteil behufs Aufklärung der ganzen Frage sein. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 251—54.) ROTH-Cöthen.

Mestrezat, *Arsenhaltige Weine.* In Weinen, nach deren Genufs ziemlich schwere Vergiftungen auftraten, wurde Arsen nachgewiesen, das wahrscheinlich durch Unachtsamkeit hineingekommen war, denn in der Gegend, aus welcher der Wein stammte, waren die Weinberge mit Natriumarseniat desinfiziert worden. Der Vf. hält es für wünschenswert, dafs die Verwendung so stark giftiger Stoffe reglementiert werde. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 324—26. 15/9. Montpellier. Lab. d. önol. Station v. HÉRAULT u. hyg. Lab. d. med. Fakultät.) FRANZ.

A. Beythien, *Zur Beurteilung mehlhaltiger Schokolade.* Da fremde Stärke bei der mkr. Unters. von Kakaowaren leicht erkennbar ist, und infolgedessen die wirklich vorhandene Menge derselben oft überschätzt wird, empfiehlt es sich, an selbsthergestellten Mischungen von Mehl und Kakao ein ungefähres Urteil über die vorhandene Stärkemenge zu gewinnen. Besonders sogenannte Creme-Schokoladen werden seit einiger Zeit häufig beanstandet. Bei der Herst. der Füllungen derartiger Schokoladen wird zur Umgrenzung des inneren Zuckerkerns derselbe in eine in Maismehl eingedrückte Vertiefung gegossen; das nach dem Erstarren an der Zuckermasse hängen gebliebene Mehl wird abgebürstet. Da dies jedoch nicht

vollständig möglich ist, gelangen die Teilchen des Mehls später beim Übergiefsen mit Schokoladenmasse in diese und geben irrtümlicherweise leicht zu Beanstandungen Veranlassung, ohne dafs wirklich erheblicher Mehlzusatz stattgefunden hat.

Mehr Beachtung beanspruchen dagegen Schokoladenpastillen oder -plätzchen, in welchen neuerdings in einigen Fabrikaten mehrere Prozente Mehl gefunden wurden. (Pharm. Centr.-H. **47**. 749—51. 13/9. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) DITTRICH.

R. Krzizan, *Beitrag zur Veränderung des Himbeersaftes beim Lagern.* Längere Zeit aufbewahrter Himbeersaft, von den Unterss. mit PLAHL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 205; C. **1906**. I. 1290) herrührend, welcher durch kurzes Erhitzen auf 80° einigermafsen — wenn auch bakteriologisch nicht einwandsfrei — sterilisiert war, zeigte in manchen Fällen kaum eine andere Zus. wie der frische Saft. Einige Säfte waren dagegen stark verändert, der Alkoholgehalt war bei dem einen stark zurückgegangen infolge Entw. eines Schimmelpilzes, ohne dafs Essigsäure daraus entstanden war; bei einem anderen war der A. fast vollständig verschwunden und in Essigsäure übergegangen, gleichzeitig hatte sich die Citronensäure vermindert, und es war daraus ebenfalls Essigsäure entstanden, offenbar infolge von Bakteriengärung, welche auch die Oxydation des A. zu Essigsäure bewirkt zu haben scheint.

Allem Anschein nach ist die Haltbarkeit von Himbeersäften bedingt durch die Menge der vorhandenen Citronensäure; Säfte mit hohem Citronensäuregehalt hielten sich am wenigsten, diejenigen mit niederem wesentlich besser. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 323—28. 15/9. [29/7.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) DITTRICH.

Ferruccio Truffi, *Eine Verfälschung von schwarzem Pfeffer in Körnern.* Die Verfälschungen von Pfeffer datieren weit zurück; schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts sind sie zu verzeichnen. Der vom Vf. untersuchte Pfeffer fiel durch sein hohes Gewicht — 100 Körner wogen 6,62 g — und seine geringe D. — 20 g nahmen 30 ccm ein — auf. Die Analyse ergab im Mittel 10,5% W., 68,55% wirklichen Pfeffer und 31,45% einer Kruste. Diese letztere bestand aus 88,3% organischer Substanz, wovon 82,4% Stärke u. 6,01% Holzsubstanz, u. 11,7% Asche, wovon 7,38% Gips und 4,38% Ocker waren. Die an und für sich echten, aber minderwertigen, wahrscheinlich Singaporepfefferkörner waren also mit einer Schicht bekleidet, die aus einer Mischung von etwa 85—90% Getreidemehl und 10—12% Umbraerde oder Gips und vielleicht etwas Holzstoff besteht. (Boll. Chim. Farm. **45**. 521—28. Juli 1906. [Nov.-Dez. 1906.] Venedig. Chem. Lab. d. höheren Handelsschule.) ROTH-Cöthen.

Agrikulturchemie.

Renato Perotti, *Über die Anwendung von Sulfocyaniden beim Düngen.* Der von ALPHONS DUPONT & Co.-Belgien in den Handel gebrachte Stickstoffdünger „*Sulfocyanür*" enthielt nach der Analyse des Vfs. im Mittel in %: Gesamtstickstoff 5,06, Ammoniakstickstoff 1,66, P_2O_5 0,8, SO_3 2,01, K 2,28, Ca 1,73, Gesamtschwefel 23,89, in W. l. Salze 3,23, Gewichtsverlust: a) bei 100° 19,2 und b) bei Dunkelrotglut 61,65. Entgegen BRUTTINI (Boll. degli Agricoltori ital. **9**. Heft 20 und 21) enthält dieser Dünger etwa 4,5% NH_4CSN, aber kein Rhodankalium. Nach den Düngungsverss. von Vf. erleidet das Sulfocyanür im Boden eine verhältnismäfsig rasche und fast vollständige Umwandlung, ohne dafs dabei Verluste an wertvollen Bestandteilen eintreten. Jedenfalls fordern die bisherigen Erfahrungen zu weiteren Verss. im Grofsen mit dem neuen Dünger auf. (Staz. sperim agrar. ital. **39**. 193 bis 212. 1906. [Juli 1905.] Rom. Pflanzenpatholog. Stat.) ROTH-Cöthen.

Josef Gyárfás, *Fünfjährige Versuchsergebnisse auf dem Rieselfelde der königlich ungarischen Freistadt Arad.* Vf. schildert die örtlichen Verhältnisse des Rieselfeldes, erörtert eingehend die Erfahrungen, die mit den verschiedenen Kulturgewächsen gemacht worden sind, und behandelt anschliefsend die Rentabilität der Anlage. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. **9**. 859—90. Sept. Arad. Vers.-Stat.) MACH.

F. Strohmer, *Die Bildung und Aufspeicherung der Saccharose in der Zuckerrübenwurzel.* Vortragender erörtert neben älteren einschlägigen Arbeiten die von ihm und BRIEM (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **35**. 23; C. **1906**. I. 1455) durchgeführten Unterss. und ihre Ergebnisse u. berichtet im Anschluſs daran über die Schädlichkeit eines vorzeitigen Abblattens der *Zuckerrüben*, durch das nach einem neueren Vers. eine beträchtliche Herabsetzung des Durchschnittsgewichts und des Zuckergehaltes der Wurzel herbeigeführt wurde. Vor einem frühzeitigen u. unsachgemäſsen Abblatten der Rübenpflanzen ist daher dringend zu warnen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 809—15. Sept. Wien. Vortrag, geh. auf dem internation. Kongr. f. angew. Chemie in Rom.) MACH.

Frz. Schmidt, *Über die Giftwirkung von Preſsrückständen der Erdnuſsölfabrikation.* Für die Unzuträglichkeit der *Erdnuſskuchen* bei der Viehfütterung, über die neuerdings vielfach geklagt wird, kommen Sand, Schimmelpilze, Gärungszustände u. pflanzliche Beimengungen in Betracht. Der Sand kann, da nicht direkt giftig, nur als Verunreinigung angesehen werden. Das bloſse Vorhandensein von Schimmelpilzsporen gibt ebenfalls keinen Anlaſs, die Kuchen als schädlich zu bezeichnen. Ebensowenig können aus dem Verhalten der Kuchen im Brutschrank zuverlässige Schlüsse auf ihre Unbrauchbarkeit gezogen werden. Dagegen empfiehlt es sich, falls Ricinusanteile oder solche von Iatropha curcas in den Kuchen beobachtet werden, auch bei kleinen Mengen stets darauf aufmerksam zu machen, wenn auch eine direkte Beanstandung nicht ausgesprochen werden kann. Die Beimengung von *Ricinus* ist bei der Art der Gewinnung und Verarbeitung der Erdnüsse (wie anderer Ölfrüchte) leicht möglich. (Chem.-Ztg. **30**. 882. 12/9. Hamburg. Lab. von Dr. AD. SCHENK.) MACH.

Analytische Chemie.

Edward S. Johnson, *Über die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff und Gesamtschwefel im Handelsbenzol.* Rohes, ungewaschenes *Benzol* oder sogen. „Benzolleichtöl" enthält als sicher identifizierte Schwefelverbb. H_2S, CS_2, Thiophen und dessen Homologe. Nach der ersten Waschung mit konz. H_2SO_4 enthalten die niedriger sd. Fraktionen des Benzols als hauptsächlichste S-haltige Verunreinigungen CS_2 und Thiophen.

Die gebräuchlichste *Methode zur Best. von CS_2* beruht auf der Überführung des CS_2 in sogen. *Cuproxanthogenat.* Da diese Verb. unbeständig ist, ist zu erwarten, daſs befriedigendere Resultate, als bei direkter Wägung oder Titration, erhalten werden, wenn der Nd. verascht und als CuO gewogen wird. Die Zus. des Cuproxanthogenates ist jedoch zweifelhaft. Würde sie der Formel $[CS(OC_2H_5)S]_2Cu_2$ entsprechen, so müſste sich das gebildete CuO zu dem an der B. des Xanthogenats beteiligten CS_2 wie 1 : 0,931 verhalten. Verss. von MACAGNO haben jedoch ergeben, daſs das Verhältnis 1 : 1,931 ist, also nahezu dem Verhältnis $2CS_2$: CuO entspricht. Da demnach das bei Einw. von $CuSO_4$ auf Kaliumxanthogenat entstehende Prod. kein Cuproxanthogenat sein kann, u. seine Zus. stark von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein scheint, hat Vf. das Verhältnis CuO : CuS_2 auf folgende Weise

neu bestimmt: 75 ccm reines Bzl. wurden in einer mit Glasstopfen versehenen 250 ccm-Flasche für je 0,1 g CS_2 mit ca. 1 ccm gesättigter alkoh. KOH und dann mit einer gewogenen Menge CS_2 (0,06—0,14 g) versetzt u. das Gemisch 15—20 Min. lang geschüttelt. Das gebildete Kaliumxanthogenat wurde durch Schütteln mit W. im Schütteltrichter in Lsg. gebracht und das gut ausgewaschene Bzl. nochmals mit $^3/_4$ der ursprünglichen Menge KOH extrahiert. Extrakte und Waschwässer wurden auf 500 ccm verd., ein aliquoter Teil mit stark verd. Essigsäure sehr schwach angesäuert und mit $CuSO_4$-Lsg. in nicht zu grofsem Überschufs versetzt. Nachdem 1—$1^1/_2$ Stdn. unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen worden war, wurde der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und im Porzellantiegel getrocknet u. verascht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus dem Filtrat noch eine geringe Menge Nd. aus, die bei technischen Analysen vernachlässigt werden kann, im vorliegenden Falle aber mit der Hauptmenge des Nd. vereinigt wurde. Bei 10 Beststs. schwankte das Verhältnis CuO : CS_2 zwischen 1 : 1,593 und 1 : 1,825. Es beträgt im Durchschnitt 90% des von Macagno ermittelten Verhältnisses. Als Mittel für die Best. des CS_2 im Bzl. ist das Verhältnis 1 : 1,750 anzunehmen.

Für die *Best. des Gesamtschwefels in Benzolen* ist die Cariussche Methode nicht anwendbar. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, den KW-stoff zu vergasen, das Gasgemisch in einer O_2-Atmosphäre zu verbrennen, die Verbrennungsprodd. in einem geigneten Medium zu absorbieren und nach gebräuchlichen Methoden zu bestimmen. Vf. beschreibt einen App., der die Ausführung dieser Methode ermöglicht. Näheres über denselben ist dem Original u. den in diesem enthaltenen Abbildungen zu entnehmen. Der App. ist auch für die Best. von S in anderen Gasgemischen geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1209—20. Sept. Syracuse, N.-Y. Lab. of the Semet-Solvay Co.) Alexander.

H. Pellet, *Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der Anwendung der citromechanischen Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten und in Thomasschlacken.* Zur Arbeit von Guerry u. Toussaint (S. 1085) bemerkt der Vf., dafs von je her bei der citromechanischen Methode die Störung durch Kieselsäure beobachtet wurde. Er selbst hat vorgeschlagen, das gewogene Phosphat in einer Platinschale mit HCl zu befeuchten und auf einem Sandbad wieder zur Trockene zu bringen; dann mit warmer HCl aufzunehmen und wieder zu fällen. Am besten ist es aber, mit Molybdänsäure zu arbeiten, da man das phosphormolybdänsaure Ammonium nach Angaben des Vfs. wägen kann, und dann die Abscheidung der Kieselsäure vermeidet. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 331—32. 15/9.) Franz.

E. Voisenet, *Über eine neue Methode zum Nachweis des Methylalkohols.* Das neue Verf. gründet sich auf die kürzlich (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1198; C. **1906**. I. 90) vom Vf. aufgefundene Rk. des Formaldehyds mit nitrithaltiger HCl in Ggw. von Eiweifs. Wird ein Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol der Oxydation durch CrO_3 unterworfen, so liefert der Äthylalkohol neben Essigsäure und Essigester als Hauptprod. Acetaldehyd u. Äthylal, der Methylalkohol dagegen als Hauptprod. Methylal, bezw. Methylendiäthylat u. CO_2, aber keinen freien Formaldehyd. Von diesen Oxydationsprodd. destilliert der Acetaldehyd zuerst über, darauf folgen die Acetale des Acet- u. Formaldehyds, den Schlufs bildet das Äthylal. Die nitrithaltige HCl reagiert in Ggw. von Eiweifs mit Acetaldehyd oder Äthylal unter Gelbfärbung, mit Methylal oder Methylendiäthylat mit der charakteristischen Violettfärbung des Formaldehyds.

Nachweis des Methylalkohols im Äthylalkohol: Man verd. ein 10 ccm absol. A. entsprechendes Volumen des zu untersuchenden A. mit dest. W. auf 50 ccm, setzt 5 g pulverisiertes $K_2Cr_2O_7$ und 30 ccm 20%ig. (Gewichts-%) H_2SO_4 hinzu, schüttelt

bis zur Auflösung des Dichromats, läfst die Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stde. stehen und destilliert. Zur Dest. benutzt man einen Kolben von 125 ccm Fassungsvermögen mit kurzem Hals und einem 30 cm langen, 4 mm weiten Abzugsrohr, das über einem graduierten 50 ccm-Cylinder endigt und in der Länge von 20 cm von einem Kühlrohr umgeben ist. Die Dest. wird derart geleitet, dafs 30 ccm im Laufe einer Stunde übergehen. Diese ersten 30 ccm enthalten den gesamten Acetaldehyd u. werden verworfen. Die nun folgende Fraktion von 20 ccm, in der sich das Methylal befinden mufs, wird wie folgt geprüft. In einem Reagensrohr versetzt man 4 ccm des Destillates (zweite Fraktion) mit 1 ccm 10%ig. Eiweifslsg., bereitet aus einem frischen Hühnereiweifs und $^1/_5$ seines Volumens an dest. W., u. 15 ccm starker Nitritsäure (l. c.) schüttelt, bis das Eiweifs in Lsg. gegangen ist, und bringt das Rohr in ein 50° w. Wasserbad. Bei Ggw. von Methylal, d. h. bei Anwesenheit von Holzgeist in dem fraglichen A. entsteht eine violette Färbung, die bei einem Gehalt von 2% Holzgeist am intensivsten ist. Die Anstellung eines blinden Vers. sollte nicht unterlassen werden. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt $^1/_{20000}$.

Die oben angegebenen Verhältnisse gelten für einen Holzgeistgehalt von 0,1—10%. Bei einem höheren Gehalt von Methylalkohol ist das 10 ccm absol. A. entsprechende Alkoholvolumen auf 100 ccm zu verdünnen, die Fl. in einem 200 ccm-Kolben mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 60 ccm 20%ig. H_2SO_4 zu versetzen und eine erste Fraktion von 50 ccm Destillat zu verwerfen. Bei einem Gehalt von weniger als 0,1% Methylalkohol verd. man das betreffende Alkoholvolumen auf 25 ccm, versetzt die Fl. in einem 75 ccm-Kolben mit 2 g $K_2Cr_2O_7$ u. 12 ccm 20%ig. H_2SO_4, verwirft die ersten in $^1/_2$ Stunde überzudestillierenden 15 ccm und stellt mit der zweiten Fraktion von 10 ccm die Rk. an. Bewegt sich der Holzgeistgehalt des A. zwischen $^1/_{10000}$ und $^1/_{20000}$, so empfiehlt es sich, eine 5%ige Eiweifslsg und die schwache Nitritsäure zu verwenden.

Handelt es sich um eine quantitative, kolorimetrische Best. des Methylalkohols durch Vergleich der erhaltenen Färbung mit Typlsgg., so mufs man das Maximum der Intensität, welches einem Gehalt von 2% Methylalkohol entspricht, vermeiden, weil bei steigendem Holzgeistgehalt die Intensität der Färbung zunächst die gleiche bleibt, um weiterhin sogar abzunehmen. — Die Aldehyde mit Phenolcharakter geben eine analoge violette Färbung, die aber im Gegensatz zu derjenigen des Formaldehyds gegen Reduktionsmittel recht beständig ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 748—60. 5/9.) DÜSTERBEHN.

Heywood Scudder und **Robert B. Riggs**, *Der Nachweis von Methylalkohol.* LEACH und LYTHGOE (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 965; C. **1905**. II. 926) empfehlen für den *Nachweis von Methylalkohol* Oxydation der Lsg. mit einer erhitzten Kupferspirale und Nachweis des gebildeten Formaldehyds mit Milch und $FeCl_3$ enthaltender HCl. Nach Verss. der Vff. ist die Probe so empfindlich, dafs 10%ige Lsgg. von Äthylalkohol, Essigsäure und Aceton, bei deren Oxydation mit einer Kupferspirale gleichfalls geringe Mengen Formaldehyd entstehen, eine von der des Methylalkohols nicht zu unterscheidende Violettfärbung geben. Die Probe kann deshalb für den Nachweis von Methylalkohol in Gemischen nicht allgemein Anwendung finden. Vff. haben die SANGLÉ-FERRIÈRE-CUMIASSEsche Probe so modifiziert, dafs sie leicht ausgeführt werden kann. Diese modifizierte Probe zeigt 2 bis 3% Methylalkohol in Äthylalkohol an. 10 ccm der wss. Lsg. werden mit 0,5 ccm konz. H_2SO_4 und 5 ccm gesättigter $KMnO_4$-Lsg. versetzt, wobei die Temperatur auf 20—25° erhalten werden mufs. Nach 2 Minuten wird mit SO_2-Lsg. entfärbt (Überschufs schadet nicht) und die Lsg. gekocht, bis sie nicht mehr nach SO_2 oder Acetaldehyd riecht. Dann wird der gebildete Formaldehyd durch die Resorcin-

probe nachgewiesen. Ist genügend Formaldehyd zugegen, so scheiden sich die charakteristischen Flocken aus, bei Ggw. geringer Mengen zeigt sich nur ein rosafarbiger Ring. Häufig scheiden sich noch Flocken aus, wenn nach 1—2-stdg. Stehen die obere Schicht gerade zum Sieden erhitzt wird. Der zuerst gebildete Ring zeigt die Ggw. von Methylalkohol meist mit genügender Sicherheit an, in zweifelhaften Fällen kann ein Gegenvers. mit Äthylalkohol gemacht werden. Bei Flockenbildung ist ein Gegenvers. unnötig. Wird bei der Resorcinprobe, an Stelle von H_2SO_4, konz. HCl verwendet, so bietet dies den Vorteil, dafs die Gefahr einer Dunkelfärbung der Lsg. durch eintretende Verkohlung ausgeschlossen ist, doch ist dann die Empfindlichkeit der Probe geringer und Flockenbildung kann nur herbeigeführt werden, wenn mehr als 5% Methylalkohol im Äthylalkohol enthalten sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1202—4. Sept. Hartford. Trinity Coll.) ALEXANDER.

Utz, *Beitrag zur Prüfung von Kresolseifenlösung.* Die refraktometrische Unters. der Kresolseifenlsg. kann vielleicht als Vorprobe empfohlen werden: gefundene Werte von 1,4910 und darunter würden eine Best. des Kresolgehaltes erforderlich machen. Die angeführte Zahl ist der Minimalwert einer Reihe von vorschriftsmäfsig hergestellten Präparaten und liegt natürlich zwischen den Werten der Bestandteile: Refraktion des Rohkresols 1,5414—1,5444; der Schmierseife (Sapo kalinus) 1,4348, in der gleichen Menge W. gel. 1,3868. Ein zu hoher Seifengehalt oder Zusatz von W. setzen also den Brechungsindex herab. Das Eintauchrefraktometer ist zu diesen Unterss. nicht zu gebrauchen. — Das Rohkresol ist bekanntlich ein Gemisch der drei *Kresole*, deren Refraktion ebenfalls bestimmt wurde: *o*-1,5492, *m*-1,5402, *p*-1,5415 (15°); echtes Lysol 1,5068. (Apoth.-Ztg. **21**. 763. 5/9. Würzburg. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Unters.-Station.) FRANZ.

M. Tswett, *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls.* Vf. beschreibt ausführlich eine Form der Adsorptionsanalyse (vgl. S. 892), die von ihm als chromatographische Methode bezeichnet wird. Die Methode beruht darauf, dafs viele Farbstoffe, die in PAe., Bzl., Xylol, CCl_4, CS_2 l. sind, aus den entsprechenden Lsgg. durch pulverförmige Körper physikalisch niedergeschlagen u. an der Oberfläche der festen Partikelchen adsorbiert werden. Aus ihren Adsorptionsverbb. lassen sich dann diese Stoffe durch A., Ä., Aceton, Chlf. befreien. Es gibt ferner eine Adsorptionsreihe, nach welcher sich die Körper in der Adsorptionsverb. substituieren lassen. Wird also eine gemischte Lsg. (z. B. eine Chlorophylllsg. in CS_2) durch eine Säule eines Adsorbators, am besten gefälltes $CaCO_3$, filtriert, so werden die Farbstoffe adsorptionsweise niedergeschlagen, verjagen sich aber gegenseitig und ordnen sich der Adsorptionsreihe gemäfs in der Richtung des Stromes. Stoffe, die keine undissociierbaren Adsorptionsverbb. mit dem Adsorptionsmittel eingehen, wandern durch die Säule ab. Ist eine Zone nicht absolut rein, so wird man durch Extraktion einer Zone u. erneute Adsorption den gewünschten Reinigungsgrad erreichen. Bezüglich der Technik der Methode, wie ihre Anwendung auf die Chlorophyllanalyse mufs auf das Original verwiesen werden. Zum Schlufs betont Vf., dafs die „Kapillaranalyse" der alkoh. Lsgg. nicht auf Adsorption beruht u. die Bezeichnung Adsorptionsanalyse für die vom Vf. ausgearbeitete Methode zu reservieren ist. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 384—93. 12/9. [21/7.].) RONA.

Eduard Pflüger, *Eine neue Methode zur Glykogenanalyse.* 100 g Organ werden mit 100 ccm Lauge von 60% KOH Merk I mindestens 3 Stdn. im sd. Wasserbade in einem böhmischen Kolben erwärmt; nach Abkühlung füllt man mit W. zu 400 ccm auf und fällt mit 800 ccm A. von 96% Tr. Es ist zweckmäfsig, den Nd.

über Nacht sich absetzen zu lassen. Nachdem die Fl. durch Dekantieren vom Sediment möglichst entfernt ist, gießt man ein großes Volumen A. von 66% Tr (der in 1 l ca. 1 ccm gesättigte NaCl-Lsg. enthält) in das Becherglas auf das rohe Glykogen, rührt heftig und lange und läßt wieder absitzen; man dekantiert ein 2. Mal u. wiederholt das Auswaschen des Glykogens mit 66%ig. A. noch zweimal. Man wäscht dann zweimal mit A. von 96% Tr, einmal mit absol. A., dreimal mit absol. Ä., dreimal mit absol. A. — Nun löst man das Glykogen, zusammen mit dem Teil, der beim Dekantieren in dem Filter geblieben ist, in sd. W. — Die wss. Glykogenlsg. wird zunächst in einem Maßkolben bis zur Marke aufgefüllt, dann durch ein trockenes Filter filtriert und der Glykogengehalt durch Polarisation im LANDOLT-LIPPICHschen App. bestimmt. Auf die Invertierung u. Best. des Zuckers kann bei sorgfältiger Durchführung der vorherbeschriebenen Methode verzichtet werden, doch ist zu beachten, daß der Wert für das Glykogen am sichersten und genauesten auf diesem Wege zu erhalten ist. Die notwendige Verdünnung der konz. Glykogenlsg. soll schon vor der Invertierung vorgenommen werden. Auf je 100 ccm Glykogenlsg. nimmt man 5 ccm HCl (D. 1,19) und erhitzt am Wasserbad 3 Stdn. Nach Abkühlung wird die Fl. mit 60% KOH bis zu schwach alkal. Rk. versetzt. Die Titration geschieht nach FEHLING-SOXHLET. — Vorverss. haben gezeigt, daß der nach dem Verf. durch Invertierung aus dem Glykogen gewonnene Zucker nur dem Glykogen und keiner anderen Substanz seinen Ursprung verdankt, wie auch, daß der erhaltene Zucker nur Dextrose ist, dem keine andere reduzierende Substanz beigemengt ist. Bezüglich näherer Einzelheiten in der Ausführung der Methode muß auf das Original verwiesen werden. (PFLÜGERs Arch. 114. 231—47. 6/9. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

A. L. Winton und **J. Lehn Kreider**, *Eine Methode zur Bestimmung der Bleizahl in Ahornsirup und Ahornzucker.* Ahornprodd. geben mit basischem Bleiacetat einen dicken Nd., der nicht nur ein Mittel zur Klärung der Lsg. für die Polarisation, sondern auch ein Mittel zum Nachweis der Beimengung von raffiniertem Rohrzucker bildet. Quantitative Methoden, die auf der Messung des Volumens des mittels einer Centrifuge ausgeschiedenen Nd. beruhen, sind von JONES (Vt. Agric. Experiment. Stat. Reports **17**. 454) und von HORTVET (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1532; C. **1905**. I. 185) angegeben worden. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate können aber nicht als feststehende Konstanten angesehen werden. Vff. geben die folgende, auf einer indirekten Best. des Bleigehaltes beruhende Methode an:

25 g des Materials (oder 26,048 g, falls in derselben Portion der Zuckergehalt polarimetrisch bestimmt werden soll) werden in einer 100 ccm-Flasche mit 25 ccm eingestellter Bleisubacetatlsg. versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach dem Umschütteln wird mindestens eine Stunde lang stehen gelassen und filtriert. 10 ccm des klaren Filtrats werden auf 50 ccm verd., Schwefelsäure in geringem Überschuß und 100 ccm 95%ig. A. zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht wird durch einen GOOCHschen Tiegel filtriert, mit 95%ig. A. gewaschen, 3 Minuten lang auf geringe Rotglut erhitzt und gewogen. Beim Erhitzen des Tiegels darf der reduzierende Konus der Flamme den Tiegel nicht berühren. Aus dem ermittelten Gewicht wird der Pb-Gehalt des Nd. (Faktor 0,6829) berechnet und dieser von der in 2,5 ccm der eingestellten Bleilsg. enthaltenen Menge abgezogen. Der verbleibende Rest gibt, mit 2,5 dividiert, die *Bleizahl* des Prod. Zur Darst. der *normalen Bleisubacetatlsg.* werden 430 g Bleiacetat und 130 g Bleiglätte ½ Stunde lang mit 1000 ccm W. gekocht. Nach dem Abkühlen und Absetzen wird die überstehende Fl. bis zur D. 1,25 verd. Eine gemessene Menge dieser Lsg. wird mit dem vierfachen Volumen W. verd. und, falls sie nicht vollkommen klar ist, filtriert. In 25 ccm dieser Lsg. wird nach der beschriebenen Sulfatmethode der Pb-Gehalt bestimmt. Beim Stehen

setzt die Lsg. einen geringen Nd. ab, ohne dafs ihre Stärke nach 6 Wochen merkbar beeinträchtigt ist. Die ermittelten Bleizahlen schwankten bei 8 authentischen Proben Ahornsirup zwischen 1,19 und 1,77, bei 7 authentischen Proben Ahornzucker zwischen 1,83 und 2,48. Bei der Unters. von 38 dem Handel entnommenen Proben Ahornsirup erwiesen sich nur 3 als echt. Die Beistst. erstreckten sich nicht nur auf die Bleizahl, sondern zum Vergleich wurden auch die Gesamttrockensubstanz, Rohrzucker (nach CLERGETs Formel), die Horvetzahl (Volumen des Bleiniederschlags) und die Gesamtasche bestimmt. Bei den als rein bezeichneten Proben betrug die Bleizahl 1,61—2,03, bei den verfälschten dagegen 0,02—0,92. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1204—9. September. New-Haven. Conn. Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

P. **Hasse**, *Über die Berechnung des Stärkesirups in Fruchtsäften und Marmeladen.* Aus der Tabelle, die JUCKENACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 10; C. **1904**. II. 734) für die Berechnung des Resultates der polarimetrischen Unters. von Fruchtsäften aufgestellt hat, ermittelt der Vf. die einfache Formel: 0,17 E + 3,9 p für den %-Gehalt an Stärkesirup, wenn E = %-Gehalt an Extrakt u. p = Polarisation, deren Vorzeichen zu beachten ist, gesetzt wird. Diese Formel weicht nun nur sehr wenig von der nach der Tabelle von MATTHES u. MÜLLER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 75; C. **1906**. I. 786) berechneten: 0,167 E + 4,18 p ab, so dafs man beide auf einen Mittelwert abrunden kann: $^1/_6$ E + 4 p. Für Sirupe normaler Konsistenz vereinfacht sich die Formel noch weiter, da E = 60 gesetzt werden kann, so dafs 10 + 4 p erhalten wird. Die hierdurch entstehenden Fehler verschwinden, wie rechnerisch nachgewiesen wird, gegen die Fehlerquelle, die dem Verf. dadurch anhaftet, dafs die Sirupe sich beträchtlich in ihrem Drehungsvermögen voneinander unterscheiden, in den Tabellen also nur „mittlere" Drehungen enthalten sind. Soll die Formel für Marmeladen angewendet werden, so mufs der Nichtzuckergehalt vom Extrakt abgezogen werden; für Pflaumenmus, der keine eigene Drehung besitzt, berechnet sich: $4^1/_2$ p. (Pharm. Zeitung **51**. 815—16. 15/9.) FRANZ.

E. Seligmann, *Über den Nachweis stattgehabter Erhitzung der Milch.* Für den Nachweis vorangegangener Erhitzung der Milch werden verschiedene Methoden benutzt, welche auf dem Verluste gewisser enzymatischer Rkk. der Milch beruhen. Nach den Unterss. des Vfs. liegen die Vernichtungstemperaturen für die einzelnen Rkk. bei verschiedenen Graden. Für die Guajakreaktion (Oxydasereaktion) liegt sie zwischen 72—75°, während Milch 4 Stunden auf 70° erhitzt werden konnte, ohne die Fähigkeit zu verlieren, mit Guajaktinktur zu reagieren. — Kann Laktalbumin in Milch noch nachgewiesen werden (durch Kochen des Filtrates vom Kaseïn), so war die Milch nicht über 85° erhitzt worden, da Albumin bei 80—85° koaguliert wird; bei längerer Erhitzung (3 Stunden und mehr) genügen bereits Temperaturen von 75—79°, um alles Albumin zu koagulieren. — Die Fähigkeit der rohen Milch, Wasserstoffsuperoxyd in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen (Katalasereaktion), rührt von Milchbakterien her, wird aber bei 60—70° besonders bei längerem Erhitzen vernichtet; dieselbe kann jedoch wiederhergestellt werden durch Zugabe katalysierender Bakterien, eventuell auch, wenn die Milch bakteriellen Verunreinigungen ausgesetzt war. Daher kann, wenn die anderen Proben stattgehabte Erhitzung der Milch nachweisen, die Prüfung der katalytischen Kraft zum Nachweis nachträglicher Verunreinigungen dienen. — Die SCHARDINGERschen Proben (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 1113; C. **1903**. I. 96), welche sich auf reduzierende Eigenschaften der Kuhmilch stützen, sind ebenfalls bakteriellen Ursprungs, wie Vf. nachweist; auch ihre Bedeutung ist für die Prüfung auf Erhitzung gering. Jedoch beweisen sie ebenfalls, dafs eine Milch, welche beträchtlich reduziert, trotzdem sie erhitzt gewesen ist, entweder nicht mehr frisch,

sondern bakterienreich oder nachträglich verunreinigt ist. Bei Anwendung der verschiedenen eben beschriebenen Methoden nebeneinander läfst sich der Temperaturgrad der Erhitzung erfahren, sowie auch ein Urteil abgeben über den hygienischen Wert der betreffenden Milchprobe, über ihre Frische, über die Zweckmäfsigkeit der seitherigen Aufbewahrung und über eine eventuelle Verunreinigung. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1540—46. 7/9. K. Inst. für Infektionskrankheiten.) DITTRICH.

J. Delaite und **J. Legrand**, *Untersuchungen über die Bestimmung der löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren.* (2. Mitteilung.) Bei der Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl der *Butter* zeigt sich, wenn mit alkoh. KOH verseift wird, eine Abhängigkeit des gefundenen Wertes von der Gestalt des Gefäfses und der Dauer des Erhitzens. Im ersteren Fall dürfte wohl die schnellere Verdampfung des A. in einer offenen Schale als in einem Kolben die Ursache von Differenzen sein: die Vff. empfehlen den Gebrauch einer Porzellanschale, da sie mit dieser gut übereinstimmende Zahlen erhielten. Ein längeres Erhitzen bewirkt eine langsam fortschreitende Depolymerisation der entstehenden Fettsäuren und damit einen gröfseren Alkaliverbrauch, was damit bewiesen wird, dafs beim Stehen in der Kälte wieder eine Abnahme zu beobachten ist. Um also vergleichbare Zahlen zu erhalten, mufs man die Verseifung unter stets gleichen Bedingungen vornehmen. Die Vff. schlagen folgenden Arbeitsgang vor: 5 g Butter werden in eine flache Porzellanschale von 12 cm Durchmesser gebracht und mit 20 ccm 10%ig. alkoh. KOH schnell vermischt. Man setzt die Schale auf ein bereits kochendes Wasserbad, wo man sie unter zeitweiligem Umrühren $^1/_2$ Stunde stehen läfst, gemessen vom Beginn des Siedens des A. Dieses Verf. ist der Verseifung mit Glycerin und konz. NaOH vorzuziehen, bei welcher man auch bei peinlichster Sorgfalt keine übereinstimmenden Werte erhalten kann. Auch hier liegt eine Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens vor, und zwar im entgegengesetzten Sinne. Gleichzeitig nimmt die Menge der in W. unl. flüchtigen SS. zu, so dafs man sehr leicht zu dem irrtümlichen Schlufs kommen kann, eine untersuchte Butter sei mit Kokosnufsbutter verfälscht. (Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**. 230—35. Juli.) FRANZ.

R. T. Thomson und **H. Dunlop**, *Über die Prüfung von Olivenöl, Leinöl und anderen Ölen.* Die Vff. empfehlen die *Best. der Jodzahl* von Ölen nach der Methode von WIJS anstatt der nach HÜBL, da letztere unzuverlässig ist. Um nun die Einführung in die Praxis zu erleichtern, haben sie bei einer Reihe von sicherlich echten Ölen die Jodzahl nach WIJS bestimmt und die gefundenen Werte mit anderen Konstanten der Öle in Tabellen zusammengestellt. Über das Olivenöl ist zu bemerken, dafs die Jodzahl innerhalb recht weiter Grenzen schwanken kann, was aber nicht allein durch verschiedenen Gehalt an freier S. zu erklären ist; bei der Beurteilung eines Olivenöles müssen also besonders andere Konstanten berücksichtigt werden. Ferner unterscheidet sich das Olivenöl beispielsweise von Leinöl und Lebertranen durch den Mangel eines Zusammenhanges zwischen Jodzahl und Refraktion. Leinöle und Lebertrane ihrerseits haben so nahe bei einander liegende Jodzahlen und Refraktionen, dafs man sie nur mit Hilfe ihrer verschiedenen D.D. voneinander unterscheiden kann. Diese Sätze sind ebenfalls aus Tabellen von Versuchsresultaten abgeleitet, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden mufs. (The Analyst **31**. 281—84. Septbr. [14/6.*].) FRANZ.

Frabot, *Mittels Fluoriden konserviertes Eigelb.* In einigen Proben von Eigelbkonserven wurden kleine Mengen Fluor gefunden, das hinzugegeben sein mufste, da frische Eier kein Fluor enthalten. Um zu verhüten, dafs sich das Fluor in Form von Ammoniumfluorid oder HF verflüchtigt und sich so dem Nachweis entzieht

muſs dem Material vor der Veraschung Soda zugesetzt werden. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 330. 15/9.) FRANZ.

Saunier, *Bestimmung der flüchtigen Säuren in Weinen.* Die Ausführungen des Vf. richten sich gegen einige Punkte der Arbeit von HUBERT (S. 816). Zur Geschichte des dort beschriebenen App. wird bemerkt, daſs derselbe groſse Ähnlichkeit mit dem von POZZI-ESCOT (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 209; C. **1904**. II. 489) und besonders mit dem vom Vf. angegebenen besitzt; im Prinzip lassen sich alle 3 App. auf den von CAZENAVE zurückführen. Ferner wird festgestellt, daſs DUCLAUX bereits ermittelt hatte, daſs bei der Dest. der wss. Lsgg. der flüchtigen Fettsäuren wesentliche Mengen S. zurückbleiben, selbst wenn $^{10}/_{11}$ des Volumens abdestilliert werden. Schlieſslich wird der Vorschlag, die flüchtigen SS. als Differenz aus der Gesamtsäure und den nichtflüchtigen SS, zu bestimmen, als wenig zweckmäſsig bezeichnet, da gerade die beiden dann auszuführenden Bestst. wegen der oft schwierigen Erkennung des Endes der Titration mit groſsen Fehlern behaftet sein können; andererseits können auch die Einwendungen gegen die direkte Best. der flüchtigen SS. nicht als stichhaltig angesehen werden, da doch in beiden Fällen dieselbe Dest. ausgeführt werden muſs. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 326—29. 15/9.) FRANZ.

C. J. Reichardt, *Vorprüfung des Harnes.* Die nachstehend beschriebene Vorprüfung soll einige Fingerzeige bezüglich der Beschaffenheit des sauren Harnes geben. Nachdem man sich durch die bekannte Kochprobe unter Zusatz von 5 bis 10 Tropfen HNO_3 von der An- oder Abwesenheit von Eiweiſs überzeugt hat, gibt man in ein Reagensglas je 3 ccm reiner, salpetersäurefreier H_2SO_4 und frisch bereiteter, 10%ig. Ferrosulfatlsg., mischt beide Fll., läſst vorsichtig ein gleiches Volumen des zu prüfenden Harnes hinzufliefsen und beobachtet, ob Ringbildung eintritt, und welche Färbung die Ringe etwa zeigen, bezw. ob sich stark getrübte, dunkle Ringe bilden. Im letzteren Falle ist der Harn bereits in Zers. begriffen und eine Fortsetzung der Prüfung zwecklos. Auch andere pathologische Stoffe müssen sich wie bei der Kochprobe hier schon zu erkennen geben. So fand Vf. derartige Trübungen u. braunrote, kirschrote, sowie tintenartige Ringbildungen in Harnen, welche neben Albumin noch Albumosen, Peptone, Gallenfarbstoffe etc. enthielten. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zeitung **51**. 818—19. 15/9.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Analyse zuckerarmen Harns.* Obwohl das von BLAISE (S. 915) beschriebene Verf. sich durch leichte Handhabung auszeichnet, glaubt der Vf. das von ihm angegebene jenem wegen der groſsen Zuverlässigkeit der Resultate vorziehen zu müssen. Der Vf. läſst die Reduktion der FEHLINGschen Lsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbade verlaufen; das Kupferoxydul wird abfiltriert, ausgewaschen u. geglüht, das gewogene Kupferoxyd auf Zucker umgerechnet. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 330—31. 15/9.) FRANZ.

C. Reichard, *Reaktionen der Borsäure mit Opiumalkaloiden.* Mischt man gleiche Gewichtsteile von Borsäure und *Narceïn* miteinander, befeuchtet die Mischung mit etwas W., läſst letzteres wieder freiwillig verdunsten und erwärmt die M. langsam und vorsichtig, so beobachtet man bereits vor dem völligen Verschwinden des Kristallwassers das Auftreten einer gelben, auch nach dem Wiedererkalten der M. beständigen Färbung. Bei länger fortgesetztem Erhitzen — am besten unter Zusatz von etwas HCl — geht diese gelbe Farbe in ein ebenfalls beständiges Rothraun über. Wie das Narceïn verhält sich auch das *Papaverin*, während das *Narkotin*, welches bei gelinder Wärme ebenfalls die erwähnte Gelbfärbung zeigt, bei stärkerem Erhitzen eine graue bis grauschwarze Farbe annimmt. — *Thebain* gibt mit der Bor-

säure bei einer weit höheren Anfangstemperatur eine mehr grünliche Färbung, die bei fortgesetztem Erhitzen graue bis schwärzliche Töne annimmt. — *Kodeïn* liefert zunächst auch eine grünliche Färbung, die aber bei weiterem Erhitzen in eine braune Mischfarbe übergeht. — *Morphin* endlich kommt in seinem Verhalten gegen Borsäure dem Kodeïn sehr nahe. (Pharm. Zeitung **51**. 817—18. 15/9.) DÜSTERBEHN.

Boudet, *Bestimmung des Tannins in den Gerbstoffen.* Das Verf. besteht darin, bestimmte Mengen von Gerbstoff- u. Jodlsg. 2 Stdn. aufeinander einwirken zu lassen und sodann den Jodüberschufs mit Thiosulfat zurück zu messen. 1 g Jod verbindet sich mit 1,137 g reinem Tannin. Verwendet wird eine Lsg. von 4 g Jod u. 8 g KJ auf 1000 ccm, sowie eine solche von 7,81 g Natriumhyposulfit zu 1000 ccm. 4,54 g Tannin werden mit W. zu 1000 ccm Lsg., bezw. 4,54 g Gerbstoff mit W. zu 1000 ccm Auszug erschöpft, 10 ccm der Lsg. gebracht, bezw. des Auszuges mit 10 ccm Jodlsg. 2 Stdn. in Berührung gelassen u. darauf unter Zusatz von etwas Stärkelsg. mit Thiosulfat zurücktitriert; 0,1 ccm verbrauchter Jodlsg. entspricht 1% Tannin. — Die *Best. der Gallussäure* erfolgt auf die gleiche Weise. 1 g Jod verbindet sich mit 0,467 g Gallussäure; man löst 1,87 g dieser S. zu 1000 ccm und läfst 10 ccm dieser Lsg. auf 10 ccm Jodlsg. einwirken. — Zur *Best. von Tannin neben Gallussäure* laugt man 4,54 g des Gerbstoffes mit W. zu 1000 ccm aus, ermittelt in 10 ccm des Auszuges die Anzahl ccm Jodlsg., welche von dem Gesamtgerbstoff gebunden werden (*A*), fällt in weiteren 10 ccm des Auszuges das Tannin durch 12-stdge. Einw. von 1 g Hautpulver aus, bestimmt im Filtrat die Anzahl ccm Jodlsg., welche von der in Lsg. befindlichen Gallussäure verbraucht werden (*B*). Die Differenz von *A* u. *B* gibt den Tanningehalt an, während der Wert *B* mit 0,41 multipliziert werden mufs, um den Gehalt an Gallussäure zu liefern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 760—62. 5/9.) DÜSTERBEHN.

Ch. Fribourg, *Studie über ein schnelles und praktisches Mittel zur Beurteilung von Schmierölen.* Eine die theoretischen und praktischen Einzelheiten zusammenfassende Darst. der für die Beurteilung eines mineralischen Schmieröls in Betracht kommenden Bestst. Vf. berücksichtigt die äufsere Beschaffenheit, die D., die Viskosität, zu deren Best. ein einfaches, aber vergleichbare Zahlen lieferndes *Viskosimeter* verwendet wird, den Gewichtsverlust bei 100°, die Asche, den Entflammungs- und Entzündungspunkt, die Erwärmung durch H_2SO_4 und HNO_3, die Rk. beim Schütteln mit W. und die Verseifbarkeit. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 114—31. Juli-August.) MACH.

Oswald Silberrad, Henry Ablett Phillips u. **Henry John Merriman**, *Die direkte Bestimmung von Nitroglycerin in Cordit etc.* (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 628 bis 630. 16/8. [18/6.*] — C. **1906**. II. 1023.) BLOCH.

Technische Chemie.

M. Feigensohn, *Die Schwefelsäurefabrikation der Gegenwart.* Beschreibung der Technik des Kontaktprozesses (Röstgase, Kontaktapp., Absorption), des Kammerprozesses (Verlauf desselben, Ventilation, Kammern und Zwischentürme), der Darst. von arsenfreier Kammersäure (besonders die Reinigung mit H_2S), von konz. H_2SO_4 u. von Akkumulatorensäure u. einiger im Betrieb gemachten Erfahrungen. — Entgegen RASCHIG (Z. f. angew. Ch. **18**. 1281; C. **1905**. II. 932) ist beim *Intensivbetrieb* die Wirkung der grofsen Nitrosezirkulation im *Kammersystem*, die gröfsere Säureproduktion pro 1 cbm Kammerraum, nicht der Temperatursteigerung zuzuschreiben, sondern notwendig, um dem etwa 12-mal rascheren Durchstreichen der Reaktions-

gase als im gewöhnlichen Betriebe Stand zu halten, u. nicht zu gestatten, dafs die Gase unkatalysiert das System verlassen. Die *Stellung des Ventilators* vorn ist nach den Resultaten des Vfs. mit gröfserem HNO_3-Verlust als die weiter hinten verbunden, u. die Mehrerzeugung an H_2SO_4 auf cbm Kammerraum steht nicht im Verhältnis zum Mehr an HNO_3-Verlust. Die günstigste Stellung ist die zwischen zwei Gay-Lussac-Türmen (beim Vorhandensein von dreien zwischen dem zweiten u. dritten, bei Verwendung von Endreaktionsplattentürmen von LUNGE vor diesen); bei leichtem Betrieb ist dann der Verlust auf 100 kg erzeugte Kammersäure 0,4 bis 0,6% HNO_3 von 36° Bé. für Pyrite, bezw. 0,75—0,8% HNO_3 für Zinkblende und arme Kupferkiese. — Bei grofsem Kammerdruck ist die H_2SO_4-Produktion pro 1 cbm Kammerraum, aber auch der HNO_3-Verlust gröfser. Die Gesamtacidität der Austrittsgase ist gröfser bei Druck oder Unterdruck im ersten Gay-Lussac, kleiner bei Gleichgewicht im letzten. Die nach LUNGE arbeitenden Systeme gaben Austrittsgase mit kleinster Gesamtacidität. — Entgegen LÜTY (Z. f. angew. Ch. **18**. 1253; C. **1905**. II. 934) ist die Form des Füllmaterials der Türme von Wichtigkeit; das Füllmaterial mufs möglichst grofse Berieselungsfläche zeigen. Die besten Kammern sind die runden, hohen, von kleinem Durchmesser, von vielfachem Erfolg das MEYERsche Tangentialsystem. Als Zwischentürme haben sich die einfachen Bleitürme mit Tonringefüllung vorzüglich bewährt, vor den Gay-Lussac-Türmen ein Gaskühler aus Bleiwellblech und nach den Gay-Lussac-Türmen die LUNGEschen Plattentürme. — Von Konzentrationsanlagen beschreibt Vf. besonders die ZANNERsche und den KESSLERschen Heifsluftapp. Bei letzterem betrug die Konzentrationstemperatur für 66-gräd. Handelssäure 150—165°, für 60-gräd. S. 120°. (Chem.-Ztg. **30**. 851—53. 5/9. 865—67. 8/9. 879—80. 12/9.) BLOCH.

Peter Breuil, *Über Kupferstahl.* (cf. S. 464 u. 1023.) Stofsverss. mit Stahlbarren von verschiedenem Kupfergehalt zeigen, dafs die untersuchten Stahle mit zunehmendem Gehalt an Kupfer nur wenig spröder werden. Zahlreiche Torsionsverss. ergeben, dafs das Kupfer von einem Gehalt von 2% an die Elastizitätsgrenze und das Bruchmoment erhöht, während aus den Härteverss. hervorgeht, dafs die Kupferstahle im allgemeinen härter sind als Nickelstahle von gleichem Kohlenstoffgehalt. Keiner der untersuchten Stahle bis zu einem Gehalt von 4% Cu war rotbrüchig: aus den Ätzverss. ist zu schliefsen, dafs diese Stahle gegenüber dem Angriff von Säuren widerstandsfähiger sind als Stahle ohne Kupfergehalt. Bei der mikrographischen Unters. zeichnen sich diese brauchbaren Cu-Stahle (bis 4% Cu) durch feinere Struktur aus. Sie enthalten umsomehr *Perlit*, je höher ihr Gehalt an Cu ist.

Nach diesen Versuchen scheinen die Kupferstahle ebenso gut verwendbar als Stahle mit Nickel u. anderen teueren Beimengungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 377—80. [27/8.*].) BRILL.

A. Ryss und **A. Bogomolny**, *Studien über die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus den wässerigen Lösungen seines Chlorids und Sulfats.* Es ist eine wichtige Aufgabe der Galvanotechnik, schöne Eisenüberzüge herzustellen. Zu ihrer Erzielung wurden eingehende Verss. in Lsgg. von $FeCl_2$ u. MOHRschem Salz ausgeführt, und zwar durchweg mit stark bewegten Kathoden, an denen sich gleichmäfsigere Ndd. bilden als an ruhenden. Mit zunehmender Stromdichte vergröfsert sich die Gasentw.; gleichzeitig steigt die Anzahl der Poren u. Vertiefungen an der Kathode. Die maximalen Stromdichten für gute Ndd. betragen in Chloridlsgg. 0,4 Amp./qdm, in Sulfatlsgg. 0,5 Amp./qdm, doch dürfen diese Werte erst im Laufe des Vers. erreicht werden. In der Sulfatlsg. sind die besten Bedingungen Zimmertemperatur u. eine Konzentration von 70 g kristallisiertem Salz auf 1 l W., in der

Chloridlsg. dagegen ist Erwärmung auf 60—70° u. möglichst grofse Konzentration (1 kg $FeCl_2$ auf 1 l W.) zu empfehlen. Doch gelang es nicht, eine gröfsere Schichtdicke von tadelloser Beschaffenheit als 0,3 mm zu erreichen. Auch der Zusatz verschiedenartiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte, sowie eine Erwärmung des Bades sind nicht im Stande, diese maximale Dicke zu vergröfsern, doch gelingt dies nach Maximowitsch (Z. f. Elektroch. **11**. 52; C. **1905**. I. 585) durch den Zusatz von $MgSO_4$ u. $NaHCO_3$. Seine Verss. zeigen, dafs die gleichzeitige Ggw. beider Stoffe hierzu notwendig ist, und zwar für 200 g $FeCl_2$ oder $(NH_3)_2Fe(SO_4)_2$ im Liter W. 30 g $MgSO_4$ u. 5 g $NaHCO_3$. Der Abhandlung sind eine Reihe von Photographien der erhaltenen Eisenndd. beigegeben. (Z. f. Elektroch. **12**. 697—703. 14/9. [5/8.] Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochemie. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) Sackur.

H. Pellet, *Schweflige Säure in der Zuckerfabrik. Scheinbare und wirkliche Reinheiten der alkalischen und geschwefelten Produkte.* Die Beobachtung Saillards (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. Nr. 10), dafs durch Behandlung alkal. Melassen mit SO_2 die scheinbare Reinheit abnimmt, die wirkliche Reinheit nur wenig herabgedrückt wird, während die Differenz zwischen scheinbarer und wirklicher Reinheit zunimmt, hat Verss. veranlafst, nach denen die genannten Erscheinungen nur auf die CO_2-Aufnahme der freies Alkali enthaltenden Melassen und das Zurückhalten von W. durch kaustisches, bezw. kohlensaures Alkali beim Trockenprozefs zurückzuführen ist. Der Fehler, der bei *Best. der Trockensubstanz* alkal. Prodd. immer entsteht, läfst sich ausschalten, wenn man die wirkliche Alkalität bestimmt, die zur Neutralisation nötige H_2SO_4-Menge zugibt und beim Abdampfen, um gegen saure Rk. ganz sicher zu sein, einen Tropfen NH_3 zufügt. Bei ganz genauen Beatst. ist noch die Menge des ursprünglich vorhandenen CO_2 zu ermitteln. Vf. erörtert die praktische Bedeutung seiner Beobachtungen. Bei vergleichenden Unterss. wird die Best. der scheinbaren Reinheit vielfach verläfslichere Resultate liefern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 105—11. Juli-August.) Mach.

René Duchemin u. **Henry Caroll**, *Beitrag zum Studium des Angriffes der mit denaturiertem Spiritus gespeisten Lampen u. Vorwärmer.* Vff. haben mit Hilfe eines besonderen App. die als Essigsäure berechnete S. ermittelt, die beim Vergasen von 1 l A., Methylalkohol, Aceton, Essigsäureäthyl- u. -methylester u. Denaturierungsbenzin entsteht, wenn bei 180—190° (bei den Estern auch bei 250°) ein bestimmter Luftstrom durch den Vergasungsraum gesaugt wird. Die bei allen Verbb. stattfindende B. von S. nimmt mit der Verstärkung des Luftstroms zu u. ist besonders stark bei Aldehyd u. Bzn. In Rücksicht auf den Gebrauch des *Spiritus* für Heizung u. Beleuchtung erscheint es unerläfslich, zur Denaturierung nur möglichst säure-, aldehyd- und esterfreie Alkohole zu verwenden. Für den Denaturierungsholzgeist empfiehlt es sich, einen Höchstgehalt von Essigsäureestern festzusetzen. Für die Denaturierung von Heiz- u. Leuchtspiritus sind Aldehyd und Essigäther auszuschliefsen und dem Benzin, das auch durch Hinterlassung eines fettigen u. C-reichen Rückstandes schädlich wirkt, eine andere Zus. zu geben. Wird fortgesetzt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 140—45. Juli-August.) Mach.

Luc. Baumann, **G. Thesmar**, **A. Hug**, *Weifs- und Buntätzen von α-Naphtylamingranat mittels Formaldehydhydrosulfits.* Die Vff. haben gefunden, dafs sich α-Naphtylamingranat mit Formaldehydhydrosulfit gut ätzen läfst, wenn der Ätze ein aromatisches Amin (am besten o-Anisidin) zugesetzt wird. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **76**. 216—19. Juni-Juli. Moskau. Manufaktur Emil Zundel.) Prager.

A. Scheunert und **J. Frossard**, *Ätzen von α-Naphtylamingranat mittels Form-*

aldehydsulfoxylats. Vff. empfehlen den Zusatz aromatischer Amine (Anilin, Xylidin) zum Formaldehydsulfoxylat für das Ätzen von α-Naphtylamingranat. Für Weifsätze wird aufser Xylidin noch Ammoniumcarbonat, -acetat, -citrat oder -oxalat zugesetzt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **76**. 219—21. Juni-Juli. Moskau. Manufaktur Prochorow.) Prager.

Franz Erban, *Über die Vorgänge beim Chromieren von Oxydations- und Dampfanilinschwarzfärbungen. Ein Beitrag zur Theorie der Anilinschwarzbildung und der Diamantschwarzfärberei.* Im Anschlufs an die Mitteilungen von Böttiger u. Petzold (Färberzeitung **16**. 227; **17**. 17; C. **1905**. II. 721; **1906**. I. 509) berichtet Vf. über eingehende Verss., welche er in den Jahren 1902 und 1903 beim Färben von Oxydationsschwarz im fabrikmäfsigen Betriebe angestellt hat und welche besonders auf die Erzielung guter Reibechtheit gerichtet waren. Die Resultate von Böttiger u. Petzold sind durch diese Verss. bestätigt worden. (Färberzeitung **17**. 253—57. 15/8. 268—69. 1/9. 288—90. 15/9.) Prager.

Raymond Ross u. **J. P. Leather**, *Über die Zusammensetzung und Bewertung von Ölen, welche zur Gasbereitung dienen.* Nach dem in ihrer ersten Mitteilung (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 676; C. **1902**. II. 165) beschriebenen Verf. haben die Vff. zahlreiche Erdöle verschiedenster Herkunft auf die „Wertzahl" geprüft, womit sie das Prod. aus der Zahl der aus 1 ccm Öl (15°) erhaltenen ccm Gas (unter Normalverhältnissen gemessen) und dem %-Gehalt des Gases an von rauchender H_2SO_4 absorbierten KW-stoffen bezeichnen. Unter allen untersuchten Ölen gab das aus Borneo stammende die niedrigsten Werte; um die Ursache hiervon aufzuklären, haben die Vff. eine genauere Unters. desselben vorgenommen. Durch fraktionierte Dest. konnten keine definierten Verbb. isoliert werden. Deswegen wurde die bei ca. 200° sd. Fraktion einige Tage lang unter mechanischer Bewegung mit rauchender HNO_3 u. dann die unverändert gebliebenen Bestandteile mit rauchender H_2SO_4 behandelt. Das hier noch bleibende Öl wurde weiterhin mit überschüssigem Br in Kohlenstofftetrachlorid unter Rückfluſs gekocht, wobei HBr entwich, dann nach dem Abdestillieren des CCl_4 mit NaOH gekocht, mit W. gewaschen, wieder mit rauchender H_2SO_4 bekandelt u. analysiert. Es erwies sich als *Dekahydronaphtalin*, $C_{10}H_{18}$; Kp. 169,5°; D^{15}. 0,843; Mol.-Gew. 133,4 (ber. 138); Brechungsindex N_D = 1,4507; der Körper ergab die „Wertzahl" 11,373. — Neben dem unverändertem Öl wurde bei der Einw. der HNO_3 eine gelbe, wachsartige Masse erhalten, welche nach dem Kristallieren aus A. durch die Analyse als Dinitrotetrahydronaphtalin erkannt wurde, was noch durch die Reduktion zu Diaminotetrahydronaphtalin bestätigt wurde. Durch diese Verss. wurde die Anwesenheit des *Tetrahydronaphtalins* nachgewiesen, das nun zwecks weiterer Unters. aus Naphtalin nach Bamberger und Kitschelt dargestellt wurde: Kp. 203—206°; D^{15}. 0,977; Refraktion: N_D = 1,5712; spez. Refr. = 0,584; „Wertzahl" = 1,829. — Das Tetrahydronaphtalin wurde zu Dekahydronaphtalin durch 4-tägiges Erhitzen auf 210° mit HJ u. P im zugeschmolzenen Rohr reduziert. Das synthetische Dekahydronaphtalin ergab folgende Zahlen: Kp. 170—173°; D^{15}. 0,8426; Refraktion: N_D^{20} = 1,4486; spez. Refr. = 0,532.

Weiterhin wurde die Fraktion 300—350° von 5 verschiedenen Petroleumsorten (bei Borneoöl 280—340°) nach Engler mit einem Gemisch von gleichen Teilen A. u. Ä. behandelt, wobei auf —18° abgekühlt wurde. Aus amerikanischem u. rumänischem Öl schieden sich feste, aus dem russischen, dem Texas- u. Borneoöl flüssige Körper ab, deren Wertziffern bestimmt wurden. Um einen Anhaltspunkt zur Beurteilung dieser Stoffe zu gewinnen, stellten die Vff. *Undekan* nach Krafft aus Rautenöl dar, dessen Konstanten bestimmt wurden: Kp_{754}. 193—195°; D^{15}_{15}. 0,7466;

Refr. N_D = 1,41817; spez. Refr. = 0,560; Wertzahl 18,400. Aus dem Methylnonylketon des Rautenöls wurde zur Darst. des *Undecylens* durch Reduktion mit Amylalkohol und Na in der Siedehitze der Alkohol gewonnen, dem mittels P_2O_5 die Elemente H_2O entzogen wurden. Folgende Werte wurden für Undecylen bestimmt: Kp. 191—193°; D^{15}_{15}. 0,7735; Refr. N_D = 1,43325; spez. Refr. = 0,560; Wertzahl 15,961.

Sieht man die vier beschriebenen Verbb. als typische Vertreter von Körperklassen an, so wird man bezüglich der Wertzahl in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Konstitution folgende Schlüsse ziehen können: 1. Paraffine besitzen die höchste Wertzahl. — 2. Doppelte Bindungen setzen den Wert etwas herab. — 3. Die Anwesenheit von Ringen vermindert ihn bedeutend. — 4. Je mehr die Ringe hydriert sind, desto höher ist der Wert. — 5. Benzolringe haben praktisch keinen Wert. Aus den Wertzahlen von Ölen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der D. u. der spez. Refraktion läfst sich eine Vorstellung von der Zus. der Öle gewinnen. Einige Wertzahlen seien hier angeführt: Pennsylvaniaöl 16,000; russisches Öl 15,927; Texasöl 11,697; Borneöl 8,024. Diese Zahlen stimmen gut überein mit denen, die sich aus der Praxis ergeben, wenn man die dargestellte Menge Gas, die verbrauchte Menge Öl, die durchschnittliche Kerzenstärke und den Koksverbrauch in Rechnung setzt. Wird beispielsweise auf amerikanisches Öl = 100 bezogen u. werden die eben angeführten Zahlen entsprechend umgerechnet, so erhält man folgendes Bild:

	Vers. der Vff.	Technischer Wert
Amerikanisches Öl	100	100
Russisches Öl	99,5	98,1
Texasöl	73,1	70,3
Borneoöl	50,1	52,7.

(The Analyst **31**. 284—96. September. [14/6.*].) FRANZ.

R. Robertson, *Reinigen und Haltbarmachen von Schiefsbaumwolle.* Die Unbeständigkeit der nach dem Nitrieren nur mit k. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschenen Schiefsbaumwolle ist wahrscheinlich durch einen Gehalt an Nitrosulfonaten, event. auch Salpetrigsäureestern der Zellulose, sowie an Nitrierungsprodd. von Verunreinigungen bedingt und wird durch wiederholtes Auskochen der Schiefsbaumwolle beseitigt. Vf. untersuchte die Wrkg. von reinem u. mit Alkalien versetztem Kochwasser und variierte bei der Behandlung mit reinem W. auch die Dauer der einzelnen Kochperioden. Die Verss. ergaben, dafs kaustische Alkalien [$Ca(OH)_2$, NaOH] partielle Verseifung der Schiefsbaumwolle und Zerstörung der Struktur, sowie leichtere Löslichkeit in Ä.-A. bewirken; Sodalsg. greift die Faser ebenfalls an, wenn auch nicht in dem Mafse wie $Ca(OH)_2$; Kochen mit $CaCO_3$ ist ebenso unvorteilhaft. Ein haltbares Prod. erhält man dagegen in verhältnismäfsig kurzer Zeit durch anfänglich längeres, später kürzeres Auskochen mit W.; dabei ist ein geringer Säuregehalt des ersten Kochwassers (ca. 1% der Schiefsbaumwolle), der gewöhnlich schon durch die in der Baumwolle zurückgehaltenen Reste von Nitriersäure geliefert wird, von grofsem Vorteil. Die Entfernung der S. durch k. Waschen nach dem Nitrieren ist also nicht zu weit zu treiben, da man sonst dem ersten Kochwasser wieder etwas H_2SO_4 zusetzen mufs. Für die Zahl u. Dauer der einzelnen Kochperioden hat sich die Vorschrift: 12 + 12 + 4 + 4 + 4 + 4 + 4 + 2 + 2 + 2 Stdn., mit k. Waschen zwischen dem 1. und 2., 2. u. 3. Kochen, bewährt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 624—26. 16/7. [11/6.*].) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 8m. Nr. 174127 vom 22/6. 1905. [22/9. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen oder pastenförmigen Indigweifspräparaten.* Zur Herst. von konz. fl., bezw. pastenförmigen *Indigweifs-* (*Tolyl-* oder *Halogen-indigweifs-*)*präparaten* bringt man das betreffende Indigweifsprod. in konz. Zustande mit nicht wesentlich mehr als 1 Mol. Ätzalkali in konz. Form zusammen (bezw. bringt die Mischung durch Eindampfen im Vakuum in konz. Form); hierbei kann das Alkali teilweise durch Ammoniak, event. sogar im Überschufs, vertreten werden. Durch die Beigabe von nur 1 Mol. Ätzalkali wird nur das ll., saure Alkalisalz, durch Beigabe von 2 Mol. das wl., neutrale Salz gebildet; hieraus erhellt, dafs man zur Herst. fl. oder wenigstens pastenförmiger Präparate nicht mehr wie 1 Mol. Alkali zusetzen darf, da man sonst eine steife, feste M. erhält.

Kl. 8m. Nr. 174494 vom 8/4. 1905. [22/9. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen.* Durch Erhitzen von *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* oder dessen Derivaten für sich allein oder mit wasserentziehenden Mitteln entstehen wertvolle Farbstoffe, welche z. B. nach dem Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, z. B. Hydrosulfit, eine lebhaft rote, rhodaminähnlich gefärbte, küpenartige Lsg. geben, aus welcher Baumwolle mit roter Farbe angefärbt wird, welche beim Waschen in ein leuchtendes Orange bis Gelb von ausgezeichneter Echtheit übergeht. Es sind dies die ersten rötlichgelben bis gelben und dabei stickstofffreien Küpenfarbstoffe. Zum Zeugdruck verwendet man sie in der Weise, dafs man entweder mit oder ohne Reduktionsmitteln unter Zusatz von Alkalien druckt u. hierauf dämpft, oder dafs man sie mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passieren läfst.

Kl. 8m. Nr. 175077 vom 26/8. 1905. [27/9. 1906].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zum Nüancieren von Schwefelfarbstoffen.* Das Nuancieren und scharfe Abmustern beim Färben mit bunten Schwefelstoffen bietet Schwierigkeiten, die man bisher durch Übersetzen teils mit basischen, teils mit substantiven Farbstoffen zu überwinden sucht. Diese Farbstoffe färben aber zum Teil unegal, unecht, insbesondere reibunecht; bessere Resultate werden nun erhalten, wenn man die Färbungen der Schwefelfarbstoffe nach den Kupfern u. Chromieren mit *Chromfarbstoffen* übersetzt.

Kl. 12o. Nr. 173729 vom 13/7. 1905. [10/9. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tanninzimtsäureverbindungen.* Das Verf. zur Darst. von Tanninzimtsäureverbb., die durch Alkali aufspaltbar sind, besteht darin, dafs man *Tannin* u. *Zimtsäure* in Ggw. von Essigsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, behandelt. Aus der Reaktionsmasse gewinnt man ein therapeutisch verwendbares Prod., das aus dem Gemenge von *Mono-* u. *Diacetyltanninzimtsäure* besteht, und zwar scheint das höher acetylierte Prod. in dem Gemenge stets dann in gröfseren Mengen vorhanden zu sein, wenn bei der

Darst. die Reaktionstemperatur u. -dauer höher, bezw. länger gewählt wird. Das Prod. ist amorph, unl. in W. und verd. SS., in h. A. l. und durch W. wieder fällbar; gegen h. W. ist es beständig, durch verd. Alkalien wird es allmählich wieder in die Komponenten gespalten.

Kl. 12o. Nr. 174068 vom 28/7. 1904. [8/9. 1906].

Salzbergwerk Neu-Staſsfurt, Neu-Staſsfurt b. Staſsfurt, *Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen.* Zur Anlagerung von Chlor an *Acetylen* läſst man dieses auf ein Gemisch von Schwefelchlorür und einer geeigneten Kontaktsubstanz, wie z. B. Eisen oder Eisenverbb., einwirken. Um die Rk. praktisch durchzuführen, leitet man in ein Gemisch von Schwefelchlorür und Eisenpulver Acetylen ein. Man mäſsigt die Rk. durch gelinde Abkühlung, wenn man *Tetrachloräthan*, und erhitzt die Mischung zum Sieden, wenn man *Hexachloräthan* darzustellen beabsichtigt. Sobald das Acetylen mangelhaft absorbiert wird, leitet man einen lebhaften Chlorstrom bis fast zur Sättigung ein u. wiederholt das Einleiten von Acetylen u. Chlor mehrfach in abwechselnder Weise derart, daſs Chlor und Acetylen direkt nicht aufeinander einwirken können.

Kl. 12o. Nr. 174238 vom 4/6. 1903. [10/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158609 vom 18/2. 1902; vgl. C. **1905**. I. 840.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Durch das Pat. 158609 ist ein Verf. geschützt, nach welchem sich aromatische KW-stoffe mit Hilfe von Ceroxydverbb. vorteilhaft oxydieren lassen. Bei weiterer Ausarbeitung dieses Verf. hat sich nun gezeigt, daſs danach auch Kohlenwasserstoffgruppen in substituierten KW-stoffen oxydiert werden können. Man gelangt auf diese Weise zu den entsprechenden substituierten Oxydationsprodd. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *o-Chlorbenzaldehyd* aus *o-Chlortoluol*, ferner von *Anthrachinondisulfosäuren* aus dem durch Sulfurierung von Anthracen erhältlichen Gemenge von *α-* u. *β-Anthracendisulfosäure.* Bei der Oxydation von *o-* u. *p-Nitrotoluol* entsteht neben dem entsprechenden *Nitrobenzaldehyd* auch die *Nitrobenzoesäure.*

Kl. 12o. Nr. 174239 vom 24/9. 1904. [7/9. 1906].

George Darzens, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel:* $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$ *(R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R_1 desgl.).* Aus den nach dem Verf. des Patentes 174279 (nachstehend) leicht zugänglichen zweifach substituierten Glycidsäuren der Formel: $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!C\!-\!CH\cdot CO(OH)$ (O) lassen sich durch Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden *Aldehyde* der Formel: $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$ gewinnen. Diese Rk. wird herbeigeführt, wenn man die SS. für sich oder mit W. auf höhere Temperatur erhitzt, u. zwar kann dies im Autoklaven oder durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf geschehen. Die *Methylnonylglycidsäure* gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 120° *Methylnonylacetaldehyd*, Kp_{16}. 119—122°, dessen Semicarbazon bei 101—102° schm. *Methyl-p-tolylglycidsäure* liefert durch Erhitzen mit W. im Rührautoklaven auf 150° *p-Methylhydratropaaldehyd*, Kp_{19}. 107—108°, dessen Semicarbazon bei 159—160° schm. Aus *Methylbenzylglycidsäure* wird durch Erhitzen im Vakuum auf 140° *Methylphenylbutylaldehyd*, $(C_6H_5\cdot CH_2)(CH_3)CH\cdot CHO$, Kp_{19}. 129—130°, dessen Semicarbazon bei 70—72° schm. Ferner ist in der Patentschrift erwähnt die Entstehung von *Methyl-2-nonanal* aus der dem natürlichem *Methyl-*

heptylketon entsprechenden Glycidsäure, *Dimethyl-2,6-hepten-5-ol* aus natürlichem Methylheptenon, *Hexahydrobenzaldehyd* aus Cyklohexanon, *Hexahydrotoluylaldehyd* aus Methylcyklohexanon.

Kl. 12o. Nr. 174279 vom 24/9. 1904. [8/9. 1906].

George Darzens, Paris, *Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel* $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!C\cdot CH\cdot COOH$ (O). Bei der Kondensation von Halogenessigsäureestern mit Ketonen entstehen die Ester von disubstituierten *Glycidsäuren* der Formel $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!C\cdot CH\cdot COOH$ (O). Als Kondensationsmittel dienen Natriumalkoholat, met. Natrium oder andere alkal. Mittel. Die durch Verseifung der Ester erhältlichen SS. reagieren weder mit Ketonreagenzien, wie Semicarbazid, noch addieren sie Brom; beim Erhitzen geben sie unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden Aldehyde (vgl. Patent 174239; vorstehend). Aus *Methylnonylketon* und *Chloressigsäureester* gewinnt man *Methylnonylglycidsäureäthylester*, Kp_{16}. 165—170°; aus *p-Tolylmethylketon* und *Chloressigsäureäthylester* wird der *Methyl-p-tolylglycidsäureäthylester*, Kp_{16}. 160—164°, erhalten. *Methylbenzylketon* liefert mit Chloressigester *Methylbenzylglycidsäureäthylester*, Kp_{16}. 175—180°.

Bibliographie.

Abderhalden, E., Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wien 1906. gr. 8. 794 SS. mit 3 Figuren. Mark 18.

Arnold, C., Abriſs der allgemeinen oder physikalischen Chemie. Als Einführung in die Anschauungen der modernen Chemie. 2., verbesserte u. ergänzte Auflage. Hamburg 1906. 8. VIII und 228 SS. Leinenband. Mark 3,75.

Beckenhaupt, C., Die Tetraedertheorie im Leben, in der Evolution u. im Aufbau der Materie. Grundzüge einer atomistisch-mechanischen Naturgeschichte. Heidelberg 1906. 8. XIX und 91 SS. Mark 2,80.

Beckenhaupt, C., Über die Konstitution des Äthers und der Elektronen und den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge. Heidelberg 1906. 8. VI u. 89 SS. Mark 2,40.

Bertelsmann, W., Technologie der Cyanverbindungen. München 1906. gr. 8. 344 SS. mit 27 Figuren. Geb. Mark 10.

Böckmann, F., Das Zelluloid, seine Rohmaterialien, Eigenschaften und technische Verwendung. 3., umgearbeitete Auflage. Wien 1906. 8. 140 SS. mit 40 Abbildungen. Mark 1,80.

Buchner, G., Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1906. 8. Mark 7,50.

Bunge, G. v., Lehrbuch der organischen Chemie für Mediziner. In 17 Vorträgen. Leipzig 1906. 8. VI u. 244 SS. Mark 7.

Dammann, K., Kurzes Repetitorium der organischen Chemie. Freiburg 1906. 8. XIII u. 256 SS. Mark 4.

Deite, C., Handbuch der Seifenfabrikation. Unter Mitwirkung von F. Eichbaum,

E. Noack, G. Weber u. a. 3., vermehrte Auflage. (2 Bände.) Band I: Haus- u. Textilseifen. Berlin 1906. gr. 8. XII u. 633 SS. mit 108 Figuren. Mark 10.

Dittrich, M., Chemisches Praktikum für Naturwissenschaftler. Heidelberg 1906. 8. Mark 4,50.

Erban, F., Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azoentwicklern. Berlin 1906. gr. 8. XIV und 485 SS. mit 68 Figuren. Leinenband. Mark 12.

Evans, J. C., Physico-Chemical Tables for the use of Analysts, Physicians, Chemical Manufacturers and Scientific Chemists. Volume I: Chemical Engineering. Physical Chemistry. London 1906. roy. 8. half mor. Mark 25.

Haarmann, O., Über die Nebenproduktenindustrie der Steinkohle. Dresden 1906. gr. 8. VIII und 61 SS. Mark 1,60.

Hahn, H., Die Lehraufgaben des physikalischen u. chemischen Unterrichts an den höheren Schulen Frankreichs. Berlin 1906. 4. Mark 1.

Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von **G. Bredig**. Band III u. IV. Leipzig 1906. gr. 8. mit 7 Tafeln u. 456 Figuren Mark 26.

Band III: **Ihering, A. v.**, Maschinenkunde für Chemiker. 405 SS. mit 7 Tafeln und 252 Fig. Mark 14. — Band IV: **Kuenen, J. P.**, Theorie der Verdampfung u. Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation. 256 SS. mit 104 Fig. Mark 12.

Band I und II. 1905. 282 und 524 SS. mit 187 Fig. Mark 32.

Heumann, K., Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Teil IV: Herstellung und Eigenschaften der technisch wichtigsten Azofarbstoffe, Schlufs. Herausgegeben von **G. Schultz**. 2. Hälfte (in 2 Abteilungen). Braunschweig 1906. gr. 8. SS. VI und 1041—2595. Mark 50.

Das jetzt vollständige Werk, 4 Teile, 1888—1906. 610, 695, 1758 u. 2601 SS. mit Fig. Mark 164.

Kipke, C., Praktisches Arbeiten im Brauereilaboratorium. Kurze Anleitung mit Beispielen u. Berechnungen. Berlin 1906. 8. 82 u. (Tabellen) 22 SS. Leinenband. Mark 2.

Koch, L., Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Atlas für Apotheker, Drogisten u. Studierende der Pharmazie. Band III: Kräuter, Blätter u. Blüten. Lieferung 5 (Liefg. 13 des Gesamtwerkes). Leipzig 1906. 4. SS. IV und 205—254 mit 5 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 3,50.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1901—1906. 203, 263 und 258 SS. mit 57 Tafeln. Mark 52.

König, J., Prozentuale Zusammensetzung und Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel nebst Ausnützungsgröfse derselben und Kostsätzen, graphisch dargestellt. 9., verbesserte Auflage. Berlin 1906. 1 Tafel in-fol. mit Text Mark 1,20.

Lehmann, A., Kulturgeschichtliche Bilder: Der Alchimist. Leipzig 1906. 1 Farbendrucktafel in-fol. Mark 2,80.

Lippmann, E. O. v., Vorträge und Abhandlungen zur Geschichte der Naturwissenschaften. Leipzig 1906. gr. 8. XII und 590 SS. Mark 9.

Lorenz, R., Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Teil III: Elektromotorische Kräfte. Halle 1906. gr. 8. XVIII und 322 SS mit 75 Figuren. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Teile, 1905—1906. 225, 273 und 340 SS. mit 143 Abbild. Mark 26.

Lotman-Bosch, Handboek voor het onderzoek van grondstoffen en producten der Suikerindustrie. Herzien en geheel bijgewerkt door **N. M. Bosch**. 4., ver-

meerderde druk. Amsterdam 1905. gr. 8. XV und 476 pg. mit 140 Figuren. Mark 21.

Moissan, H., Traité de Chimie Minérale. Avec la collaboration de Aloy, Colson, Engel et d'autres. Tome V: Métaux, partie III. Paris 1906. gr. in-8. 1066 pg. av. figures. Mark 27,20.

L'ouvrage complet, 5 volumes, 1904—1906. Mark 123,20.

Nowicki, R., und **Mayer, H.**, Flüssige Luft. Verflüssigungsmethoden der Gase u. neuere Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft, gemeinverständlich dargestellt. 2., verbesserte Auflage. Mähr.-Ostrau 1906. 8. mit 48 Figuren. Mark 1,60.

Pavy, F. W., Carbohydrate Metabolism. London 1906. 8. cloth. Mark 6,50.

Precht H., Die Norddeutsche Kaliindustrie. 6., vermehrte Auflage, herausgegeben von **R. Ehrhardt**. Stafsfurt 1906. 8. 62 SS. mit 2 Karten. Mark 2,25.

Rocques, X., Les industries de la Conservation des Aliments. Avec préfaces par P. Brouardel et A. Muntz. Paris 1906. gr. in-8. 517 pg. av. 114 figures. toile. Mark 12.

Salkowski, E., Praktikum der physiologischen u. pathologischen Anatomie, nebst Anleitung zur anorganischen Analyse für Mediziner. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1906. 8. XIII u. 315 SS mit 1 farbigen Spektraltafel. geb. Mark 8.

Schifferer, A., Betriebslaboratorium und Betriebskontrolle für Brauereien. Mit Vorwort von C. J. Lintner. Berlin 1906. 8. Mark 2,50.

Schleichert, F., Anleitung zu botanischen Beobachtungen und pflanzenphysiologischen Experimenten. 6., vermehrte Auflage. Langensalza 1906. gr. 8. XII und 200 SS. mit 68 Figuren. Mark 2,60.

Schmidlin, J., Recherches chimiques et thermochimiques sur la constitution des Rosanilines. Paris 1905. gr. in-8. 94 pg. Mark 4.

Schmidt, E., Anleitung zur qualitativen Analyse. 6. Auflage. Halle 1906. 8. 96 SS. mit 6 Tabellen. Mark 2,80.

Schucht, L., Die chemische Düngerindustrie. Braunschweig 1906. gr. 8. VII u. 164 SS. mit 27 Abbildungen. Mark 5.

Schürhoff, P., Quantitative botanische Analyse der Drogenpulver. Einführung in den Gang einer systematischen mikroskopischen Pulveruntersuchung. Berlin 1906. qu. 16. VI und 57 SS. Leinenband. Mark 2.

Simon, W., Manual of Chemistry. Guide to lectures and laboratory work for beginners in Chemistry. Philadelphia 1905. 8. XVII and 643 pg. with colored plates. cloth. Mark 15.

Thomsen, J., Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Zahlenwerte u. theoretische Ergebnisse. Autorisierte Übersetzung von **J. Traube**. Stuttgart 1906. gr. 8. XVI und 382 SS. Mark 12.

Varenne, E., L'Alcool dénaturé. Paris 1906. 8. 168 pg. Mark 2.

Wiltner, F., Die Seifenfabrikation. Vollständige Anleitung zur Darstellung aller Arten von Seife. Wien. 1906. 8. 228 SS. mit 38 Abbildungen. Mark 3.

Zerr, G., und **Rübencamp, R.**, Handbuch der Farbenfabrikation. Lehrbuch über Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben. Dresden 1906. gr. 8. XII und 850 SS. mit 16 Tabellen und 89 Abbildungen. Mark 25.

Schlufs der Redaktion: den 1. Oktober 1906.