Chemisches Central-Blatt.

1906 Band II. **Nr. 17.** **24. Oktober.**

Apparate.

Hermann J. Reiff, *Beleuchtungsvorrichtung zur Projektion von Thermometern, gefüllten Glasröhren, Meſscylindern u. ä.* Zur Vermeidung des Übelstandes, daſs bei der Projektion von gefüllten cylindrischen Gefäſsen, Thermometern etc. nur der mittlere Teil hell abgebildet wird, die Randteile aber im Schatten liegen, stellt Vf. mittels einer im Original abgebildeten Vorrichtung ein „Beleuchtungsrohr" parallel zu dem zu projizierenden Rohr, wodurch im Verein mit letzterem die Lichtstrahlen parallel auf den Schirm fallen und das Bild auch an den Rändern hell ist. — DRGM. — Der App. ist in drei Gröfsen zu beziehen von ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 618—19. 1/9. Wetzlar.) HAHN.

Ferd. Radai, *Schwimmende Löseschale.* Die Schale besteht aus einem siebartig durchlöcherten Behälter, der oben mit einer ringförmigen, als Schwimmer dienenden Abteilung versehen ist. Füllt man den Behälter mit der zu lösenden Substanz u. legt ihn auf die in einem gröfseren Gefäſse befindliche Fl., so schwimmt die Schale auf ihr. Die sich bildende Salzlsg. fällt auf den Gefäſsboden und wird kontinuierlich von ungesättigter Fl. ersetzt, bis alles Salz gelöst ist. Man kann damit Lsgg. bis zur völligen Konzentration herstellen. (Chem.-Ztg. **30**. 884. 12/9. Zsombolya. Ungarn.) BLOCH.

Paul Funke & Co., *„Permanent"-Abmeſsvorrichtung für Flüssigkeiten.* Der Hahn des App. (vgl. Fig. 55) ist hohl und in zwei je 10 ccm fassende Teile geteilt. Bei wagerechter Stellung des Hahnes flieſst nichts aus; bei senkrechter Stellung füllt sich dessen eine Kammer, während die andere gleichzeitig die genaue Menge der abzumessenden Fl. entleert. Bei jeder halben Drehung des Hahnes wiederholt sich der Vorgang, wodurch ein schnelles Arbeiten ermöglicht wird. — DRGM. Zu beziehen vom Vf., Berlin N. (Ztschr. f. chem. Apparatenk. **1**. 644 bis 645. 15/9.) HAHN.

Fig. 55.

P. Albert Schwarz, *Notiz über einen elektrischen Ofen.* Vf. will $\frac{c_p}{c_v}$ bei höheren Temperaturen bestimmen und benötigt dazu einen langen u. weiten elektrischen Ofen, der sich leicht auf der ganzen Länge auf verschiedene, konstante Temperaturen einstellen läſst. Vf. macht den Ofen teilbar, legt am einen Ende einen kleinen Ofen vor, dessen Schluſs den tönenden Stab festklemmt, und schiebt am anderen Ende einen kleinen Ofen über. Der Draht der beiden kleinen Öfen ist feiner (0,5 statt 0,75 mm); durch Nebenschlufsregulierung können die beiden kleinen Öfen stärker oder schwächer geheizt werden als der Hauptofen, so daſs eine

gute Temperaturkonstanz auf der ganzen Länge erreicht wird. (Physikalische Ztschr. **7**. 644—45. 15/9. [7/8.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

J. A. Harker, *Über die „Kew"-Temperaturskala und ihre Beziehung zur internationalen Wasserstoffskala.* Nach internationalem Übereinkommen werden die Temperaturen mit dem Wasserstoffthermometer bei konstantem Volumen gemessen. Für praktische Zwecke benutzt man jedoch allgemein in England die im Kew-Observatorium geeichten Quecksilberglasthermometer. Der Vf. stellt es sich zur Aufgabe, die Kew-Skala mit der Wasserstoffskala sorgfältig zu vergleichen. Es ergab sich, dafs die Unterschiede nie mehr als einige Hundertstel Grade betrugen und daher für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigen sind. (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 225—40. 6/9. [28/6.*] National Physical Lab.) Sackur.

Wl. Kistjakowski, *Über das Silbertitrationsvoltameter.* Die Elektrizitätsmenge kann gemessen werden durch die an der Anode sich auflösende Metallmenge, falls keine störende Nebenreaktion eintritt. Zur praktischen Verwendung als Coulometer eignet sich eine Ag-Anode in Nitratlsg; das aufgel. Ag wird titriert (Z. f. physik. Ch. **6**. 105; C. **90**. II. 686). Verschiedene Mängel des alten App. werden in einem neuen beseitigt, auf dessen Einzelheiten im Ref. nicht eingegangen werden kann. Die maximale Stromstärke beträgt 0,2 Amp. Der Vergleich mit einem in denselben Stromkreis eingeschalteten Silbergewichtsvoltameter ergab Abweichungen von wenigen Promille, wie sie den Titrationsfehlern mit Rhodankalium entsprechen. Ein ebenso günstiges Ergebnis hatte ein Vergleich mit einem Präzisionsmilliampèremeter. Daraus folgt, dafs die von Richards bemerkte B. von Spuren besonderer Ag-Verbb. an der Anode (Z. f. physik. Ch. **32**. 321; C. **1900**. I. 642) keinen merklichen Fehler verursacht. (Z. f. Elektroch. **12**. 713—15. 21/9. [14/8.] St. Petersburg. Phys.-chem. Lab. des Polytechnikums.) Sackur.

Anorganische Chemie.

W. Spring, *Über ein Schwefelhydrat.* Nachtrag zu S. 1036. Nachzutragen ist: Der Schwefel, welcher nach Abgang des gebundenen W. zurückbleibt, scheint eine besondere, noch unbekannte Varietät zu sein. (Naturw. Rundsch. **21**. 394. Sklarek-Festnummer. 20/9. Lüttich.) Bloch.

Arthur Rosenheim, Wilhelm Stadler und Felix Jacobsohn, *Über die Molekulargröfse der Unterphosphorsäure.* Die Vff. gelangen durch Unters. des sauren, unterphosphorsauren Na, durch Ermittlung der Schmelzkurve von H_3PO_3-H_3PO_4-Gemischen und vor allem durch ebullioskopische Best. der Molekulargröfse des Unterphosphorsäuremethylesters zu dem Schlufs, dafs die Unterphosphorsäure H_2PO_3 ein Derivat des vierwertigen P ist, also nicht nach der bisherigen Annahme die doppelte Formel $H_4P_2O_6$ mit 3- und 5-wertigem P hat.

Zur *Darst. des sauren, unterphosphorsauren Natriums* (vergl. Salzer, Liebigs Ann. **187**. 322; **194**. 28; **211**. 1; **232**. 114; Bansa, Z. f. angew. Ch. **6**. 128) hängt man 6—7 cm lange, unter W. von 41—42° der Länge nach durchbohrte u. mittels der Bohrung an Bindfaden befestigte Stangen von gelbem P so weit in eine 25%ige Na-Acetatlsg., dafs sie höchstens $^1/_2$ cm über die Fl. hervorragen, dichtet mit Watte, so dafs nur eine sehr geringe Luftmenge in das Gefäfs eintreten kann, und läfst bei höchstens 6—8° längere Zeit stehen. Sind die über die Fl. ragenden Enden der P-Stangen fortoxydiert, so hebt man letztere wieder entsprechend. Nach 6—8 Tagen kristallisiert saures, unterphosphorsaures Na aus; nach wiederholtem Umkristalli-

sieren aus schwach essigsaurem W. hat es die Formel $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$. Die wss. Lsg. reagiert gegen Phenolphtaleïn schwach sauer, gegen Methylorange fast neutral. Im ersteren Falle bedarf 1 Mol. annähernd $^1/_2$Na bis zur Neutralisation. $NaHPO_3$ verhält sich als saures Salz; die mit 1 NaOH neutralisierte Lsg. enthält OH-Ionen. Die berechneten Werte für die äquivalente Leitfähigkeit von $NaHPO_3$ sprechen sehr stark dafür, daſs dem Salze diese und nicht die bisher angewendete Formel $Na_2H_2P_2O_6$ zuzuschreiben ist.

Erhitzt man *Gemische von* H_3PO_3 + H_3PO_4 längere Zeit (48—72 Stdn.) auf ca. 60° unter Durchleiten von CO_2, um entstandenes W. zu entfernen, und bestimmt den E. des Gemisches, so gibt die mit Hilfe dieser Werte gezeichnete Erstarrungskurve ein fast ideales Bild einer solchen von 2 Stoffen, die ohne B. isomorpher Gemische oder chemischer Verbb. im fl. Zustande in jedem Verhältnisse sich mischen. Deshalb entsteht durch Zusammenschmelzen von H_3PO_3 und H_3PO_4 unter den gewählten Bedingungen Unterphosphorsäure nicht, und damit wird die Auffassung derselben als Kondensationsprod. dieser beiden SS. wenig wahrscheinlich. Die von den Vff. gefundenen EE. für H_3PO_3 u. H_3PO_4 weichen von den bisherigen Angaben in der Literatur etwas ab.

Entgegen SÄNGER (LIEBIGS Ann. **232**. 14) setzt sich trocknes Silberhypophosphat mit Jodalkylen sofort, in der Wärme sogar stürmisch, um. *Unterphosphorsäuremethylester* $(CH_3)_3PO_3$ ist eine viskose, farblose, schwach aromatisch riechende Fl. — Mit C_2H_5J erhält man auch bei Ausschluſs der Luft (im CO_2-Strom) nicht den Unterphosphorsäureäthylester, sondern stets den *Pyrophosphorsäureäthylester* $(C_2H_5)_4P_2O_7$. Die Molekulargewichtsbeststs. mit niedrig siedenden Lösungsmitteln (C_2H_5J, C_2H_5Br, Chlf.) ergeben, daſs dem Unterphosphorsäureester die einfache Molekularformel $(CH_3)_2PO_3$ zuzuerteilen ist. Die Parallelversuche mit dem Pyrophosphorsäureäthylester beweisen, daſs die angewandten Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbeststs. von Estern sich normal verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2837—44. 29/9. [3/8.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin N.) BLOCH.

K. A. Hofmann und **H. Hiendlmaier**, *Sauerstoffübertragung durch brennendes Kalium.* Bei der Verbrennung von K zu Kaliumperoxyd werden fast alle zur Unterlage dienenden Materialien angegriffen. Pt und Au gehen als K-Platinat und K-Aurat in die Schmelze, Ag wird verhältnismäſsig wenig angegriffen; intensive Oxydationswirkung erleiden Cu, Fe, Ni, Co, wovon letztere beide kristallisierte Verbb. geben.

Verbrennt man reines K-Metall auf reinem Ni-Blech, so kann man aus der erhaltenen Schmelze rabenschwarze, langgestreckte, geriefte, metallisch glänzende Prismen eines *Nickelonickelits*, $Ni_2O_5H_4 = NiO_2 \cdot NiO + 2H_2O$, gewinnen. Dieses wirkt auf organische Substanzen stark oxydierend, führt z. B. A. bei Ggw. von H_2SO_4 in Aldehyd über und wird von Zellulose reduziert, weshalb man es nicht ohne O-Verlust auf Papierfiltern sammeln kann; gibt auch mit 2%ig. H_2O_2 lebhafte O-Entw. — Der Wassergehalt, der auch nach langem Trocknen nur um ca. 3% abnimmt, läſst darauf schlieſsen, daſs in der Schmelze vor dem Behandeln mit W. ein K-Salz enthalten ist, bei dessen Hydrolyse Kaliumoxyd durch 2 W. ersetzt wird. Der experimentelle Nachweis gelingt, wenn man die vom Ni-Blech getrennte Schmelze auf Ton über Kalilauge vom K_2O_4 befreit, worauf man mkr. glänzende, schwarze Prismen von *Kaliumnickelonickelit*, NiO_3K, erhält, bei Annahme von vierwertigem Ni, $Ni_3O_4K_2$ oder $NiO_2 \cdot NiO \cdot K_2O$. Bei direkter Einw. von W. entsteht daraus ohne Zerstörung der Kristalle $NiO_2 \cdot NiO + 2H_2O$. — Bei dieser Rk. kann man weder Ni durch NiO, noch K_2O_4 durch Na_2O_2 ersetzen; in beiden Fällen erhält man amorphe Prodd. mit viel geringerem O-Gehalt.

Durch Eintragen von *Kobaltoxydul* in geschmolzenes K_2O_4, Auswaschen mit

W., mehrstündiges Digerieren mit 10%ig. H_2SO_4 in der Kälte, Nachwaschen und Trocknen im Vakuum über P_2O_5 erhält man *Kobaltokobaltit*, $CoO \cdot 2Co_2O_3 \cdot 2H_2O$; sechsseitige, glänzende Täfelchen, weit beständiger als Nickelonickelit. Bei 110° tritt keine Gewichtsabnahme ein; geht bei heller Rotglut in Co_3O_4 über; verd. H_2SO_4 greift in der Kälte nicht an, auch konz. S. wirkt erst in der Hitze unter O-Entw., starke HCl macht dagegen bald Cl frei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3184—87. 29/9. [13/8.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. München.) BLOCH.

C. Paal und **Gustav Kühn**, *Über Organosole und Gele des Natriumchlorids.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1436; C. **1906**. I. 1865 und MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3217; C. **1905**. II. 1665.) Die Vff. dehnten die in der ersten Mitteilung beschriebenen Verss. etwas aus und variierten sie. Es traten die gleichen Erscheinungen auf, sie konnten wieder nicht die von MICHAEL angenommenen Additionsprodd. isolieren, die Beobachtungen bestätigen die Ansicht über den normalen Verlauf der Rk. zwischen organischen Halogenverbb. und den in indifferenten Lösungsmitteln dargestellten Na-Verbb. des Malonesters und analoger Verbb. — Verss. wurden ausgeführt: 1. mit Natriummalonester und Chloressigester in Bzl.; der aus dem Benzolsol mit PAe. erhaltene Nd. war in Bzl. vollständig l., nach dem Trocknen im Vakuum aber nicht mehr. 2. Mit *Na-Malonester* und *Chloressigester* in Lg.-Lsg.; das Organosol des NaCl ist in Lg. nicht oder nur wenig l. und scheidet sich in feiner Verteilung ab, ohne in das Gel überzugehen; es löst sich in Bzl., Toluol und Xylol zu einer orangen, im durchfallenden Licht klaren, im reflektierten Licht opalisierenden Fl.; das Organogel ist eine orangegefärbte, durchsichtige Gallerte. 3. Mit *Na-Malonester* und *Acetylchlorid* in Bzl.; das Gel scheidet sich rasch als voluminöse, tief orange Gallerte ab, die Schutzwirkung der organischen Komponente ist hier also gering. 4. Mit *Natriumacetondicarbonsäureester* und *Acetylchlorid* in Bzl.; das Organosol verwandelt sich sehr bald in das Gel; letzteres enthält dementsprechend sehr wenig adsorbierte, organische Substanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2859—62. 29/9. [13/8.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

C. Paal und **Gustav Kühn**, *Über Organosole und Gele des Natriumbromids.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1436; C. **1906**. I. 1865 u. vorsteh. Ref.) Bromsubstituierte organische Verbb. reagieren mit dem in indifferenten Medien dargestellten Natriummalonester wie Chlorsubstitutionsprodd. unter B. von kolloidalen Fll., aus denen durch PAe. die Adsorptionsverbb. des kolloidalen NaBr mit organischer Substanz abgeschieden werden. Die Organosole des NaBr sind labiler als die des NaCl, sie gehen leichter und rascher in den Gelzustand über; schon durch sehr geringe Mengen W. wandeln sich die Organosole in die kristallinische Modifikation um; die erhaltenen Organosole erscheinen deshalb seltener im durchfallenden Licht völlig klar; die geringen Trübungen lassen sich in der Regel durch Sedimentation oder rasches Filtrieren beseitigen. Die organische Substanz der Adsorptionsverb. besteht zum Teil aus dem Na-Salz einer wahrscheinlich durch Kondensation entstandenen sauren Substanz, welche der Träger der gelborangen Färbung der Organosole und Gele ist. — Aus *Na-Malonester* und *Bromessigester* in Bzl. entsteht eine im auffallenden Licht opalisierende, im durchfallenden Licht klare, orange Fl. Das mit PAe. gefällte Organosol bildet weiſse, in Bzl. fast vollständig l. Flocken mit den Eigenschaften der ursprünglichen Lsg.; nach dem Trocknen im Vakuum ist es eine amorphe, gelbe, leicht zerreibliche, in Bzl. wenig, in W. mit gelber Farbe ll. M.; die wss. Lsg. wird beim Ansäuern entfärbt. Wird die zuerst entstehende kolloidale Bzl.-Lsg. auf dem Wasserbad erhitzt, so verwandelt sich das Organosol in das Gel, voluminöse, orangefarbige Gallerte. — Die gleichen Verss.

wurden ausgeführt in Lg., dann in einer Mischung von 1 Tl. Lg. und 2 Tln. Bzl. und in Xylol. — Bei der Rk. von *Na-Malonester* und *Acetylbromid* in Bzl. war das Gel rosa gefärbt; geprüft wurde auch die Rk. von Na-Malonester und Phenacylbromid in Bzl.

Ein *Organosol des Natriumjodids* zu erhalten, gelang in Bzl. oder Xylol weder mit Na-Malonester und Jod (in Bzl.-Lsg.), Äthyljodid oder β-Jodpropionsäureester, noch mit Na-Benzoylessigester, resp. Dinatriumacetondicarbonsäureester und β-Jodpropionsäureester in Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2863—66. 29/9. [13/8.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

H. E. Boeke, *Die Mischkristalle von wasserfreiem Natriumsulfat, -molybdat und -wolframat.* Die Arbeit behandelt ein Beispiel eines ternären Systems, in dem Mischkristalle auftreten. Die Schmelzungen wurden im Pt-Tiegel ausgeführt, die Temperaturmessungen mit einem Thermoelement bewirkt. Die approximative Berechnung von Wärmequantitäten geschah nach der von TAMMANN angegebenen Methode aus den Abkühlungskurven. Das günstigste Verhältnis für die graphische Darst. der Beziehung (Zeit u. Temperatur in Längeneinheiten) wurde durch Rechnung ermittelt.

Die Komponenten. F. des Na_2SO_4 wurde bei 888°, eine einzige Umwandlung mit merklicher Wärmetönung bei 239° gefunden.

F. des Na_2WO_4 liegt bei 698°; die hier gebildeten β-Kristalle wandeln sich bei 588° in γ-Kristalle um, die bei 564° unter Wärmeentw. in δ-Kristalle übergehen. Die optischen Beobachtungen bestätigen die theoretischen.

Die Abkühlungskurve des Na_2MoO_4 zeigte eine Anzahl Haltepunkte. Der F. liegt bei 692°, eine Umwandlung (α—β) bei 619°, eine solche mit kleiner Wärmetönung (β-γ) bei 587°, eine solche mit beträchtlicher bei 431°. Dann folgt noch eine Verzögerung in der Abkühlung bei 377°, die aber wahrscheinlich keiner Umwandlung entspricht.

Die drei binären Systeme. Im System Na_2MoO_4(M)—Na_2WO_4(W) schneiden sich die beiden F.-Linien bei 35% W unter einem kleinen Winkel. Die Schmelze erstarrt isodimorph. Die β-, γ-, δ-Formen des M und W sind miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Die Umwandlungswärme (β—γ) nimmt mit W zu.

Die Schmelze im System Na_2WO_4—Na_2SO_4(S) kristallisiert ebenfalls isodimorph. Bei den α-Kristallen tritt bei 25% S ein Minimum auf. Die Gleichgewichtslinien für die β-Kristalle liegen sehr nahe aneinander. Bei 12—40% S war α-γ-Umwandlung deutlich zu sehen. Die Gleichgewichtseinstellung 40—100% S war mangelhaft. Die γ-δ-Umwandlung war nur bis 11% zu verfolgen.

System Na_2MoO_4—Na_2SO_4 ist dem vorigen sehr ähnlich. Die Schmelze kristallisiert aber in einer isomorphen, lückenlosen Reihe mit einem Minimum bei 30% S. Das Zustandsfeld der β-Kristalle ist sehr klein. Die α-γ-Umwandlungslinie schneidet die der α-ε-Umwandlung. Die γ-δ-Umwandlung ist erheblich erniedrigt.

Die ternären Mischkristalle. Es werden die folgenden Gruppen nach den Kristallisationserscheinungen betrachtet: 1. Vollständige isomorphe Mischbarkeit der drei Komponenten in allen Konzentrationen. — 2. Unvollständige isomorphe Mischbarkeit. Die Lücke kann in einem, zwei oder drei der binären Systeme oder nur im ternären auftreten. — 3. Von den drei Komponenten sind A und B isomorph, C mit A und B isodimorph oder A, B, C haben verschiedene Kristallformen, und zu jeder mischen sich die Komponenten in beschränkter Menge. Ferner kann A, B, C isomorph sein, während eine heteromorphe Kristallart nur in den mittleren ternären Konzentrationen auftritt. Schliefslich sind Kombinationen

von 2 und 3 möglich. Die Verhältnisse der graphischen Darst. werden diskutiert, die für die Durchschnitte gefundenen Werte in Tabellen wiedergegeben und durch Kurvenzeichnungen illustriert und das Raumdiagramm mit Hilfe der binären Systeme konstruiert.

Aus den ternären Schmelzen scheiden sich zwei Reihen ternärer Mischkristalle aus, eine ternäre Mischungslücke erstreckt sich über die Schmelzfläche. Die Umwandlungserscheinungen im ternären System entsprechen denjenigen in den drei binären Systemen. Im eng begrenzten Gebiet der ternären γ-Mischkristalle wurden Erscheinungen beobachtet, die als Entmischung dieser Mischkristalle gedeutet wurden. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 355—81. 21/10. [3/7.].) MEUSSER.

F. A. H. Schreinemakers u. **J. Th. Bornwater**, *Etwas über den Einfluſs von Lithiumsulfat auf die Schichtenbildung in dem System: Wasser-Alkohol-Ammoniumsulfat.* In Erweiterung früherer Arbeiten (S. 1165 und 1235), nach denen in dem System W.-A.-$(NH_4)_2SO_4$ zwei fl. Phasen auftreten, in dem System W.-A.-Li_2SO_4 aber nicht, wird zunächst festgestellt, daſs in dem System W.-A.-$LiNH_4SO_4$ keine Spaltung der Fl. in 2 Phasen erfolgt. Auch wird nachgewiesen, daſs beim Auflösen des Doppelsalzes molekulare Mengen Li_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ von dem W.-A.-Gemisch aufgenommen werden, u. dann der Einfluſs untersucht, den der Zusatz von immer mehr Li_2SO_4 auf die Schichtenbildung in dem System W.-A.-$(NH_4)_2SO_4$ ausübt. Auf die Einzelheiten dieser Unters., deren Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt sind, läſst sich hier nicht eingehen, u. Erwähnung mag nur finden, daſs am Anfang der Alkoholgehalt der alkoh. Schicht erhöht, der der wss. Schicht erniedrigt wird, daſs dann aber eine Umkehrung der Erscheinung erfolgt, und die beiden Schichten sich in ihrer Zus. mehr und mehr nähern. Die feste Phase wird zuerst von $(NH_4)_2SO_4$ gebildet, bei immer weiterem Li_2SO_4-Zusatz aber der Reihe nach von $(NH_4)_2SO_4$ + $LiNH_4SO_4$, $LiNH_4SO_4$, $LiNH_4SO_4$ + Li_2SO_4 u. schlieſslich von Li_2SO_4. (Chemisch Weekblad **3**. 569—75. 22/9. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEIMBACH.

K. A. Hofmann, *Verbindungen von Chromtetroxyd mit Äthylendiamin und Hexamethylentetramin.* In Gemeinschaft mit **H. Hiendlmaier** gelang es dem Vf., Äthylendiaminhydrat u. Hexamethylentetramin an Chromtetroxyd zu binden. — Fügt man zu 2 g Chromsäure, in 40 ccm W. gel., 2 ccm *Äthylendiaminhydrat* in der Kälte, so fällt das *Äthylendiaminchromat*, $CrO_4 \cdot C_2H_{10}N_2$, in Form von doppeltbrechenden, citronengelben, am Licht sich bräunenden, viereckigen Tafeln aus, die nach den Diagonalen auslöschen. 100 Tle. W. lösen bei 0° 0,25 Tle. Zur Darst. des *Chromtetroxydäthylendiamins*, $CrO_4 \cdot C_2H_8N_2 \cdot 2H_2O$, filtriert man vom Gemisch von 2 g Chromsäure in 150 ccm W. und 2,2 ccm Äthylendiaminhydrat nach 10 Minuten ab u. setzt zum Filtrat unter Eiskühlung 2 ccm 30%ig. H_2O_2; glänzendes, graugrünes Pulver, u. Mk. lanzettähnliche, langgestreckte, flache Rhomben, die lebhafte Polarisationsfarben, Pleochroismus von Blaſsgrün nach Blaſsviolett u. Auslöschung parallel der langen Diagonalen zeigen; das W. entweicht erst mit der Zers. des Moleküls; beim Erhitzen verpuffen die Kriställchen, sind aber im Dunkeln monatelang beständig; swl. in k., Äthylendiamin- u. H_2O_2-haltigem W.; H_2SO_4 gibt unter O-Entw. eine blaſsviolettrote Lsg., darüber geschichteter Ä. bleibt farblos. — Löst man 0,5 g Chromsäure und 1,5 g *Hexamethylentetramin* in 17 ccm W. und versetzt das Filtrat unter Eiskühlung mit 1 ccm 30%ig. H_2O_2, so erhält man rötlichbraungelbe Kristalle von der Zus. $CrO_4 \cdot C_6H_{12}N_4$; u. Mk. sechszähnige, dicke Rädchen, verpuffen, trocken erhitzt, nicht sehr heftig; swl. in k. W.; in der Siedehitze bildet sich unter O-Entw. eine gelbe Lsg.; Ammoniakwasser löst unter Gasentw. zu gelbem Chromat; KCN-Lsg. färbt sich unter O-Entw. dunkelrot, dann rotgelb; verd. H_2SO_4 zers. unter O-Entw., darüber geschichteter Ä. zeigt keine merkliche Bläuung. Die saure Lsg.

wird allmählich grün, mit überschüss. NH_3 rötlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3181—84. 29/9. [13/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BLOCH.

A. Gawalowski, *Quecksilberchromate.* Aus Quecksilberoxydsalzlsgg., z. B. $Hg(NO_3)_2$, fällt mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und H_2SO_4 (auf $^1/_4$ verd.) zinnoberrotes, körniges *Quecksilbersuperchromat* aus. Der getrocknete Nd. gibt beim Glühen W., O und Hg-Dampf ab und hinterläfst eine bräunlichschwarze, etwas ins Grünliche gehende *Chromoxydmodifikation.* Läfst man bei der Fällung den Zusatz von H_2SO_4 weg, so fällt ein erdiger, flüssig-ziegelroter Nd. von *Quecksilberdichromat* aus, der, nach dem Trocknen geglüht, ebenfalls W., O und Hg entbindet, jedoch eine *zeisig- bis laubgrüne Chromoxydmodifikation* hinterläfst. — Übergiefst man Hg-Metall mit einer k. wss. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und säuert nachher mit konz. H_2SO_4 stark an, so scheidet sich nach mehreren Tagen ein ebenfalls feurig-hellrotes *Quecksilberchromat* (und zwar ein Polychromat) aus, welches, getrocknet und geglüht, ca. 42% einer *laubgrünen Chromoxydmodifikation* hinterläfst. Der Farbenübergang beim Glühprozefs durchläuft die Nuancen von Rot zuerst in Braun und dann erst bei anhaltendem Glühen in Laubgrün. Auch hierbei wird anfangs H_2O, dann O und Hg-Dampf abgegeben. (Pharm. Post **39**. 602. 30/9. Raitz.) BLOCH.

Wold. Isküll, *Über die Kristallformen der Metallide Cd_3Sb_2 und $FeSb_2$.* Die erste Verb. wurde von KURNAKOW dargestellt. Cd_3Sb_2 bildet rhombische, kurze Prismen oder Blätter, 0,75999 : 1 : 0,96872. Härte 3. Strich dunkelgrau. — $FeSb_2$, *Eisendiantimonid*, ist ein Hüttenprod. Rhombisch, stark skelettförmig, 0,549 : 1 : 1,1212. Unvollkommen spaltbar nach {110}, Härte 3, dunkelgrauer Strich. (Z. f. Kristall. **42**. 374—78. 28/9. Petersburg.) ETZOLD.

Organische Chemie.

Richard Meyer, *Über wechselseitigen Austausch organischer Komplexe.* Viel seltener als der Austausch anorganischer Radikale, auch in organischen Verbb., ist der gegenseitige Austausch organischer Radikale. Vf. führt als solche Rkk. an die Umwandlung von Diazoaminoverbb. in Aminoazoverbb. durch aromat. Amine, die B. von Oxyazoverbb. aus Diazoaminoverbb. und Phenolen, die Umwandlung von Diaminodiphenylmethan mit o-Toluidin und dessen HCl-Salz in Diaminophenyltolylmethan u. dgl., von Triaminotriphenylmethan in Triaminotritolylmethan, die B. von Fluoresceïn aus Phenolphtaleïn und Brenzkatechinphtaleïn mittels Resorcin, zuletzt die soeben von BIEHRINGER und BORSUM festgestellten Austauschrkk. zwischen Säureradikalen:

Benzoesäure + Acetylchlorid $\rightleftharpoons$ Benzoylchlorid + Essigsäure,
„ + Acetamid $\rightleftharpoons$ Benzamid + Essigsäure,
„ + Acetanilid $\rightleftharpoons$ Benzanilid + Essigsäure,
Benzoesäureester + Acetamid $\rightleftharpoons$ Benzamid + Essigester,
Oxalsäure + Acetamid $\rightleftharpoons$ Oxamid + Essigsäure,
Benzoylchlorid + Acetanilid $\rightleftharpoons$ Benzanilid + Acetylchlorid.

(Naturw. Rundsch. **21**. 492—94. 20/9. Braunschweig. SKLAREK-Festnummer.) BLOCH.

Arthur Michael, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf Propenoxyd und Propenalkohol. (Sechste Mitteilung zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips).* (Vergl. S. 747). Auf Grund des Verteilungsprinzips läfst sich voraussagen, dafs bei der Anlagerung von HCl an *Propenoxyd* von den beiden Chlor-

hydrinen $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ und $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ das letztere in weit vorwiegendem Maſse entstehen werde. Vf. suchte festzustellen, ob dieses Chlorhydrin ausschlieſslich entsteht, oder ob auch das Isomere, wenn auch in geringem Betrage gebildet werde. Zu dem Ende verglich er das Reaktionsprod. mit einheitlichem Chlorhydrin $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, welches aus Allylchlorid gewonnen worden war. Der Kp. dieses Chlorhydrins lag bei 126—126,5°, das aus Propenoxyd bereitete Prod. siedete bei 127—127,5°; die D^{20} der Präparate war 1,115 bezw. 1,113. Möglicherweise beruhen diese Unterschiede in der Tat auf einer geringen Beimengung von $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ in dem aus Propenoxyd erhaltenen Prod. Auf chemischem Wege aber lieſs sich der Beweis hierfür nicht erbringen. Durch Oxydation des Chlorhydrins mit Chromsäure entstand Chloraceton, bei der Oxydation mit HNO_3 entstand Chloressigsäure. Durch Behandlung mit P_2O_5 entstand ein Gemisch von $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$ und $CH_3 \cdot CH : CHCl$, und zwar annähernd in demselben Verhältnis, wie diese Chlorpropene auch aus dem aus Allylchlorid dargestellten Chlorhydrin gebildet werden. — Zu bemerken ist aber, daſs die Methoden zum Nachweis von $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ nicht ausreichen, um dessen Ggw. im Betrage von einigen % in einem Gemisch festzustellen.

Bei der Einw. von HCl auf *Propenalkohol* sollte der Theorie nach ein Gemisch von viel $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ und wenig $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ entstehen. Es konnte aber vom Vf. nur nachgewiesen werden, daſs ein so hergestelltes Präparat der Hauptsache nach aus $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ bestand, und die etwaige Anwesenheit des Isomeren bleibt ungewiſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2785—89. 29/9. [2/7.] Tufts Coll. Mass. U. S. A.) PRAGER.

Arthur Michael u. **Virgil L. Leighton**, *Über die Einwirkung von Salzsäure auf Isobutenoxyd.* (*Siebente Mitteilung zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.*) (Vgl. das vorstehende Ref.) Durch Einleiten von HCl in *Isobutenoxyd* entsteht ein zwischen 127—130° sd. Isobutenchlorhydrin, welches sich in seinem chemischen Verhalten auffallend von dem Isobutenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ (aus Isobuten u. unterchloriger S.) unterscheidet. Es bildet nämlich mit Na_2CO_3, K-Acetat oder auch W. beträchtliche Mengen Isobutyraldehyd, während das Chlorhydrin, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$, nur Spuren Aldehyd liefert. Aus der Menge des abspaltbaren Chlors konnte man schlieſsen, daſs das aus Isobutenoxyd entstehende Isobutenchlorhydrin ein Gemisch von 1 Teil $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ mit 2 Teilen $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ sei. Dieses Resultat wird bestätigt durch die Zers. des Prod. mit P_2O_5. Hierbei entstand nämlich ein Gemisch der isomeren Chlorisobutene, dessen Menge nur $^2/_3$ so groſs war, als wenn es aus einem ganz aus $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ bestehenden Prod. hervorgegangen wäre.

Die Publikation bringt noch theoretische Erörterungen über die Wirkung der Phenylgruppe auf ein unmittelbar an den Benzolkern gebundenes C-Atom und im Zusammenhang damit eine Erklärung für die Basizität von Diphenyljodoniumhydroxyd. In dieser Beziehung muſs auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2789—95. 29/9. [2/7.] TUFTS Coll. Mass. U. S. A.) PRAGER.

B. Holmberg, *Über die Dithiocarbaminglykolsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vergl. J. f. pr. Chem. [2] **71**. 264; C. **1905**. I. 1228.) Aus der Säure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot SC_2H_5$ und NH_3 entsteht nicht die Dithiocarbaminglykolsäure, wie zu erwarten war, sondern eine Substanz, die möglicherweise ein neues Anhydrid derselben ist. — Die *Dithiocarbaminglykolsäure* selbst, das *Hydrat* der alten *Rhodaninsäure*, $C_3H_5O_2NS_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$, wird erhalten, wenn man 32 g Ammoniumdithiocarbamat in W. löst und eine äquivalente Lsg. von chloressigsaurem Na zugibt; sie bildet weiſse, dünne Blättchen oder breite Nädelchen (aus Aceton +

Chlf.), färbt sich bei 100° grau, schm. bei 136—137° zu einer gelben Fl., ist ll. in A. und Aceton, schwerer l. in W. u. Ä., fast unl. in Chlf. Beim Schmelzen oder in Berührung mit W., besonders warmem, geht sie in ihr *Anhydrid*, $C_3H_3ONS_2$, über; dieses entsteht auch aus Thioglykolsäure u. Thioharnstoff, $HO_2C \cdot CH_2SH + CS(NH_2)_2 = CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH + NH_3 + H_2O$, wird dargestellt, indem man die aus äquivalenten Mengen Ammoniumdithiocarbamat und chloressigsaurem Na entstehende Lsg. mit Essigsäure versetzt und 24 Stdn. stehen läfst, und bildet dünne, gelbe Blätter vom F. 168—169° unter Zers. und der Löslichkeit 1 : 37 in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3068—69. 29/9. [14/8.] Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

G. B. Frankforter und **Rodney M. West**, *Die Entwicklung von Formaldehydgas aus Lösungen bei deren Einwirkung auf Kaliumpermanganat.* Vff. haben früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 714; C. **1905**. II. 516) gezeigt, dafs eine lebhafte Rk. eintritt, wenn konz. *Formaldehydlsg.* mit gepulvertem $KMnO_4$ in Berührung kommt. Dabei werden unter starker Wärmeentw. CO_2, Ameisensäure u. eine grofse Menge Formaldehydgas in Freiheit gesetzt. Lange Zeit fortgesetzte Verss., die bei der Oxydation einer bekannten Menge Formaldehyd gebildete Wärmemenge zu bestimmen, haben gezeigt, dafs es aufserordentlich schwierig ist, übereinstimmende Resultate zu erhalten, weil die Beschaffenheit des $KMnO_4$, die Stärke der Formaldehydlsg., die Geschwindigkeit des Zuflusses zum Permanganat und andere Faktoren sowohl die Menge des in Freiheit gesetzten Formaldehydgases, als auch die gebildete Wärmemenge wesentlich beeinflussen. Vff. haben deshalb ihre Verss. zunächst darauf beschränkt, die Bedingungen festzustellen, unter denen durch Permanganat die gröfste Menge Formaldehydgas in Freiheit gesetzt wird. Es zeigte sich, dafs die gröfste Ausbeute an Formaldehydgas, und zwar ca. 75% der angewandten Menge erhalten wird, wenn 50 ccm einer 38%igen Formaldehydlsg. in der Weise auf 200 g eines Gemisches aus gleichen Teilen gepulverten Permanganats u. Sand tropfen gelassen werden, dafs die Rk. in 30 Minuten beendet ist. Zur Absorption des in Freiheit gesetzten Formaldehydgases werden am besten 500 bis 1000 ccm W. verwendet. Weitere Verss. der Vff. zur Best. der bei der Rk. gebildeten Mengen CO_2 u. Ameisensäure sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1234—38. Sept. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

W. Tischtschenko, *Über die Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf Aldehyde. Die Esterkondensation als neue Kondensationsform der Aldehyde.* Der Vf. gibt zunächst eine ausführliche Literaturübersicht der Umwandlungs- und Kondensationsrkk. der Aldehyde unter dem Einfluſs von sauren und alkal. Reagenzien. Zuerst wird die Rk. von CANNIZZARO (LIEBIGS Ann. **88**. 129) besprochen, nach welcher sich aromatische Aldehyde unter dem Einfluſs von alkal. Mitteln in S. und A. umwandeln. Ferner weist er auf die Benzoinkondensation, die trimolekulare Kondensation unter B. der Para- und Metaverbb. und die Aldolkondensation und Bildung ungesättigter Aldehyde hin. Besonders ausführlich werden die letzteren Reaktionen und im Anschluſs hieran die Arbeiten von LIEBEN besprochen. Eingehend erörtert der Vf. die Wirkung der kondensierenden Reagenzien, insbesondere der alkalischen, und die Anwendung der CANNIZZAROschen Rk. auf Aldehyde der Fettreihe.

Die Aluminiumalkoholate müssen ihrem Charakter gemäfs ebenfalls kondensierende Eigenschaften, gleich den SS. und Basen, zeigen. Da diese Verbb. durch W. zers. werden, so kann nur in wasserfreien Medien mit ihnen gearbeitet werden. Dadurch tritt das Verhalten der Aldehyde zum Kondensationsmittel viel deutlicher hervor. — Die ersten Verss. wurden bereits 1899 unternommen, als das Verhalten

der Aldehyde zu den Alkalien noch nicht aufgeklärt war, und zeigten, daſs die Rk. zur B. von Estern führt (vgl. die Rk. von CANNIZZARO).

Einw. von Aluminium- und Magnesiumalkoholaten auf Paraformaldehyd. Nach einer kritischen Zusammenstellung der Literaturangaben über die Kondensationsrkk. des Formaldehyds geht der Vf. zu seinen eigenen Verss. über. Der erste — mit Paraformaldehyd u. Aluminiumäthylat — gab keine einheitlichen Resultate, infolge von Nebenrkk. Für weitere Verss. wurde Aluminiummethylat genommen. 7 g desselben mit etwa 156 g Trioxymethylen gaben etwa 131 g *Ameisensäuremethylester*. Im Rückstand vom abdestillierten Ester fand man neben anderen Produkten Aluminiumformiat. An Stelle des Aluminiummethylats kann man mit gleichem Erfolg als Kondensationsmittel auch die Magnesiumverb. anwenden. Nachdem der Ester abdestilliert war, verblieb im Rückstand aufser Magnesiummethylat und -formiat noch die *Verbindung* $Mg[O \cdot CH(OCH_3)_2]_2$ (?). — In diesen Fällen wurden die trockenen Komponenten ohne Lösungsmittel in Rk. gebracht.

Benzaldehyd und Aluminiumäthylat. Die Rk. erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einigen Tagen wird die gelbe, sirupöse Fl. der Dest. im Vakuum unterworfen. Als Hauptprod. entsteht in einer Ausbeute von 88% *Benzoesäurebenzylester* vom F. 21°, Kp_{766}. 323—324°:

$$2\,C_6H_5CHO = C_6H_5COOCH_2C_6H_5.$$

Aufserdem enthalten die ersten Fraktionen des Destillates nicht in Rk. getretenen Benzaldehyd, ferner *Benzylalkohol* und *Benzoesäureäthylester;* dieser wird nach der folgenden Gleichung in geringer Menge gebildet:

$$3\,C_6H_5COOCH_2C_3H_5 + Al(OC_2H_5)_3 = Al(OCH_2C_6H_5)_3 + 3\,C_6H_5COOC_2H_5.$$

Der feste in Ä. ll. Destillationsrückstand enthält benzoesaures Aluminium und Aluminiumbenzylat (?).

Aluminiumalkoholate und Acetaldehyd. Eine besondere Serie von Verss. wurde angestellt, um den Einfluſs der Menge des Alkoholats, der Temperatur und geringer Mengen von W. auf den Verlauf der Rk. zu studieren: Mit der Erhöhung der Alkoholatmenge nimmt die Menge des nicht in Rk. getretenen Aldehyds ab. — Die günstigste Ausbeute (69%) an *Essigsäureäthylester* erhält man, wenn die Menge des zur Rk. verwendeten Alkoholats 15% von derjenigen des Aldehyds beträgt. — Unterschiede in der Temperatur bis zu einer gewissen Grenze wirken wenig auf die Ausbeute des Hauptprod. der Rk. — In Ggw. selbst geringer Mengen von W. (auf 50 g Aldehyd und 5 g Alkoholat wurden 0,8 g W. genommen) ist das Hauptprod. der Rk. *Aldol*, welcher bei 120° in W. und Crotonaldehyd zerfällt.

Eine Verringerung der Alkoholatmenge führt zur Verringerung der Essigestermenge u. Erhöhung der Ausbeute an hochsd. Prodd., wenn die zur Rk. verwendeten Prodd. vollkommen wasserfrei sind. Für die Hauptverss. wurde daher die Menge des Alkoholats zu 4—5% der Aldehydmenge genommen, um möglichst auch die hochsd. Prodd. der Rk. eingehender studieren zu können. Es konnten aufser dem Hauptprodukt konstatiert werden:

1. *Aldol;* 2. *Crotonaldehyd;* 3. *Äthylalkohol;* 4. *β-Oxybuttersäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, vom Kp_8. 72—74°; 5. das *Acetin* des *β-Oxybuttersäureäthylesters*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, vom Kp_8. 92—94°; 6. das *Monoacetin* des *β-Butylenglykols*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OC_2H_3O)$, vom Kp_8. ca. 95°; 7. das *Diacetin* des *β-Butylenglykols*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OC_2H_3O)$, vom Kp_8. 97—99°; 8. *Acetal (?);* 9. *Paraldehyd (?);* 10. *Crotonsäure.*

1. Aldehyd geht in Essigsäureäthylester über nach der Gleichung:

$$CH_3CHO + CH_3CHO = CH_3COOC_2H_5.$$

2. Aldehyd kann ferner sich zu Aldol kondensieren:

$$CH_3CHO + CH_3CHO = CH_3CH(OH)\cdot CH_2CHO.$$

3. Aldehyd gibt mit Aldol den β-Oxybuttersäureäthylester:

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO + CH_3CHO = CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5.$$

4. Aldehyd liefert mit Aldol das Monoacetin des β-Butylenglykols:

$$CH_3CH(OH)\cdot CH_2CHO + CH_3CHO = CH_3CH(OH)CH_2CH_2OCOCH_3.$$

5. Aldol zerfällt zum Teil in Wasser und Crotonaldehyd:

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO = CH_3CH:CH\cdot CHO + H_2O.$$

6. Aldehyd geht in Paraldehyd über: $3CH_3CHO = (CH_3CHO)_3$.

7. Höchst wahrscheinlich liefert Acetaldehyd mit Äthylalkohol in Ggw. des Alkoholats Acetal: $CH_3CHO + 2C_2H_5OH = CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$.

8. Das Alkoholat wird durch W. in Äthylalkohol und Aluminiumhydroxyd zerlegt: $Al(OC_2H_5)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3C_2H_5OH$.

9. Die neutralen Aluminiumsalze, insbesondere das Acetat, reagieren mit den Hydroxylgruppen der Ester und liefern basische Salze; hierbei wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe gegen die Acetylgruppe ausgetauscht. Dieser Vorgang spielt sich offenbar bei höherer Temperatur während der Dest. ab, nachdem der gröfste Teil des Äthylalkohols bereits entfernt ist:

$$2CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5 + Al(C_2H_3O_2)_3 =$$
$$2CH_3CH(C_2H_3O_2)CH_2CO_2C_2H_5 + Al(C_2H_3O_2)(OH)_2.$$
$$2CH_3CH(OH)CH_2CH_2(C_2H_3O_2) + Al(C_2H_3O_2)_3 =$$
$$2CH_3CH(C_2H_3O_2)CH_2CH_2(C_2H_3O_2) + Al(C_2H_3O_2)(OH)_2.$$

Derart wird das Acetin des β-Oxybuttersäureäthylesters und das Diacetin des β-Butylenglykols gebildet.

10. Bei den wiederholten Deststs. wird der Crotonaldehyd zu Crotonsäure oxydiert. Diese kann sich auch durch Wasserabspaltung aus β-Oxybuttersäure bilden.

Der Hauptprozefs besteht in der Umwandlung zweier Moleküle Acetaldehyd in Essigsäureäthylester; er verläuft also analog wie beim Formaldehyd u. Benzaldehyd. (Forts. folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 355—418. 15/7. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

E. Schulze, *Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins.* SCHULZE und BOSSHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 390) fanden, dafs die 4%ige wss. Lsg. eines aus Zuckerrüben dargestellten Glutamins eine bestimmbare Drehung nicht hervorbrachte u. erst nach Zusatz von wenig H_2SO_4 oder Oxalsäure schwach rechtsdrehend war. SELLIER (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 754; C. **1904**. I. 789) fand für eine wss. Lsg. eines ebenfalls aus Zuckerrüben dargestellten Glutamins $[\alpha]_D^{20} = +6{,}15^0$, nahm daher eine Isomerie zu dem von SCHULZE und BOSSHARD untersuchten Glutamin an. Neuerdings untersuchte 7 Präparate, die teils aus Runkelrüben (Beta vulgaris), teils aus den Achsenorganen etiolierter Keimpflanzen des Kürbis (Cucurbita Pepo), teils aus Keimpflanzen des weifsen Senfes (Sinapis alba) und teils aus den Wedeln des Adlerfarns (Pteris aquilina) dargestellt waren, feine, weifse Nadeln bildeten und farblose, wss. Lsgg. gaben, zeigten in 4%ig. wss. Lsg. bei 18—19° Schwankungen für $[\alpha]_D$ von $+1{,}9^0$ bis $+9{,}5^0$. Zur Erklärung dieser Schwankungen, die sich nicht auf Beimengungen zurückführen lassen, kann man annehmen, dafs sich in diesen Präparaten neben rechtsdrehendem Glutamin auch wechselnde Mengen von dessen optischer Antipode vorfinden (vgl. PIUTTIS Befund beim Asparagin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 691). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2932—33. 29/9. [13/8.].) BLOCH.

G. Malfitano, *Die Stärkesubstanzen, studiert mit Hilfe unserer Kenntnisse des kolloidalen Zustandes.* Vf. weist auf die Rolle der Elektrolyte im Verhalten der Substanzen $(C_6H_{10}O_5)_n$ hin, die den kolloidalen Lsgg. dieser Körper stets beigemengt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 400—3. [20/8.*].) RONA.

Fritz Lippich, *Über Isobutylhydantoinsäure und über eine Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen von Leucin.* Die Rk. von BAUMANN u. HOPPE-SEYLER: Kochen einer Lsg. von Glykokoll und überschüssigem Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser, B. von Hydantoinsäure, stellt vermutlich eine allgemeine Bildungsweise der *Hydantoinsäuren* mindestens aus den α-Aminosäuren vom Glykokolltypus vor. Aus Leucin entsteht auf diese Weise *Isobutylhydantoinsäure*, $C_7H_{14}O_3N_2$, lange Nadeln (aus A.), F. 205° unter Wasserabspaltung, swl. in k. W., wl. in verd. SS., ll. in Alkalien, unl. in Ä.; das Ba-Salz ist kristallinisch und in W. ll. Auf diese Rk. läfst sich ein *Nachweis von Leucin*, in Mengen bis zu 0,01 g herab, gründen, man kocht den fraglichen Körper mit einem nicht zu grofsen Überschufs von Harnstoff und einem (bei kleinen Mengen Leucin nicht zu grofsen) Überschufs von Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtriert, leitet CO_2 ein, filtriert abermals, wäscht einige Male mit W. nach, dampft auf dem Wasserbad auf ein kleineres Volumen ein, filtriert event. nochmals und säuert das klare Filtrat vorsichtig mit Essigsäure an, worauf ein kristallinischer Nd. von den oben angegebenen Eigenschaften ausfällt. Die Ggw. selbst gröfserer Mengen von Glykokoll und Tyrosin stört nicht. — Vf. prüfte noch Aminovaleriansäure und Tyrosin auf das Verhalten gegen Harnstoff u. $Ba(OH)_2$ u. wird später darüber berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2953—56. 29/9. [14/8.] Prag. Med.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Walter Peters, *Über Reaktionen bei tiefer Temperatur.* (*1. Mitteilung: Cyanide.*) Die Unterss. VORLÄNDERS über die HCl-Addition an ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1644; C. **1904**. I. 1602) haben den Vf. veranlafst, das Verhalten organischer Basen gegen HCN bei der Temperatur des Gemisches von fester CO_2 und Ä. zu studieren. — Aromatische Amine, Phosphine, Pyrrol, Methylketol, Pyridin, Chinolin, Chinin und Morphin erwiesen sich als indifferent. Basen (s. u.), deren Dissociationskonstante 0,047 oder gröfser ist, gingen mit HCN Verbb. ein, die sich alle unter 0° zers. Die Verbb. wurden durch Zusammengiefsen der auf —70° abgekühlten äth. Lsgg. der betreffenden Base u. der HCN und durch Verdampfen des Ä. über fl. Luft gewonnen. — Zum Vergleich wurde das Verhalten den Basen gegen o- und p-Nitrophenol untersucht. Propylamin gab mit dem o-Körper, Diäthylamin und Piperidin mit beiden, Dimethylhydrazin mit der p-Verb. gelbe, bei Zimmertemperatur beständige Verbb. Propylamin gab mit p-Nitrophenol, Tripropylamin und Coniin mit beiden, Dimethylhydrazin mit der o-Verb. gelbgrüne bis orangefarbene Lsgg. — 1,2,4-Dichlorphenol bildet mit Diäthylamin eine bei —70° aus Ä. kristallisierende Verb., die sich in w. Ä. l. und bei Zimmertemperatur beständig ist. — *Propylammoniumcyanid.* Sehr unbeständig. — *Diäthylammoniumcyanid.* Weifs, körnig, l. in A., unl. in Ä., PAe., Aceton u. Toluol; zers. sich zwischen —20 u. —30°. — *Triäthylammoniumcyanid.* Nadeln, zers. sich zwischen —40 u. —50°. — *Dimethylhydraziniumcyanid.* Nadeln, zers. sich zwischen 0 und —10°; Löslichkeit wie die Diäthylammoniumverb. — *Pentamethylendiammoniumcyanid*, zers. sich bei —40 bis —50°. — *Piperidiniumcyanid.* Körnig, zers. sich zwischen —25 u. —35°. — *Coniiniumcyanid* zers. sich zwischen —40 u. —50°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2782—84. 29/9. [6/8.] Leipzig. I. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

K. A. Hofmann u. **E. Seiler**, *Verbindungen von Quecksilberchlorid und Alkoholen mit Dicyklopentadien.* (Vgl. Hofmann, Sand, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1340; C. **1900**. I. 1264.) Bei der Einw. von $HgCl_2$ auf alkoh. Lsgg. von Dicyklopentadien erfolgt mit dem Eintritt der HgCl-Gruppe in das Dicyklopentadien auch die Anlagerung von Alkoxyl. Die *Methoxylverbindung* $ClHg \cdot C_{10}H_{12} \cdot OCH_3$ bildet spitze, schwach gelbliche Nadeln (aus 2 Vol. CH_3OH u. 1 Vol. W.), F. 133°, ll. in CH_3OH, A., Ä., Aceton, Bzl., Gasolin, Eg.; mit HCl u. beim Kochen mit KCN-Lsg. bildet sich, neben $HgCl_2$ u. CH_3OH, Dicyklopentadien zurück, mit konz. H_2SO_4 u. $C_6H_5CO_2H$ entsteht Benzoesäuremethylester; konz. H_2SO_4 gibt beim Erwärmen eine intensiv rosa gefärbte, grün fluoreszierende Lsg.; aus der Lsg. in h. Alkalilauge fällt auf Zusatz von S. das Chlorid wieder aus. — Die *Äthoxylverbindung* $ClHg \cdot C_{10}H_{12} \cdot OC_2H_5$ bildet farblose, doppelbrechende, geriefte, spitz zulaufende Prismen (aus wss. CH_3OH), F. 98°; zeigt gegen HCl, H_2SO_4, KCN u. KOH analoges Verhalten wie die Methoxylverb. Aus der Beständigkeit der Verb. bei langem Aufbewahren im Vakuum und bei 90°, sowie der kryoskopischen Best. in Bzl.-Lsg. folgt, dafs der A. nicht kristallinisch, sondern fest gebunden ist. Das Vorhandensein einer noch ungesättigten Bindung beweist der Verbrauch an Permanganatlsg. — Aus Amylalkohol, gesättigter, wss. $HgCl_2$-Lsg. und Dicyklopentadien erhält man die Verb. $ClHg \cdot C_{10}H_{12} \cdot OC_5H_{11}$, schweres Öl, F. ca. 12°. — Bei Verwendung von reinem Äther statt A. kann man keine analogen Prodd. erhalten.

Das aus alkoh. Lsgg. von *Cyklopentadien* u. $HgCl_2$ erhaltene weifse Reaktionsprod. färbt sich unter der alkoh. Fl. auch bei Ausschlufs von Luft u. Licht braunviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3187—90. 29/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) Bloch.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen.* IV. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 172—202. — C. **1905**. II. 1725.) Roth-Cöthen.

A. Hantzsch, *Über Pseudosäuren. Antwort auf Herrn Eulers Kritik.* (Vgl. S. 505.) Vf. weifst die Eulersche Kritik zurück und gibt für die Rk. zwischen *Phenylnitramin*, bezw. Benzoesäure und NH_3 folgende genaue Ausführungsvorschrift: Setzt man nicht nach Euler eine 0,03-n. Lsg. von NH_3 in Bzl., sondern eine etwa zehnmal so verd. Lsg. tropfenweise unter Schütteln zu einer nach Euler bereiteten Lsg. von Phenylnitramin in Bzl., so wird das NH_4-Salz aus der kurze Zeit klar bleibenden Fl. langsam gefällt, während unter gleichen Bedingungen das NH_4-Salz der Benzoesäure sofort gefällt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2703—5. 29/9. [24/7.].) Prager.

F. M. Jaeger, *Kristallographische Untersuchungen an in der Aminogruppe substituierten 1,2,4-Dinitroanilinen und deren Derivaten.* Vf. vervollständigt seine (Z. f. Kristall. **40**. 113—46; C. **1905**. I. 927) gemachten Angaben durch Unters. einer Reihe von Mulder und Van Romburgh dargestellter Präparate. *1,2,4-Dinitromonoäthylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot (NH)^1(C_2H_5)$, F. 114°. Aus Aceton trikline (pinakoidale) dünne Tafeln nach der Basis, 0,9745 : 1 : 1,2251, $\alpha = 104°\ 18{,}75'$, $\beta = 83°\ 22'$, $\gamma = 146°\ 34{,}5'$. D^{10}. 1,451. Pleochroismus hellgelb-hochgelb. — *1,2,4-Dinitromethyläthylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)(C_2H_5)$, F. 59°. Aus Aceton abgeplattete, sehr anomale, aus A. nadelförmige, meßbare Kristalle. Triklin-pinakoidal, 1,1497 : 1 : 1,6639, $\alpha = 75°\ 46'$, $\beta = 92°\ 33'$, $\gamma = 68°\ 57{,}25'$. D^{10}. 1,429. Pleochroismus: gelb-orange. — *1,2,4-Dinitroäthyl-n-propylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1 C_2H_5) \cdot (C_3H_7)$, F. 55°. Aus A. dünne, rhombisch-bipyramidale Blätter, 1,0535 : 1 : 1,8455. Spaltbar nach {100}. D^{10}. 1,343. Schwacher Pleochroismus: gelb-orangegelb. — *1,2,4-Dinitromonoisopropylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1H(C_3H_7)$, F. 95°. Aus A. +

Aceton dicke, langgestreckte, abgeplattete Nadeln. Triklin-pinakoidal, 1,7354 : 1 : 2,7401, $\alpha = 104^0\ 33{,}75'$ $\beta = 61^0\ 17'$, $\gamma = 94^0\ 47{,}5'$. D^{10}. 1,463. Pleochroismus: hellgelb-ranunkelgelb. — *1,2,4-Dinitrodiisobutylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_4H_9)_2$, F. 112°. Aus A. in Nadeln oder Prismen. Monoklin-prismatisch, 1,0717 : 1 : 1,8248, $\beta = 63^0\ 5{,}5'$, D^{12}. 1,179. — *1,2,4-Dinitromonoallylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1H(C_3H_5)$, F. 76°. Aus Aceton grofse Kristalle von wechselvollem Habitus. Triklin-pinakoidal, 1,0251 : 1 : 1,9265, $\alpha = 71^0\ 16{,}5'$, $\beta = 111^0$, $\gamma = 116^0\ 40'\ 20''$. D^{10}. 1,412. *1,2,4,6-Trinitromonoäthylnitranilin*, $C_6H_2(NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_2H_5) \cdot (NO_2)$, F. 96°. Aus Aceton gestreckte Tafeln. Monoklin-prismatisch, 1,4187 : 1 : ?, $\beta = 86^0\ 23{,}25'$. Basale Spaltbarkeit. D^{10}. 1,644. — *1,2,4,6-Trinitroisopropylnitranilin*, $C_6H_2(NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_3H_7) \cdot (NO_2)$, F. 108°. Aus Aceton abgeplattete, kurze Prismen. Monoklin-prismatisch, 0,9969 : 1 : 0,6962, $\beta = 78^0\ 32'\ 40''$. Spaltbarkeit nach m. D^{10}. 1,563. — *1,2,4,6-Trinitroäthylisopropylanilin*, $C_6H_2(NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1 \cdot (C_2H_5) \cdot (C_3H_7)$, F. 109°. Aus Aceton + Äthylacetat triklin-pinakoidale Platten, a : c = 2,0162 : 1, $\alpha = 74^0\ 59{,}75'$, $\beta = 99^0\ 17'$, $\gamma = 111^0\ 16{,}5'$. Gut spaltbar nach a u. b. Starker Pleochroismus: hochgelb-orange. D^{10}. 1,407. — *1,2,4,6-Trinitrodipropylanilin*, $C_6H_2(NO_2)^6 \cdot (NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_3H_7)_2$, F. 38°. Aus Aceton + Chlf. gestreckte, etwas abgeplattete Säulen. Triklin-pinakoidal, 1,3327 : 1 : 1,811, $\alpha = 119^0\ 45'\ 40''$, $\beta = 71^0\ 38'$, $\gamma = 102^0\ 35'\ 15''$. Sehr vollkommen spaltbar nach {100} und {010}. Starker Pleochroismus: orange-hellschwefelgelb. D^{10}. 1,373. *1,2,4-Dinitromethylphenylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(CH_3)(C_6H_5)$, F. 166°. Aus A. + Aceton kurze, dünne Tafeln oder Nadeln. Monoklin-prismatisch, 1,1518 : 1 : 1,6968, $\beta = 86^0\ 1'$. Starker Pleochroismus auf a: hellorange-blutrot. D^{10}. 1,406. — *1,2,4-Dinitroäthylphenylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_2H_5) \cdot (C_6H_5)$, F. 95°. Aus A. monokline Prismen, 0,4933 : 1 : 0,6586, $\beta = 78^0\ 6'\ 15''$. Spaltbar nach {010}, unvollkommen nach {011}. Starker Pleochroismus: orangerot-gelborange. D^{10}. 1,364. *1,2,4-Dinitrobenzylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1H(C_7H_7)$, F. 116°. Aus Aceton dünne Tafeln oder Nadeln. Triklin-pinakoidal, 1,0385 : 1 : 0,8586, $\alpha = 107^0\ 57'$, $\beta = 139^0\ 47'$, $\gamma = 78^0\ 23'$. Starker Pleochroismus: hellgrüngelb-hochgelb. D^9. 1,456. *1,2,4-Dinitromethylbenzylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_6H_3) \cdot (C_7H_7)$, F. 144°. Aus A. + Ä. kurze, monokline Prismen, 1,5086 : 1 : 0,6638, $\beta = 71^0\ 40'$. D^{10}. 1,404. — *1,2,4-Dinitroäthylbenzylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_2H_5) \cdot (C_7H_7)$, F. 73°. Aus Aceton monokline Kristalle von rhomboedrischem, etwas abgeplattetem Habitus, 1,7258 : 1 : 1,3087, $\beta = 84^0\ 5'$. Sehr vollkommen spaltbar nach c. D^{10}. 1,369. — *1,2,4-Dinitrophenylbenzylanilin*, $C_6H_3(NO_2)^4 \cdot (NO_2)^2 \cdot N^1(C_6H_5)(C_7H_7)$, F. 168°. Aus Äthylacetat nach der Orthodiagonale gestreckte, monokline Säulen, 1,1373 : 1 : 1,3645, $\beta = 64^0\ 21{,}5'$. D^{10}. 1,396. (Z. f. Kristall. **42**. 351—69. 28/9. Zaandam.) ETZOLD.

J. Tröger und **F. Schaub**, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolchlorid, bezw. -sulfat.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **72**. 511; C. **1906**. I. 343.) Es empfiehlt sich, zur Gewinnung einer reinen *Sulfosäure* von der Zus. $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, das bei der Einw. von SO_2 auf Diazo-m-toluolsalz in wss. Lsg. entstehende Rohprod. durch Auskochen mit W. zu reinigen und darauf im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Die Reinigung der Sulfosäure über das K-Salz ist nicht absolut zuverlässig. Zur Darst. des K-Salzes, $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$, gibt man die feste Sulfosäure in eine konz. wss. Kaliumcetatlsg. und kristallisiert das sich bereits in der Kälte bildende Salz aus der mit W. hinreichend verd. Reaktionsfl. um, ohne es zuvor abzusaugen. In analoger Weise erhält man das Na- und NH_4-Salz, $C_{14}H_{15}O_3N_4SNa$ und $C_{14}H_{15}O_3N_4NH_4$. Zur Darst. des Anilin-, p-Toluidin- und p-Xylidinsalzes trägt man die feste Sulfosäure in die neutrale essigsaure Lsg. der Base ein und kristallisiert das Salz aus der Reaktionsfl. unter Zusatz von so viel A. um, dafs das Salz beim Erwärmen in Lsg. geht. $C_{14}H_{16}O_3N_4S.C_6H_5NH_2$,

bräunliche Kristalle, F. 151—152°. $C_{14}H_{16}O_3N_4S.C_7H_7NH_2$, dunkelgelbe Blättchen, F. 154°. $C_{14}H_{16}O_3N_4S.C_8H_9NH_2$, hellbraune Kristalle, F. 165°. — Die Darst. der Sulfosäure durch Diazotieren von m-Toluidinsulfat in Eg.-Lsg. mittels Amylnitrit und Behandeln der mit Eisw. verd. Diazolsg. mit SO_2 bot keine Vorteile. (Arch. der Pharm. **244**. 302—7. 11/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Tröger und **M. Franke**, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazobenzolsulfat.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **72**. 511; C. **1906**. I. 343 u. vorst. Ref.) Die B. der roten Sulfosäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ erfolgt nur bei gewissen Konzentrationsverhältnissen der wss. Diazolsg.; bei gröfserer Verdünnung erhält man das Sulfazid, während bei Ggw. von viel überschüssiger H_2SO_4 nur schwefligsaures Diazosalz entsteht. Man diazotiert am besten 15 g Anilin in Ggw. von 300—500 g W. und 50 g konz. H_2SO_4 in üblicher Weise, leitet SO_2 in die gut gekühlte Lsg., saugt u. prefst nach mehrstündigem Stehen die abgeschiedene Sulfosäure ab und wäscht sie mit möglichst wenig W. nach, da sie in W. leichter l. ist, als die aus m-Toluidin entstehende Sulfosäure. Aus letzterem Grunde kann die Sulfosäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ zur weiteren Reinigung auch nicht mit W. ausgekocht werden, sondern die Reinigung mufs auf dem Wege über das Ammoniumsalz erfolgen. Zu diesem Zweck trägt man die rohe Sulfosäure in eine Ammoniumacetatlsg. ein und kristallisiert das Salz, ohne es zuvor abzusaugen, unter Zusatz einer genügenden Menge W. aus der Reaktionsfl. um. $C_{12}H_{11}O_3N_4S.NH_4$, bräunliche Blättchen. $C_{12}H_{12}O_3N_4S.C_6H_5NH_2$, goldglänzende Blättchen, F. ca. 165° unter Zers. $C_{12}H_{12}O_3N_4S.C_7H_7NH_2$, orangefarbige Kriställchen, F. ca. 172° unter Zers. $C_{12}H_{12}O_3N_4S.C_8H_9NH_2$, goldgelbe, wollige Kristallmasse, F. ca. 177° unter Zers. (Arch. der Pharm. **244**. 307—12. 11/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Carl Schwalbe, *Reduktion von aromatischen Sulfosäuren zu Merkaptanen mittels Alkalisulfhydraten.* Der Vf. gelangte zu *Thiophenolen* in einer der üblichen Phenolschmelze analogen Rk., indem er Sulfosäuren mit Alkalisulfhydraten unter Druck schmolz. Die Rk. verläuft jedoch in vielen Fällen sehr komplex. — Aus *β*-Naphtalinsulfosäure, deren Na-Salz mit einer 50%ig. Lsg. von KSH angeteigt war, erhielt er so in eisernen Autoklaven bei 200—220° unter 10—12 Atm. Druck (Glasröhren zerplatzen regelmäfsig) *β-Naphtol*, das in PAe. swl. ist, und in PAe. sll. *β-Thionaphtol*, F. 81°, ll. in Ä., gibt in alkoh. Lsg. mit Bleiacetat rote bis dunkelbraune, mit alkoh. $HgCl_2$ weifsgelbe Ndd.; kombiniert mit Diazoverbb., gibt mit diazotiertem Safranin einen lichtechten Farbstoff von Bordeauxnuance, ein Analogon des Indoinblaus; aufserdem entstehen bei der Rk. noch Naphtalin und in verd. Alkali unl. *β-Naphtyldisulfid*, Kristalle (aus A.), F. 139°, geht durch Erhitzen mit KSH und etwas A. in *β*-Thionaphtol über. KSH scheint bei dieser Rk. besser zu wirken als NaSH; enthält das KSH K_2S, so wird die B. von *β*-Naphtol begünstigt. — In gleicher Weise entsteht aus Benzolsulfosäure wenig eines merkaptanartig riechenden Öles und ein braunschwarzer, chlorechter Schwefelfarbstoff, aus m-Benzoldisulfosäure wenig eines merkaptanähnlich riechenden braunen Sirups und ein olivgrüner Farbstoff, aus Primulin bei 200° ein braunschwarzer Schwefelfarbstoff, aus Thioflavin S bei 200° ein broncefarbiger, chlorechter Farbstoff von den Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe. Aus Safraninsulfosäuren wurden nur farblose Reduktionsprodd. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3102—5. 29/9. [15/8.] Darmstadt. Inst. f. org. Chem. a. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

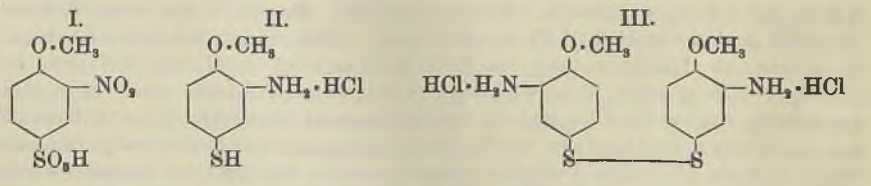
R. Gnehm und **O. Knecht**, *Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfosäuren.* (Vgl. S. 872.) Die Vff. studierten zunächst die o-Nitroanisol-p-sulfosäure und ihre Deri-

vate u. erhielten dann durch Reduktion des Chlorids p-Methoxy-m-aminothiophenol, das durch entsprechende Oxydation mit Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure einen blauen, wahrscheinlich nicht einheitlichen Farbstoff liefert. Letzterer steht in seinem Verhalten zwischen Thiazinen und Schwefelfarbstoffen.

Zur Darst. der *o-Nitroanisol-p-sulfosäure* (I.) behandelt man o-Nitroanisol mit Chlorsulfosäure unter Kühlung, vertreibt die HCl durch Luft, trägt die M. in k. NH_3-Lsg. ein, kocht die entstandene Lsg. des NH_4-Salzes mit $BaCl_2$ und setzt das Ba-Salz mit H_2SO_4 um. Durchsichtige Tafeln (aus W.) oder weifse Nadeln, bezw. Prismen (aus Essigester-Bzl.); verglimmt beim Erhitzen, ohne zu schm.; sll. in W., trocken ll. in Essigester. — $NH_4 \cdot C_7H_6O_6NS$; weifse Tafeln (aus W.), ll. in k., sll. in h. W. — $^1/_2Ba \cdot C_7H_6O_6NS + 3^1/_2H_2O$; weifser, kristallinischer Nd. — Sulfurylchlorid gibt mit o-Nitroanisol statt des erwarteten Sulfochlorids *p-Chlor-o-nitroanisol.* Bei Ggw. von $AlCl_3$ entsteht ein Gemisch von *4,6-Dichlor-2-nitrophenol* u. *4-Chlor-2-nitroanisol;* das $AlCl_3$ wirkt also lediglich verseifend. — *o-Nitroanisol-p-sulfochlorid*, $C_7H_6O_5NSCl$, aus dem NH_4-Salz und PCl_5, terpentinölartig riechende, weifse Nädelchen oder durchsichtige Kristalle (aus Bzl.-PAe.), F. 66°; ll. in k. Bzl. u. Toluol, swl. in k., wl. in h. Lg. oder PAe.; wird durch W. erst beim anhaltenden Kochen verseift. — *Amid*, $C_7H_8O_5N_2S$, gelblichweifse Nadeln (aus W.), F. 146,3°. — Der *Methylester*, $C_8H_9O_6NS$, entsteht in geringer Menge beim Lösen des Chlorids in überschüssigem CH_3OH, besser durch Kochen des Chlorids mit $1^1/_2$ Mol. Na-Methylat in Bzl.; farblose, glänzende Prismen (aus Toluol-Lg.), F. 83°, oder weifse Nadeln (aus W.); wird durch sd. W. partiell verseift. — Mit verd. HCl u. Sn gibt o-Nitroanisol-p-sulfosäure die *o-Anisidin-p-sulfosäure*, $C_7H_9O_4NS$; glänzende Nadeln (aus W.), ll. in W. Die wss. Lsg. färbt sich durch Oxydation braun, mit verd., neutraler $FeCl_3$-Lsg. bordeauxrot und scheidet aus $AgNO_3$-Lsg. Ag ab. Mit HNO_2 oder Amylnitrit entsteht eine Diazoverb., die mit alkal. β-Naphtollsg. einen blaustichig roten Azofarbstoff liefert. Die Salze der Anisidinsulfosäure sind ll. in W.

Durch Reduktion des Nitroanisolsulfochlorids mit Sn und verd. HCl bei 90° entsteht das *Hydrochlorid des p-Methoxy-m-aminothiophenols*, $C_7H_{10}ONSCl$ (II.); geruchlose, weifse Nädelchen (aus mit HCl gesättigtem CH_3OH u. Ä.); wird bei 170° bräunlich, schm. bei 230—235° zu einer roten Fl.; sll. in W., l. in luftfreiem NaOH; letztere Lsg. scheidet mit Essigsäure das freie *p-Methoxy-m-aminothiophenol* in weifsen, rasch verharzenden Flocken ab. Das Hydrochlorid ist sehr unbeständig u. oxydiert sich rasch zum Disulfidhydrochlorid. — Hg-Salz, aus dem Hydrochlorid mit $HgCl_2$-Lsg., citronengelber Nd., ll. in verd. HNO_3. — Pb-Salz, aus alkoh. Lsgg. von Hydrochlorid und Pb-Acetat, gelbe Flocken, ll. in verd. HNO_3.

Aus dem Thiophenolhydrochlorid erhält man mit J in alkal. Lsg. *p-Methoxy-m-aminothiophenoldisulfid* (III.); weifse, kugelige Kristalle (aus Toluol-Lg.), ll. in h.



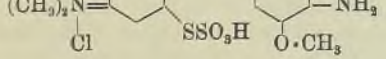
Toluol, färbt sich an der Luft violett; l. in konz. H_2SO_4 mit hellgrüner, beim Erwärmen über Dunkelgrün in Dunkelblau übergehender Farbe. In HCl löst es sich zum *Hydrochlorid*, das auch aus dem Thiophenolhydrochlorid mit HNO_2 entsteht; weifse Kristalle, zll. in W.; die Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. Die mit HNO_2 entstehende, gelbe Diazoniumlsg. liefert mit alkal. β-Naphtollsg. einen blaustichig roten Azofarbstoff. — Mit Pikrylchlorid und Na-Acetat in sd. A. gibt das Disulfidhydrochlorid die *Verbindung* $C_{26}H_{18}O_{14}N_8S_2 = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot S \cdot S \cdot$

$C_6H_3(OCH_3)\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$; blaustichig rote, mkr. Nadeln (aus Toluol-Lg.), sll. in Bzl., Toluol, CCl_4, Amylalkohol, Anisol, zwl. in sd. A.; schm. beim Erhitzen zu einer roten Fl., die bei höherer Temperatur schwarz wird und verpufft. — Beim Kochen des Thiophenolhydrochlorids mit Na-Acetat und etwas Zinkstaub in Essigsäureanhydrid wird sowohl die SH- wie die NH_2-Gruppe acetyliert; die *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3NS$, bildet durchsichtige, tafelige oder keilige Kristalle (aus Lg.), F. 85 bis 86°, mäfsig l. in sd., wl. in k. Lg.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.

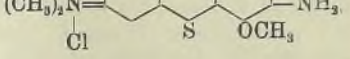
Die Konstitution der o-Nitroanisol-p-sulfosäure erhellt daraus, dafs man durch Nitrieren von Anisol-p-sulfosäure oder deren Derivaten Prodd. erhält, die mit den durch Sulfurierung von o-Nitroanisol entstehenden identisch sind. *p-Anisolsulfosäure* entsteht aus Anisol u. konz. H_2SO_4 bei 120° nur in minimaler Ausbeute; zur Darst. verfährt man nach der Vorschrift von SHOBER (Amer. Chem. J. **18**. 859; C. **97**. I. 231). Anisol-p-sulfamid gibt beim Nitrieren mit HNO_3 (D. 1,52) o-Nitroanisol-p-sulfosäure, charakterisiert durch das Amid; ebenso erhält man aus Anisol-p-sulfochlorid mit HNO_3 (D. 1,475) bei —7 bis —8° o-Nitroanisol-p-sulfochlorid.

Faſst man nach VIDAL die Schwefelfarbstoffe als Thiazine mit SH-Gruppen auf, so erscheint das p-Methoxy-m-aminothiophenol als leicht zugängliches Merkaptan zur Synthese derartiger Prodd. geeignet. Die Vff. versuchten dies auf folgendem Wege: Durch Oxydation eines Gemisches von 10 g möglichst disulfidfreiem p-Methoxy-m-aminothiophenolhydrochlorid u. 13 g *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. Essigsäure unter 0° entsteht unter Verfärbung in Rotviolett, Blau u. schliefslich Grün eine *Indaminthiosulfosäure* (IV.), die durch Versetzen der Fl. mit 250 g $ZnCl_2$ u. 1—2-stdg. Kochen in das entsprechende *Thiazin* (V.) übergeht.

IV.

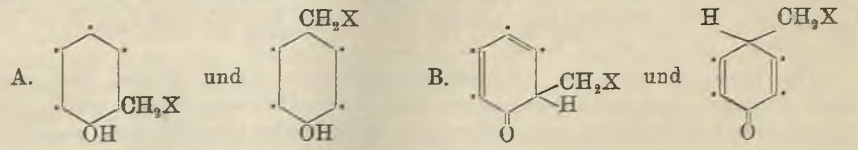


V.

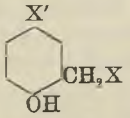


Der Rohfarbstoff bildet ein graublaues, aschehaltiges Pulver, unl. oder swl. in W., SS. u. Alkalien, spurenweise l. in organ. Lösungsmitteln, etwas besser l. in Nitrobenzol u. Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit braunvioletter Farbe; beim Eingiefsen der Lsg. in k. W. fällt der ursprüngliche Farbstoff in blauen, aschehaltigen Flocken aus. — Durch Reduktion u. gleichzeitige Acetylierung (mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat u. Zinkstaub) entsteht ein *Leukoacetylderivat*, dessen Analyse aber abweichende Werte liefert; gelbbraunes, aschefreies Pulver (aus Bzl. oder Toluol und PAe.), F. 120 bis 121°. — Ein Vers. zur Reinigung des Rohfarbstoffs durch Reduktion mit SO_2 in wss. Suspension, Filtrieren, Vertreiben der SO_2 aus dem Filtrat, Fällung mit NH_3, Waschen des ausgeschiedenen Farbstoffs mit NH_3 und h., verd. HCl, Extraktion mit A. und Abdestillieren desselben ergab ein dunkel violettblaues, kupferglänzendes Pulver, das kein Hydrochlorid bildet und wahrscheinlich ein Gemisch ist; fast unl. in k., swl. in h. W. mit violettblauer Farbe; l. in sd. A., rotbraun l. in konz. H_2SO_4. Verd. SS. fällen aus der Lsg. blaue Flocken, verd. Alkalien rote, bezw. rotviolette, mit HCl wieder blau werdende Flocken; dieses Verhalten gegen Alkalien unterscheidet den Farbstoff scharf von Methylenblau einerseits u. Immedialreinblau andererseits. Salzsaure $SnCl_2$-Lsg. entfärbt sofort, Na_2S-Lsg. fällt rote Flocken u. entfärbt beim Erwärmen. Ungebeizte Baumwolle wird direkt schwach und unecht, in Na_2S-Lsg. stark und unecht angefärbt, während der Farbstoff zu tannierter Faser grofse Verwandtschaft zeigt und blaue, echte Färbungen liefert. Lage und Form des Spektrums entsprechen ungefähr den Thiazinen. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 92—111. 11/8. [März.] Zürich. Polytechn.) BLOCH.

K. Auwers, *Über die Konstitution der „Pseudophenole“*. Bei der Frage nach der Konstitution der „Pseudophenole“ handelt es sich nur noch um eine Entscheidung darüber, ob diese Verbb. trotz ihrer Unlöslichkeit in Alkalien und ihrer ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit dennoch den Bau normaler Phenole (A.) besitzen, oder ob man in ihnen desmotrope Ketone (B.) zu erblicken hat. Vf. hat sich (Ber.



Dtsch. chem. Ges. **34**. 4256; C. **1902**. I. 305) zu Gunsten der ersten Auffassung ausgesprochen, während ZINCKE und kürzlich auch WERNER beide Formulierungen nebeneinander benutzen, jedoch der zweiten den Vorzug geben. Vf. versucht nun, die endgültige Entscheidung zwischen den desmotropen Symbolen, die mit rein chemischen Mitteln naturgemäfs schwer herbeizuführen ist, auf kryoskopischem Wege zu erreichen. Sind die „Pseudophenole“ *Phenole*, so sollten sie die bekannten kryoskopischen Anomalien der Phenole in bestimmten Lösungsmitteln aufweisen; sind sie dagegen *Ketone*, so sollten sie sich kryoskopisch normal verhalten. Es wurden für diese Unters. solche Verbb. ausgewählt, bei denen sich eine besonders kräftige Anomalie erwarten liefs, d. h. Pseudophenole von nebenstehender allgemeiner Form, wo X und X′ negative Substituenten bedeuten. Als Lösungsmittel wurde das besonders geeignete p-Dibrombenzol, nur in zwei Fällen Bzl., benutzt. Die im Original tabellarisch u. graphisch wiedergegebenen Versuchsergebnisse lassen irgendwelche Unterschiede zwischen den „Pseudophenolen“ u. den „echten Phenolen“ nicht erkennen. Es ergibt sich also der Schlufs, dafs die „Pseudophenole“ in ihrer Konstitution mit den gewöhnlichen Phenolen übereinstimmen. Durch bestimmte Versuchsreihen widerlegt Vf. den Einwand, dafs gerade die in den Pseudophenolen etwa vorliegenden Ketone trotz des abweichenden Baues doch die gleichen Anomalien der Phenole zeigen könnten.

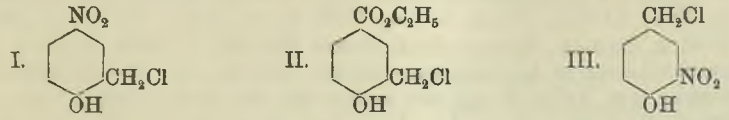


Vf. widerlegt im weiteren ausführlich die von ZINCKE und WERNER herangezogenen Beweisgründe, namentlich das in einzelnen Fällen beobachtete Auftreten zweier isomerer Formen gewisser Derivate von Pseudobromiden. Auch im allgemeinen chemischen Verhalten kann von einem grundsätzlichen Unterschied zwischen „Pseudophenolen“ und „Phenolen“ nicht gesprochen werden, vielmehr handelt es sich überall nur um Graduntersehiede, u. beide, früher getrennte Körpergruppen gehen unmerklich ineinander über. Vf. empfiehlt, die Bezeichnung dieser Körper als „Pseudophenole“ fallen zu lassen, da sie nicht mit den von HANTZSCH für die Verwendung des Präfixes „Pseudo“ aufgestellten Grundsätzen übereinstimmt. Er empfiehlt nach einem Vorschlage von JACOBSON für die alkaliunlöslichen Phenole die zusammenfassende Bezeichnung „*Kryptophenole*“, welche sich aber demnach mit der früheren Bezeichnung als „Pseudophenole“ nicht völlig deckt, sondern ohne Rücksicht auf die abnorm gesteigerte Umsetzungsfähigkeit der früheren sog. Pseudophenole nur die Eigenschaft der Alkaliunlöslichkeit zur Grundlage hat.

Aus der Gesamtheit der bisherigen Unterss. ZINCKEs und des Vfs. geht hervor, dafs die Homologen des Phenols durch Eintritt verschiedenartiger Substituenten in Kern und Seitenkette in Verbb. umgewandelt werden, deren chemisches Verhalten alle denkbaren Abstufungen aufweist und zwischen den äufsersten Gliedern der ganzen Reihe kaum noch Ähnlichkeiten erkennen läfst. Die Frage der Alkalilöslichkeit hat zwar zuerst auf diese Körper aufmerksam gemacht ist aber nur

noch von untergeordnetem Interesse und darf nicht zur Grundlage einer Scheidung dieser Verbb. in zwei konstitutionell verschiedene Körperklassen gemacht werden. Für die Erkennung des chemischen Verhaltens dieser Substanzen aus dem Formelbild versagen unsere heutigen Formeln völlig. Eine Erklärung für die Verschiedenheiten aller dieser verwandten Verbb. kann zur Zeit nicht gegeben werden, vielmehr mufs man sich auf die Ableitung einiger empirischer Regeln beschränken. Der Einfluſs räumlicher Verhältnisse äufsert sich bei diesen Phenolen ähnlich wie bei anderen Benzolderivaten u. hängt im wesentlichen mit der Tatsache zusammen, daſs o- und p-chinoide Körper leicht entstehen können, nicht aber m-Chinone. Deshalb gehen die Verbb. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2X$ der o- und p-Reihe leicht in die sog. „Methylenchinone“ und über diese in die verschiedenartigsten Umwandlungsprodd. der ursprünglichen Phenole über. Bei den Körpern der m-Reihe treten dagegen die durch Abspaltung von HX entstandenen, für sich nicht existenzfähigen Reste $-O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2-$ zu polymeren, nur träge reagierenden Komplexen zusammen.

Experimenteller Teil. Zu den kryoskopischen Bestimmungen wurden einige neue oder noch nicht näher beschriebene Verbb. dargestellt. Als Ausgangsmaterialien dienten hauptsächlich die drei Verbb.:



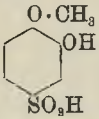
p-Nitro-o-chlormethyl-phenol (I.) hat den F. 128° (nicht 132°). Beim Kochen einer essigsauren Lsg. mit Natriumacetat entsteht daraus *p-Nitro-o-acetoxymethyl-phenol*, $C_9H_9O_5N$. Lichtbräunliche Kristalle aus Benzol. F. 106,5—108,5°; ll. in A. und Eg.; zll. in Bzl.; wl. in Lg. Beide Verbb. liefern beim Einleiten von HBr bei 70—80° in die essigsaure Lsg. *p-Nitro-o-brommethyl-phenol*, $C_7H_6O_3NBr$. Blättchen aus Bzl.; ll. in A.; zll. in Bzl. u. Eg.; wl. in Lg. F. 147°. Löst man diesen Körper in 4 Tln. Eg., läfst die äquimolekulare Menge Brom in 60%iger Eg.-Lsg. zutropfen u. erwärmt, so erhält man *o-Nitro-o-brom-o-brommethyl-phenol*, $C_7H_5O_3NBr_2$. Weifse Nädelchen aus Eisessig. F. 155°; ll. in Ä., A. und h. Bzl.; zll. in h. Eg.; wl. in Lg. In gleicher Weise wird aus p-Nitro-o-kresol *p-Nitro-o-brom-o-kresol*, $C_7H_6O_3NBr$, erhalten. Weifse Nadeln aus Eg. von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. F. 118,5—119,5°. — *p-Carboxäthyl-o-chlormethyl-phenol*, $C_{10}H_{11}O_5Cl$ (II.). Nädelchen aus Bzl.; ll. in A., Eg. und Ä.; zwl. in Bzl.; wl. in Lg. F. 119,5°. Liefert beim Behandeln mit HBr in essigsaurer Lsg. *p-Carboxäthyl-o-brommethyl-phenol*, $C_{10}H_{11}O_3Br$. Weifse Nädelchen aus Eg. F. 142—143°. Löslichkeit wie bei der Chlorverb. Die halogenfreie Stammsubstanz der beider Körper der *p-Oxy-m-toluylsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_3$, wurde aus dem zugehörigen Oxyaldehyd durch Oxydation mittels Kalischmelze und nachfolgende Veresterung der entstandenen S. erhalten. Schwach rosa gefärbte Nädelchen aus Bzl.-Lg. F. 98—99°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln aufser Lg. und PAe. — *p-Chlormethyl-o-nitrophenol* (DRP. 132475), F. 75°. — *p-Brommethyl-o-nitrophenol*, $C_7H_6O_3NBr$. Durch Einleiten von HBr in die warme, essigsaure Lsg. des zugehörigen Alkohols (s. STOERMER, BEHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2458; C. **1901**. II. 884). Gelbe Nädelchen aus Eg. F. 83—85° (nicht 76°); wl. in PAe.; zwl. in Lg. und Eg.; ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln.

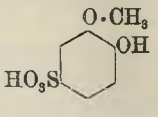
Die kryoskopischen Bestimmungen beziehen sich auf folgende Verbb.: *p-Brom-o-methylphenol.* — *p-Brom-o-brommethyl-phenol.* — *p-Brom-o'-brom-o-methyl-phenol* u. *p-Brom-o'-brom-o-brommethyl-phenol* in Bzl. als Lösungsmittel. — *p-Nitro-o-methylphenol.* — *p-Nitro-o-chlormethyl-phenol.* — *p-Nitro-o-brommethyl-phenol.* —

p-Carboxäthyl-o-methylphenol. — p-Carboxäthyl-o-chlormethyl-phenol. — p-Carboxäthyl-o-brommethyl-phenol. — p-Nitro-o'-brom-o-methylphenol. — p-Nitro-o'-brom-o-brommethyl-phenol. — p-Methyl-o-nitrophenol. — p-Chlormethyl-o-nitrophenol. — p-Brommethyl-o-nitrophenol u. *p-Nitro-o-acetoxymethyl-phenol* in p-Dibrombenzol als Lösungsmittel.

Schliefslich wurde durch die Umsetzung des p-Brom-o-brommethyl-phenols mit Phenylisocyanat bewiesen, dafs die „Pseudophenole" auch bei gewöhnlicher Temperatur wie Hydroxylverbb. reagieren. Es entsteht hierbei das *Phenylurethan des m-Brom-o-oxybenzylbromids*, $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$. Nädelchen aus Bzl.-Lg. oder wenig Methylalkohol. F. 170—171°; ll. in den meisten Lösungsmitteln aufser Lg. und PAe. Auch mit Diazomethan reagiert das Bromid unter B. eines alkaliunl. Öls, wahrscheinlich des Methyläthers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3160—81. 29/9. [15/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ludwig Paul, *Über die Konstitution der Guajakolmonosulfosäuren und eines Mononitroguajakols.* Nach einer Patentanmeldung der Chemischen Fabrik von HEYDEN (C. 13820, Kl. 12 q) entstehen bei der Sulfurierung des Guajakols zwischen 30 u. 60° eine o- u. p-Guajakolsulfosäure (vgl. TIEMANN, KÖPPE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2019; BARELL, Pharm. Zeitung **1899**. Nr. 13; DRP. 109789; C. **1900**. II. 460; HERZIG, POLLAK, Monatshefte f. Chemie **25**. 808; C. **1904**. II. 1119). Nach den Substitutionsregeln ist indes zu erwarten, dafs das eine Mal die Sulfogruppe in p-Stellung zum Hydroxyl und das andere Mal zur Methoxygruppe tritt. — Bei der Methylierung geben die beiden obigen Sulfosäuren dieselbe Veratrolsulfosäure, bezw. deren Amid, demnach müssen bei der Sulfurierung des Guajakols zwei o- oder zwei p-Sulfosäuren entstanden sein. — Die von COUSIN (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 276) als *4-Nitroguajakol* beschriebene Verb. ist als *5-Nitroguajakol* aufzufassen, da sie aus dem von FREYSS (C. **1901**. I. 739) beschriebenen m-Nitro-o-anisidin (1-Methoxy-2-amino-4-nitrobenzol) durch Diazotieren erhalten wird. Dieses 5-Nitroguajakol wird über das 1-Äthoxy-2-methoxy-5-nitrobenzol, das 1-Äthoxy-2-methoxy-5-aminobenzol und die 1-Äthoxy-2-methoxy-5-benzolsulfinsäure in die 1-Äthoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäure, bezw. deren Chlorid u. Amid übergeführt. Das gleiche Amid gibt die durch Äthylierung der sogenannten o-Guajakolsulfosäure (HEYDEN) gewonnenen Äthoxymethoxybenzolsulfosäure; demnach steht in der o-Guajakolsulfosäure (HEYDEN) die Sulfogruppe in der m-Stellung zur Hydroxylgruppe (Formel I.). Aus dieser Tatsache und daraus, dafs die Veratrolsulfosäureamide aus der o- und p-Guajakolsulfosäure identisch sind, ergibt sich für die p-Sulfosäure die p-Stellung der SO_3H-Gruppe zum Hydroxyl (Formel II.).

I. 

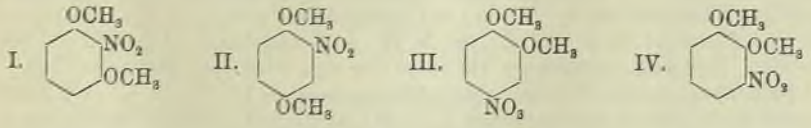
II. 

Das *veratrolsulfosaure Kalium*, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\cdot SO_3K + 1^1/_2H_2O$, wird durch 24-stünd. Erhitzen von Veratrol mit konz. H_2SO_4 auf 70—80° u. Neutralisieren der mit W. verd. Lsg. mit K_2CO_3 erhalten; Nadeln aus A.; schm. gegen 300° unter Zers.; zll. in h. A., sll. in W. und Eg. — Dasselbe Salz entsteht beim Kochen von o- oder p-guajakolsulfosaurem K (HEYDEN) mit CH_3J und KOH in Methylalkohol. — Das aus dem K-Salze durch PCl_5 gewonnene *Veratrolsulfosäurechlorid*, $C_8H_9O_4SCl$, kristallisiert aus Ä. in Nadeln; F. 76°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — Aus dem Chlorid entsteht durch A. und wss. NH_3 das *Veratrolsulfosäureamid* (GASPARI, Gaz. chim. ital. **26**. II. 232); Nadeln aus W.; F. 136°. — Das aus Acetylguajakol und rauchender HNO_3 in Eg. dargestellte Acetylnitroguajakol (F. 101°) wird durch 1-stünd. Digerieren mit verd. NaOH zum *5-Nitroguajakol*, $C_6H_3(O\cdot CH_3)^2(OH)^1\cdot NO_2{}^5$ (F. 104°) verseift. Dieselbe Nitroverb. entsteht beim Eintragen der aus schwefel-

saurem m-Nitro-o-anisidin gewonnenen Diazoniumsulfatlsg. in konz., h. $CuSO_4$-Lsg. — Beim 5-stünd. Kochen der alkoh. Lsg. von 5-Nitroguajakol mit C_2H_5J u. KOH wird das *1-Äthoxy-2-methoxy-5-nitrobenzol* (*β*-Verb. des Nitrobrenzkatechinmethyläthers; Wisinger, Monatshefte f. Chemie **21**. 1007; C. **1901**. I. 314), $C_9H_{11}O_4N$, erhalten; F. 101—102°. — Zur Darst. des *1-Äthoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäurechlorids*, $C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot(O\cdot C_2H_5)SO_2Cl$, diazotiert man das nach Wisinger bereitete schwefelsaure 1-Äthoxy-2-methoxy-5-aminobenzol in verd. schwefelsaurer Lsg., leitet in die Diazolsg. SO_2 ein, gibt feuchte Cu-Paste hinzu, äthert aus, dampft den mit K_2CO_3 neutralisierten Rückstand (Sulfinsäure) mit H_2O_2 ein und setzt das rohe K-Salz der Sulfosäure mit PCl_5 um. Das Chlorid kristallisiert aus Ä. in Nädelchen von F. 102—103°. — *Amid*, $C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_2\cdot NH_2$, aus dem Chlorid durch A. und wss. NH_3; Nädelchen aus h. W., F. 166°. — Das Chlorid vom F. 102—103° entsteht auch aus dem K-Salz, das durch 5-stünd. Kochen des o-guajakolsulfosauren K (Heyden) mit C_2H_5J und KOH in A. erhalten wird. — In analoger Weise gibt das p-guajakolsulfosaure K (Heyden) das *1-Äthoxy-2-methoxy-4-benzolsulfosäurechlorid* (gelbliche Nadeln, F. 72°) u. das *1-Äthoxy-2-methoxy-4-benzolsulfosäureamid*, $C_9H_{13}O_4NS$; verfilzte Nadeln aus W., F. 192°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2773 bis 2782. 29/9. [4/8.] Basel. Lab. d. chem. Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Co.)

Schmidt.

H. Kauffmann u. **W. Franck**, *Der Verteilungssatz der Auxochrome.* Die von den Vff. angestellten Verss. sollten darüber Aufschluſs geben, ob die *Auxochrome* in o-Stellung ihre stärkste Wrkg. ausüben, wie vielfach angenommen wird. Träfe diese Annahme zu, so müſste nach den Vff. bei Besetzung der beiden o-Stellungen die Farbe am stärksten hervortreten. Es ergab sich aber, daſs dies durchaus nicht der Fall ist. Der *2-Nitroresorcindimethyläther* (I.) ist nur gelblichweiſs, der *Nitrohydrochinondimethyläther* (II.) dagegen intensiv citronengelb gefärbt. Gleiches gilt für die entsprechenden Äthyläther. Vff. schlieſsen hieraus: Wichtiger für das Zustandekommen der Farbe ist die Stellung der Auxochrome untereinander als ihre Stellung in Bezug auf das Chromophor. Die Auxochrome unterstützen sich in p-Stellung zueinander, in m-Stellung ist eine Verstärkung nicht wahrzunehmen, in o-Stellung können die beiden Auxochrome zur Farbvertiefung beitragen, doch in geringerem Maſse als in p-Stellung. Auſserdem ist hier der Ort des Chromophors von Einfluſs. *4-Nitroveratrol* (III.) ist blaſsgelb, *3-Nitroveratrol* (IV.) fast farblos. Vff. heben hervor, daſs für das Zustandekommen der Farbe dieselben begünstigenden und hindernden Einflüsse zutage treten wie bei der Fluoreszenz („Verteilungssatz der Auxochrome", vgl. Kauffmann, Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution, S. 34). Es ist bemerkenswert, daſs es sich bei den von den Vff. untersuchten Verbb. um Stoffe von eindeutiger Konstitution handelt, bei welchen Umlagerung zu chinoiden Formen, wie sie Hantzsch für die freien Phenole voraussetzt, ausgeschlossen sind.



2-Nitroresorcindimethyläther (I.). B. aus 2-Nitroresorcin und Dimethylsulfat in Dicarbonatlsg. Fast weiſse Nadeln aus Eg.; F. 129—130°; ll. in Ä., A. — *2-Nitroresorcindiäthyläther*, $C_{10}H_{13}O_4N$, wurde von **de Pay** aus Nitroresorcin, C_2H_5J, und alkoh. KOH dargestellt; F. 106—107°. — *3-Nitroveratrol* (IV.). B. aus 3-Nitroguajakol, CH_3J, u. methylalkoh. KOH. — *4-Nitroresorcindiäthyläther*, $C_{10}H_{13}O_4N$, von de Pay aus 4-Nitroresorcin, C_2H_5J u. KOH dargestellt, schm. bei 85°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2722—26. 29/9. [31/7.] Stuttgart. Techn. Hochsch.) Prager.

Franz Sachs u. **Hermann Kantorowicz**, *Über p-substituierte o-Nitrobenzaldehyde. V.* Ausgehend von dem *2,4-Dinitrobenzaldehyd* (Sachs, Kempf, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3239; C. **1903**. II. 1172; Sachs, Sichel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1861; C. **1904**. I. 1600) haben die Vff. das Oxim dieses Aldehyds partiell in der p-Nitrogruppe reduziert und das Amin diazotiert. Der *o-Nitro-p-diazoniumaldehyd* gibt mit Aminen u. Phenolen Azofarbstoffe, ferner nach bekannten Methoden den *4-Jod-2-nitrobenzaldehyd* und den *4-Oxy-2-nitrobenzaldehyd*. Ferner beschreiben die Vff. einige neue Derivate des Dinitrobenzaldehyds und des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds. — Die Azoderivate des o-Nitrobenzaldehyds geben mit Aceton und Alkalien keinen Indigo.

Aus dem 2-Nitro-4-aminobenzaldoxim in absol. A. wird durch konz. H_2SO_4 und Amylnitrit unter Abkühlung das *2-Nitrobenzaldehyd-4-diazoniumsulfat*, $OHC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot SO_4H$, erhalten; hellgelber Körper; verpufft beim Erhitzen im Kapillarröhrchen; unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ll. in W.; zers. sich an der Luft unter Braunfärbung; wenig empfindlich gegen Stofs. — *Diazoniumchlorid*, $C_7H_4O_3N_3Cl$, analog dem Sulfat mittels alkoh. HCl dargestellt; hellgelber, schwerer Körper, explosiver als das Sulfat, Zersetzlichkeit und Löslichkeit wie beim Sulfat. — Das Diazoniumchlorid gibt (in wenig W.) mit Dimethylanilin in Essigsäure den *Dimethylanilin-p-azo-o-nitrobenzaldehyd*, $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$; bordeauxrote Täfelchen aus Essigsäure; F. 219—220°; wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; färbt Wolle und Seide echt bordeauxrot. Der Farbstoff scheidet in essigsaurer Lsg. mit essigsaurem Phenylhydrazin rote Flocken (Hydrazon) ab; bei der Nachbehandlung der gefärbten Faser mit essigsaurem Phenylhydrazin wird die Nuance vertieft. — *Naphtol-p-azo-o-nitrobenzaldehyd*, $C_7H_4O_3N \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$; rote Kristalle aus Eg., F. 208° (unscharf); wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln, färbt Wolle und Seide leuchtend rot; bildet mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon. — *Phenol-p-azo-o-nitrobenzaldehyd*, $C_7H_4O_3N \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$; rote Kristalle aus A. oder Eg.; F. 162°; wl. in W., ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; bildet ein Hydrazon. Er färbt Wolle und Seide rosa, sein Hydrazon rotbraun. — Beim Erwärmen der wss. Lsg. des Diazokörpers mit KJ und H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird der *2-Nitro-4-jodbenzaldehyd*, $C_6H_3J(NO_2) \cdot CHO$, erhalten; gleicht in Kristallform, Farbe und Löslichkeit dem entsprechenden Chlor- u. Bromaldehyd; schm. nach dem Umkristallisieren aus A. bei 112°; gibt mit Acetonlsg. und wenig NaOH einen blauvioletten Indigofarbstoff; zers. sich am Licht unter intensiver Färbung. Der anfangs in W. wl. Körper geht bei Belichtung allmählich gröfstenteils in Lsg. — In direktem Sonnenlicht färbt sich der Jodaldehyd grüngelb und geht hierbei vermutlich in die bei 240° schm. *2-Nitroso-4-jodbenzoesäure*, $C_6H_3J(NO) \cdot CO_2H$, über. — *Na-Disulfitverb. des Jodnitrobenzaldehyds*, $C_6H_3O_2NJ \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$. Nadelbüschel, sll. in W., unl. in A., Ä. etc., schmilzt nicht im Kapillarröhrchen. — *Phenylhydrazon*, $C_7H_4O_2NJ : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rote, zu Sternen vereinigte Nädelchen aus A.; F. 185°; mit dunkelroter Farbe ll. in Eg., Nitrobenzol, Bzl. und Aceton; l. in A. und Ä., unl. in W. — *Semicarbazon*, $C_7H_4O_2NJ : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe, rechteckige Täfelchen aus Eg., schm. bei 284° unter Zers.

Beim Eintragen des Nitrobenzaldehyddiazoniumsalzes (in W.) in h., verd. H_2SO_4 entsteht der *2-Nitro-4-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot CHO$; gelbliche Nadeln aus A.; F. 67°; ll. in Aceton, Bzl., Ä. u. KOH, wl. in W.; flüchtig mit Wasserdampf; besitzt einen stechenden Geruch; zers. sich am Licht unter Gelbfärbung. — *Phenylhydrazon*, $C_7H_5O_3N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rote Nädelchen aus A.; F. 189—190°. — *p-Bromphenylhydrazon des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Rote Kristalle, F. 226—227°; l. in A., Ä. etc., unl. in W.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit KOH tiefblau. — *Methylphenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Purpurrote Kristalle aus A.; F. 194°; ll. in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln;

unl. in W. — *p-Bromphenylhydrazon des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_4Br$. Rotbraune Kristalle aus verd. Essigsäure; F. 242°; verhält sich wie die Dinitroverb.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit KOH schmutzig grün. — *Phenylhydrazon-p-sulfosäure*, $C_6H_2O_6N_3 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, aus dem Phenylhydrazon (SACHS, EVERDING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 959; C. **1903**. I. 968) und rauchender H_2SO_4 + konz. H_2SO_4 erhalten; hellrote Nadeln; F. 211°; l. in A., wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; gibt in wss. Lsg. mit KOH eine wenig beständige Färbung; färbt Wolle und Seide echt braunrot. — *Disulfitverb. des Trinitrobenzaldehyds.* Nadelbüschel; schm. nicht beim Erhitzen, sondern verbrennt unter freiwilliger Entzündung; sll. in W., unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $C_7H_3O_6N_5 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Hellgelbe Täfelchen aus A.; F. 214°; ll. in verd., w. NaOH mit dunkelroter Farbe. — *Na-Salz.* Ziegelrote Nädelchen.

Beim Erwärmen des Trinitrobenzaldehyds mit Benzidin in A. entsteht das *2,4,6-Trinitrobenzylidenbenzidin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH : N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH_2$; blutrote Täfelchen aus Amylalkohol oder Xylol; F. 223°; unl. in W. und Essigsäure; wl. in Lg., A. und Bzl., ll. in Aceton und Nitrobenzol. — Das aus dem Aldehyd und Anilin in der Wärme dargestellte *Trinitrobenzylidenanilin*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, kristallisiert aus A. in rotgelben Nädelchen; F. 162°; unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. — Beim Kochen des Aldehyds in alkoh. Lsg. mit 10%ig. Schwefelammonium wird ein hellgelber, kristallinischer Körper erhalten, der sich an der Luft sehr schnell unter Braunfärbung zers. und mit essigsauren Phenylhydrazin keine Rk. gibt. — Beim Kochen des 2,6-Dinitro-4-aminobenzaldoxims (SACHS, EVERDING) mit Phenylhydrazin in Eg. bildet sich das *2,6-Dinitro-4-aminobenzaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rotviolettstichige Kristalle aus Eg.; F. 250°; unl. in W., wl. in Essigsäure, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *2,6-Dinitrobenzaldehyd-4-diazoniumchlorid*, $C_6H_2(NO_2)_2(CHO) \cdot N_2 \cdot Cl$, aus dem Aldoxim durch absol. alkoh. HCl und Amylnitrit gewonnen; hellgelber, schwerer Körper; sll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln; zers. sich beim Erhitzen explosionsartig, ohne zu schm., empfindlich gegen Stofs und Schlag; gibt mit Phenolen etc. Azofarbstoffe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2754—62. 29/9. [3/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

F. J. Moore, *Piperonal und Chlorwasserstoffsäure: Ein Drei-Phasen-System aus zwei Komponenten.* Wird *Piperonal* mit trocknem HCl in Berührung gebracht, so verflüssigt es sich. Aus dieser Fl. kristallisiert beim Stehen an der Luft wieder Piperonal aus. Die Erklärung dieses Phänomens ist augenscheinlich die folgende. Piperonal addiert HCl solange der Druck auf die Oberfläche ca. eine Atmosphäre beträgt. Der Dampfdruck des Prod. ist aber so grofs, dafs alles Gas in Freiheit gesetzt wird, wenn der Partialdruck des HCl fällt.

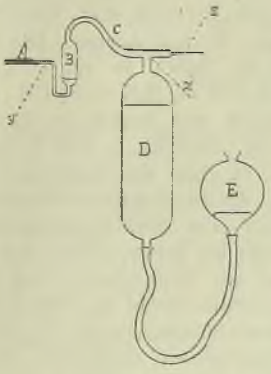


Fig. 56.

Dieses Verhalten des Piperonals kann mit Hilfe des in Fig. 56 abgebildeten App. zur *Demonstration der Phasenregel* benutzt werden. *B* ist ein kleines Gefäfs von ca. 35 mm Höhe und 7 mm Durchmesser (Aufsenmafs). *D* ist ein Cylinder von ca. 135 mm Länge und 40 mm Durchmesser. *E* ist ein mit *D* durch einen dickwandigen Kautschukschlauch verbundenes Nivellierungsgefäfs. In *B* wird etwas Pipe-

ronal durch Einsaugen der geschmolzenen Verb. eingeführt. *D* wird bis zum Punkt *x* mit Quecksilber gefüllt, so daſs gerade das Rohr *C* offen bleibt. Nun wird, während das Piperonal durch Eintauchen in ein Gefäſs mit warmem W. geschmolzen erhalten wird, von *A* aus ein Strom von trocknem HCl eingeleitet. Nach Beginn des Einleitens wird das warme W. entfernt und das Einleiten so lange fortgesetzt, bis die zuerst wieder entstandenen Kristalle sich vollkommen verflüssigt haben. Dann wird bei *y* und *z* zugeschmolzen. Das Gemisch in *B* ist dann, bei der gegebenen Temperatur mit dem darüber befindlichen HCl-Gas im Gleichgewicht, und das ganze System steht unter dem Drucke einer Atmosphäre. Wird nun *E* gesenkt, so beginnt die Fl in *B* zu sieden, und an der Oberfläche der Fl. erscheinen bald Kristalle. Ist die Menge des Piperonals den Dimensionen des App. richtig angepaſst, so erstarrt der gesamte Inhalt von *B* zu einer Kristallmasse. Wird *E* wieder gehoben, so wird das Gas von neuem absorbiert, die Kristalle verlieren schnell ihre Form, und nach einigen Minuten langem Stehen unter Druck ist die ganze M. wieder verflüssigt. Dieses Verf. kann beliebig oft wiederholt werden. Nach oberflächlichen Messungen liegt der Dissociationsdruck in der Nähe von 500 mm. Es sollen spätere genauere Messungen ausgeführt und die Frage geprüft werden, ob das Additionsprod. eine chem. Verb. oder eine Lsg. ist. Es wird beabsichtigt, die Verss. dann auch auf die Einw. von HBr, HJ und anderer Verbb. auf Piperonal auszudehnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1188—90. Sept. [5./6.] Boston, Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

H. Rupe und **O. Siebel**, *Zur Kenntnis der Methinammoniumfarbstoffe.* 3. Mitteilung. Nach den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Methinammoniumfarbstoffe (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, Zeitschrft. f. Farbenindustrie **2**. 449; C. **1904**. I. 102; RUPE, SCHWARZ, Zeitschrft. f. Farbenindustrie **3**. 397; C. **1905**. I. 100) sind Basen der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ mit Aminogruppen in o- oder p-Stellung zur Seitenkette in Form ihrer mineralsauren Salze Farbstoffe, während die m-Aminoderivate keinen Farbstoffcharakter haben. Diese Regel bestätigte sich bei der Unters. des p-Aminobenzalacetons u. seiner Derivate; die o-Verb. ist nicht darstellbar, da Ringschluſs eintritt. Die färbenden Salze der p-Base leiten sich von der chinoiden Form $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : C_6H_4 : NH_2Cl$ ab.

p-Aminobenzaldehyd gibt mit Essigsäureanhydrid in sd. Eg. *Acetyl-p-aminobenzaldehyd*, $C_9H_9O_2N$ (gelbe Nadeln aus Toluol, F. 141°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W.), der mit Aceton und $^1/_2$%ig. NaOH *Acetyl-p-aminobenzalaceton*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCH_3$, liefert; mattgelbe Nadeln (aus W.), F. 184°; ll. in A., Ä. und Aceton. Die schwierige Verseifung erfolgt am besten mit 5 Tln. 20%ig. H_2SO_4 in sd. 40%ig. Essigsäure; dabei entsteht *p-Aminobenzalaceton*, $C_{10}H_{10}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCH_3$, das man auch direkt aus p-Aminobenzaldehyd und Aceton in sd. 50%ig. Essigsäure erhält; strohgelbe Blättchen (aus 50%ig. CH_3OH), F. 81°; ll. in A. und Aceton, wl. in Lg., Bzl. und Toluol. Fügt man zu einer wss. Suspension langsam verd. HCl, so entsteht zunächst eine tiefrote Lsg., die durch weiteren Säurezusatz fast völlig entfärbt wird (charakteristische Eigenschaft aller Methinammoniumbasen!). Die rote Lsg. färbt tannierte Baumwolle orange bis braun, Wolle und Seide rötlichgelb. Die aus der Diazoniumverb. der Base mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren erhältlichen Azofarbstoffe färben Baumwolle direkt an. Der R-Salzfarbstoff bildet goldgelbe Blättchen. — *Oxim* des p-Aminobenzalacetons, $C_{10}H_{12}ON_2$, Kristalle (aus A.), F. 196°; zwl. in A. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{15}O_2N$, schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 207°; zwl. in A. und Aceton, fast unl. in Lg. und Bzl. — *Thioharnstoffderivat*, $C_{21}H_{20}O_2N_2S = SC(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCH_3)_2$, entsteht durch 12-stdg. Kochen der Base mit CS_2 und A.; schwach gelbbraunes Pulver, F. 162°; swl. in allen Lösungsmitteln. —

Hydrazon, $C_{10}H_{13}N_3$, aus p-Aminobenzaceton und Hydrazin in A. mit etwas konz. H_2SO_4; rotbraune, schellackähnliche, schuppige Blättchen (aus A.), F. 92°; l. in verd. HCl mit tief dunkelroter, bei Zusatz von konz. HCl wieder verschwindender Farbe. In 40%ig. Essigsäure wird Wolle gelb, tannierte Baumwolle kupferrot, ungebeizte Baumwolle orange gefärbt. Kalkhaltiges W. verstärkt die Färbungen, Mineralsäuren zerstören sie.

Das von SACHS u. LEWIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3575; C. **1902**. II. 1383) beschriebene *p-Dimethylaminobenzalaceton* vom F. 234—235° ist wahrscheinlich ein höhermolekulares Kondensationsprod. Vff. erhielten die monomolekulare Verb., $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCH_3$, aus Dimethylaminobenzaldehyd und Aceton in k., ½%ig. NaOH; schwach gelbe Blättchen (aus A.), F. 132°; ll. in W. und organ. Lösungsmitteln; l. in Mineralsäuren mit gelber, bei weiterem Säurezusatz verschwindender Farbe. Die gelbe Lsg. färbt tannierte Baumwolle grünlichgelb, ungebeizte Baumwolle citronengelb, Wolle kanariengelb. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{21}N_3$, goldgelb schimmernde Täfelchen (aus A.), F. 165°; fast unl. in W., zll. in A., Bzl. und Lg. — *Oxim*, $C_{12}H_{16}ON_2$, gelbliche Blättchen (aus A.), F. 168°; wl. in W., ll. in Bzl., zll. in A. — Aus Dimethylaminobenzalaceton und p-Nitrobenzaldehyd erhält man mit verd. NaOH in k. A. *p-Dimethylamino-p-nitrodibenzalaceton*, $C_{19}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; rote Blättchen (aus Eg.), F. 215°; l. in Bzl., wl. in den meisten Lösungsmitteln. Mit Mineralsäuren gibt es anscheinend zwei verschieden gefärbte Salze: aus konz. salzsaurer Lsg. (2 g Base + 1 g HCl) scheiden sich farblose Kristalle ab, die beim Stehen über Kalk blaugrau werden; die blaugraue Verb., $C_{19}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$, entsteht auch beim Fällen einer Lsg. des weifsen Salzes in 20%ig. HCl mit NaCl. Mit W. gibt das HCl-Salz wieder die Base. — *p-Dimethylamino-p-aminodibenzalaceton*, $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, entsteht aus der Nitroverb. mit $SnCl_2$ und konz. HCl in sd. A.; intensiv rote, schuppige Blättchen (aus A.), F. 228°; wl. in W. u. Bzl., ll. in A. u. Aceton, l. in verd. HCl mit braunroter Farbe. Die Verb. hat nur schwach basische Eigenschaften, so dafs die Lsg. in Eg. mit W. die freie Base abscheidet. Die salzsaure, mit Na-Acetat versetzte Lsg. färbt Wolle gelborange, tannierte Baumwolle kastanienbraun. (Ztschrft. f. Farbenindustrie **5**. 301—4. 15/8. Basel. Chem. Univ.-Lab. II. Abt.) BLOCH.

W. Borsche und **W. Lange**, *Notiz über Thioborneol*. Das von den Verff. vor kurzem (S. 518) als neu beschriebene *Thioborneol* ist schon vor einigen Jahren von WUYTS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 869; C. **1903**. I. 971) — allerdings auf einem anderen Wege — erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3268. 29/9. [11/8.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Paul Levy, *Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums*. Die durch Vakuumdest. aus dem amerikanischen Kolophonium gewonnene *Abiëtinsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$ (Z. f. angew. Ch. **18**. 1739; C. **1905**. II. 1796) ist kristallographisch identisch mit der früher gemessenen S. (vgl. GRABER, Monatshefte f. Chemie **15**. 629; Z. f. Kristall. **26**. 624; C. **95**. II. 431); nach GROTH und WESTERGARD ist sie monoklin sphenoidisch. — Aus dem Vorlauf bei der fraktionierten Dest. gewinnt man bei 200—220° und 20 mm Druck einen dickflüssigen Körper, der nach dem Lösen in Ä., mehrmaligem Ausschütteln mit NaOH und Dest. über Na ein bei 210—211° unter 26,5 mm Druck siedendes, farbloses, schwach lichtbrechendes Öl von der Zus. $C_{19}H_{30}$ darstellt; D^{20}. 0,977, zll. in Ä. und Bzl., mit A. schwer mischbar. Seine B. erklärt sich aus der Gleichung:

$$C_{19}H_{29} \cdot CO_2H \text{ (Kolophonium, bezw. Abiëtinsäure)} = C_{19}H_{30} + CO_2.$$

Der KW-stoff $C_{19}H_{30}$ ist zweifellos identisch mit dem *Kolophen*, welchem DEVILLE die Formel $C_{40}H_{64}$, BISCHOFF und NASTVOGEL $C_{20}H_{32}$ zuschreiben, sowie mit dem *Abiēten* $C_{18}H_{28}$ von EASTERFIELD und BAGLEY. — Das aus Abiētinsäure mit PCl_5 oder Thionylchlorid gewonnene *Abiētinsäurechlorid*, $C_{19}H_{29}COCl$, zers. sich schon bei der Dest. im Vakuum. Aus den Zersetzungsprodd. desselben gewinnt man durch widerholtes Fraktionieren einen farblosen, intensiv blau fluoreszierenden öligen *KW-stoff Abiētin*, $C_{19}H_{28}$, Kp_{17}. 200—202°. $C_{19}H_{29}\cdot COCl = C_{19}H_{28} + CO + HCl$. Das Abiētin verhält sich gegen organ. Lösungsmitel dem Abiēten ganz ähnlich. Es ist anscheinend von KRAEMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2953. 3614; C. **99**. II. 1138; **1900**. I. 297) auch unter den bei der trockenen Dest. von Kolophonium auftretenden Prodd. gefunden worden. Seine B. erklärt sich hierbei folgendermafsen: $C_{19}H_{29}CO_2H = C_{19}H_{28} + CO + H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3043—46. 29/9. [13/8.] Aachen. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

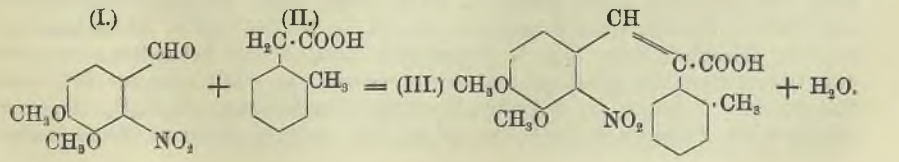
Hermann Freund, *Über Isopropyl-γ-stilbazol, m-Methyl-γ-stilbazol und m-Methyl-α-stilbazol. Isopropyl-γ-stilbazol*, $C_{16}H_{17}N$, wurde dargestellt durch 16—18-stdg. Erhitzen von 1 Mol. γ-Pikolin mit $^1/_2$ Mol. Cuminol und etwas $ZnCl_2$ im Rohr auf 250—260°. In saurer Lsg. wurde der überschüssige Aldehyd abdestilliert, darauf in alkal. Lsg. das γ-Pikolin u. das Isopropyl-γ-stilbazol mit (überhitztem) Wasserdampf übergetrieben und letzteres durch Ausschütteln des Destillats mit Ä. gewonnen. F. 65—67°, unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. — Chlorhydrat ölig. — $C_{16}H_{17}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, goldgelbe Kristalle, F. 188—190°, unl. in A. — $C_{16}H_{17}N\cdot HCl\cdot 2HgCl_2$, gelblichweifse Flocken, F. 165—167°, unl. in verd. h. A. — $(C_{16}H_{17}N)_2\cdot H_2PtCl_6$, gelbe Kristalle, F. 191—193°. — In Chlf.-Lsg. erhält man aus der Base mit Br deren *Dibromid*, rötlichgelbe Kristalle aus verd. HCl, sintert bei 135°, F. 144 bis 146°. Durch Erhitzen der Base mit rauchender HJ und etwas P auf 160° entsteht *Dihydroisopropyl-γ-stilbazol*, $C_{16}H_{19}N$, als gelbliches Öl, Kp_{35}. 185—195°. — $C_{16}H_{19}N\cdot HAuCl_4$, Kristalle aus verd. HCl, F. 116—117°.

m-Methyl-γ-stilbazol, $C_{14}H_{13}N$, entsteht bei ca. 18-stdg. Erhitzen von γ-Pikolin mit $^3/_4$ Mol. m-Toluylaldehyd u. wenig $ZnCl_2$ auf 240—260°. Die Verarbeitung geschieht wie oben angegeben. Farbloses Öl, Kp_{35}. 220—225°, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CS_2. — $C_{14}H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, gelbe Kristalle aus verd. A., F. 194—196°. — $C_{14}H_{13}N\cdot HAuCl_4$, sintert bei 158°, F. 166—168°. — $(C_{14}H_{13}N)_2\cdot H_2PtCl_6$, F. 194—195°. — *Dibromid*, $C_{14}H_{13}NBr_2$, aus der in Chlf. gel. Base durch Eintropfen von Br in Chlf.-Lsg., F. 125—127°. Durch 2-stdg. Reduktion der Base mit HJ u. P bei 140—150° entsteht das *Dihydro-m-methyl-γ-stilbazol*, $C_{14}H_{15}N$, fast farblose Fl., Kp_{60}. ca. 220°. — $C_{14}H_{15}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, Kristalle aus verd. A., F. 122—124°. — $(C_{14}H_{15}N)_2\cdot H_2PtCl_3$, F. 171—172°. — Durch Reduktion des m-Methyl-γ-stilbazols mit Na u. sd. A. entsteht *m-Methyl-γ-stilbazolin*, $C_{14}H_{21}N$, dickes, rötlichgelbes Öl, Kp_{50}. ca. 200°. — Kristallisierte Salze konnten nicht erhalten werden.

m-Methyl-α-stilbazol, $C_{14}H_{13}N$, wie oben dargestellt aus α-Pikolin u. m-Toluylaldehyd, helles, leichtflüssiges Öl, Kp_{45}. ca. 220°, unl. in W., l. in den üblichen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{13}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, F. 214—215°. — $C_{14}H_{13}N\cdot HAuCl_4$, Nadeln, F. 135—136°. — $(C_{14}H_{13}N)_2\cdot H_2PtCl_6$, F. 186—187°. — *Dibromid*, $C_{14}H_{13}NBr_2\cdot HBr$, aus den Komponenten in CS_2-Lsg., F. 145—146°. — Mit HJ u. P lieferte die Base *Dihydro-m-methyl-α-stilbazol*, $C_{14}H_{15}N$, fast farbloses Öl, Kp_{35}. 220°. — $C_{14}H_{15}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, Kristalle, F. 131—132°. — $C_{14}H_{15}N\cdot HAuCl_4$, F. 79—80°. — $(C_{14}H_{15}N)_2\cdot H_2PtCl_6$, F. 156—157°. — Durch Reduktion des Stilbazols mit Na und sd. A. entstand *m-Methyl-α-stilbazolin*, $C_{14}H_{21}N$, helles Öl, Kp_{35}. 195—197°. Kristallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2833—37. 29/9. [11/8.] Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.) HAHN.

R. Pschorr, *Synthesen und Verhalten einiger neuer Phenanthrenderivate.* Beim *Abbau des Apomorphins* haben PSCHORR, JÄCKEL und FECHT (Ber. Dtsch. chem **35**. 4377; C. **1903**. I. 337) eine *3,4-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure* erhalten, in welcher die Stellung des Carboxyls noch zu ermitteln blieb; die nachstehend referierten Verss. bezweckten nunmehr die *Synthese der 3,4-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure-(8)*, da es sich in dem erwähnten Fall um diese Säure handeln konnte. — Es wurde zunächst nach der von PSCHORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 496; C. **96**. I. 856) aufgefundenen Rk. das 3,4-Dimethoxy-8-methylphenanthren dargestellt, doch liefs sich die CH_3-Gruppe nicht zu COOH oxydieren. — Eingehendere Studien beim 1-, 3- und 8-Methylphenanthren zeigten dann, dafs auch in diesen KW-Stoffen der Methylrest gegen oxydierende Agenzien sehr widerstandsfähig ist und eine energischere Einw. zur B. der betreffenden methylierten Chinone führt. — Es wurde ferner die 3,4-Dimethoxy-8,9-dicarbonsäure hergestellt, die durch Abspaltung der COOH-Gruppe in Stellung 9 ebenfalls die gesuchte S. liefern konnte; die Dicarbonsäure lieferte jedoch beim Erhitzen ihr sehr beständiges und unzers. destillierendes Anhydrid. Ganz ebenso verhielt sich auch die Phenanthen-8,9-dicarbonsäure selbst, die in der leichten Anhydrisierbarkeit, der glatten B. eines Imids und der Verwendbarkeit des Anhydrids zu phtaleïnähnlichen Schmelzen eine auffallende Ähnlichkeit mit der Phtalsäure erkennen liefs. — Schliefslich wurde dann noch das 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren bereitet, das mit Hilfe der GRIGNARDschen Rk. in das 8-Vinylderivat und hierauf durch Oxydation in die Carbonsäure umgewandelt werden sollte. Hier scheiterten die Bemühungen des Vfs. daran, dafs die Bromverb. aus der bei der Synthese zunächst erhaltenen 9-Carbonsäure durch CO_2-Abspaltung kaum zugänglich war, denn auch diese S. besafs eine so grofse Tendenz zur B. von Seitenringen, dafs sie beim Erhitzen vorwiegend HBr abgab und in das Lakton der 3,4-Dimethoxy-8-oxyphenanthren-9-carbonsäure überging. — Nunmehr wurde noch der Vers. einer Darst. der 8-Aminophenanthren-9-carbonsäure unternommen und bis zur Gewinnung des Phenanthren-*peri*-oxindols, eines inneren Anhydrids dieser S., durchgeführt; letzteres l. sich in Alkalien unter Aufspaltung des Fünfringes, es gelang jedoch nicht, die Aminosäure selbst, obwohl sie in saurer Fl. in der Kälte kurze Zeit beständig ist, zu isolieren oder mittels der SANDMEYERschen Rk. die Aminogruppe gegen Cyan auszutauschen. — Die demnach bisher erfolglos gebliebenen Verss. sollen nunmehr noch in anderer Richtung fortgesetzt und ebenso auf die Gewinnung von weiteren Dimethoxy- und Trimethoxyphenanthrencarbonsäuren ausgedehnt werden, die für die Konstitutionsaufklärung von Abbauprodd. des Morphins und Thebains in Betracht kommen können.

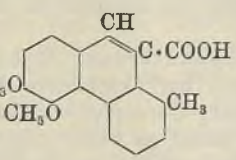
I. Synthese des 8-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthrens. (Mitbearbeitet von **H. Tappen**). Die von PSCHORR und SUMULEANU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3405; C. **1900**. I. 121) gegebene Vorschrift zur *Darst. des o-Nitrovanillinmethyläthers* (I.) läfst sich durch Anwendung von Dimethylsulfat an Stelle von Methyljodid wesentlich verbessern; behandelt man das o-Nitrovanillin in 70—80° w. n. KOH mit Dimethylsulfat und erwärmt zum Schlufs noch einige Zeit mit überschüssigem Alkali, so steigt die Ausbeute auf 85% der Theorie. — Die Kondensation mit *o-tolylessigsaurem Natrium* (II.) durch 24stündiges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° ergab 40—45% der berechneten Menge *α-o-Tolyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure* (III.):



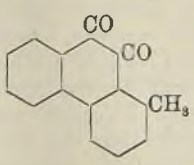
Nadeln aus ca. 15 Tln. Eg.; F. 255° (korr., wie auch die übrigen FF. dieses Referats). — Die Überführung in die *α-o-Tolyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $(CH_3O)_2(NH_2)C_6H_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelang mittels Eisenhydroxyduls ($FeSO_4$ + NH_3 in fast sd. Fl.) zu etwa 85% der Theorie; gelbliche Prismen aus ca. 5 Tln. A.: F. 192°. — Wird die Aminosäure in salzsaurer Lsg. (1 : 15) mit Nitrit diazotiert und dann stark abgekühlt, so scheidet sich das *Chlorid der Diazoverb.* $(CH_3O)_2(N_2 \cdot Cl)C_6H_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, kristallinisch ab; gelbe Prismen aus A. + Ä.; zers. bei 101—102°; beim Erwärmen der mit Soda schwach alkalisch gemachten Fl. bilden sich unter N-Entw. ca. 90% der Theorie an *8-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure* (IV.); Kristalle aus 4 Tln. Eg.: F. 178—180°; beim Dest. unter 160 mm Druck geht nur ein Teil der S. unzers. über, den man dem öligen Prod. durch verd. NH_3 entziehen kann. Es hinterbleiben dann 75% der theoretischen Menge an *8-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthren*, $(CH_3)(CH_3O)_2C_{14}H_7$; Stäbchen aus A. + wenig W.; F. 68°; ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf.

II. Synthese des 1-Methylphenanthrens. (Mitbearbeitet von **R. Hofmann**). Die *α-o-Tolyl-2-nitrozimtsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wird zu 80% der theoretischen Quantität durch 24-stdg. Erhitzen von *o-Nitrobenzaldehyd* mit trocknem, o-tolylessigsaurem Natrium + Essigsäureanhydrid auf 100° erhalten; Nadeln aus 5 Tln. Eg.; F. 168°. — Liefert, mit $FeSO_4$ + NH_3 reduziert, ca. 70% der Theorie an *α-o-Tolyl-2-aminozimtsäure*, $C_{16}H_{15}O_2N$; gelbe, meist sechsseitige Prismen aus 5 Tln. A.; existiert auch in einer farblosen Modifikation, die sich beim Ansäuern der wss.-ammoniakal. Lsg. in der Kälte bildet und sich in Berührung mit säurefreiem W., sowie beim Erhitzen auf etwa 170° in die gelbe Form umwandelt; sie schm. daher wie diese bei 225°. — Wird die Lsg. der Aminosäure in 50 Tln. verd. H_2SO_4 nach dem Diazotieren mit Kupferpulver behandelt, so gewinnt man unter N-Entw. 60—70% der berechneten Menge *8-Methylphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$; flache Nadeln aus 5 Tln. h. Eg., die bei 177° sintern und bei 181—182° schm. — Durch Dest. geht die S. unter CO_2-Abspaltung in *1-Methylphenanthren*, $C_{15}H_{12}$, über, wobei die Ausbeute 70% der theoretischen erreicht. Blättchen aus schwach verd. A.; F. 123°, ll. — Pikrat, $C_{15}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 139°. — Das Methylphenanthren ist ebenso wie sein weiter oben beschriebenes Dimethoxyderivat gegen $KMnO_4$ sehr beständig; durch 12-stdg. Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 wird es zu *1-Methylphenanthrenchinon* (V.) oxydiert; ziegelrote Blättchen aus Aceton; F. 196°.

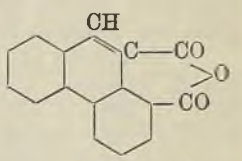
IV.



V.



VI.



III. Synthese des 3-Methylphenanthrens. (Mitbearbeitet von **F. Quade**.). Die Kondensation des o-Nitrobenzaldehyds mit *p-tolylessigsaurem Na* ergab ein Gemisch von *4-Methyl-2'-nitrostilben*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (rote Prismen aus A.; F. 211°; unl. in NH_3) und in NH_3 l. *α-p-Tolyl-2-nitro-zimtsäure*, $C_{16}H_{13}O_4N$; gelbliche rhombische Täfelchen aus A.; F. 204°; Ausbeute 66% der Theorie. — Auch die Reduktion dieser Nitroverb. verlief recht glatt; die *α-p-Tolyl-2-aminozimtsäure*, $C_{16}H_{15}O_2N$, scheidet sich aus verd. A. in bei 206° schm. Nädelchen ab; wird die diazotierte saure Lsg. der Aminosäure mit Cu-Pulver behandelt oder nach dem Übersättigen mit Alkalicarbonat etwas erwärmt, so erhält man nur 20% des theoretischen Betrages an *6-Methylphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$, dagegen läfst sich die Ausbeute in der Weise auf ca. 70% steigern, dafs man die S. in der

10-fachen Menge 15%ig. alkoh. HCl mit Amylnitrit diazotiert, dann mit dem gleichen Vol. W. verd. und mit Cu-Pulver schüttelt. Hellgelbe, aus Nadeln bestehende Aggregate aus Eg.; F. 238°; läfst sich unter vermindertem Druck unzers. sublimieren, während beim Übertreiben unter n. Druck CO_2-Abspaltung und B. von *3-Methylphenanthren*, $C_{15}H_{12}$, eintritt. Stäbchen aus verd. A.; F. 65°; ll. — Pikrat, $C_{15}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln; F. 141°. — Das *9,10-Dibromid* schm. bei 86—87°.

IV. Synthese des 6-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthrens. (Mitbearbeitet von **F. Quade**). Bei der Kondensation des p-tolylessigsauren Na mit o-Nitrovanillinmethyläther entstehen keine nennenswerten Mengen Stilbenderivat, dagegen etwa 50% der Theorie *α-p-Tolyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; Nadeln aus A.; F. 245°. — Die Reduktion zur *α-p-Tolyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $C_{18}H_{19}O_4N$, verlief fast quantitativ; gelbe Täfelchen aus A.; F. 203°. — Zur Umwandlung in die *6-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$, ist Diazotieren der Aminosäure mit Amylnitrit und Zers. mit Cu-Pulver nach dem Zugeben von W. am vorteilhaftesten, da man so bis 80% der theoretischen Ausbeute erreicht. Meist sechsseitige Täfelchen aus Methylalkohol; F. 253°; das bei der Dest. unter 0,4 mm Druck zwischen 310—320° übergehende Öl erstarrt bald zum *6-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthren*, $C_{17}H_{16}O_2$. Wetzsteinförmige Blättchen aus wenig Methylalkohol; F. 70—72°. — Pikrat, $C_{23}H_{19}O_9N_3$. Rotbraune Spiefse aus A.; F. 118—119°. — *6-Methyl-3,4-dimethoxyphenanthren-9,10-dibromid*, $C_{17}H_{16}O_2Br_2$. Flache Nadeln aus A.; F. 126—127°.

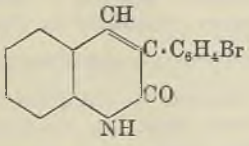
V. Synthese der Phenanthren-8,9-dicarbonsäure. (Mitbearbeitet von **H. Tappen.**) Die *α-o-Carboxyphenyl-2-nitro-zimtsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, liefs sich durch Kondensieren von o-Nitrobenzaldehyd mit dem Dinatriumsalz der *Homophtalsäure* (*Phenylessig-o-carbonsäure*), $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, nur zu 25—30% der Theorie gewinnen; kurze Prismen aus A.; F. 229°. — Die Reduktion ergab dagegen 80% des zu erwartenden Betrages an *α-o-Carboxyphenyl-2-aminozimtsäure*, $C_{18}H_{19}O_4N$; kristallinischer Nd. aus A. + W.; F. 255—256°. — Erwärmt man die diazotierte Lsg. der Aminosäure gelinde, so besteht der sich ausscheidende Nd. aus einem Gemenge von *Phenanthren-8,9-dicarbonsäure* und deren *Anhydrid* (VI.); durch Umlösen aus Eg. wird die Wasserabspaltung vollständig, und die Ausbeute an Anhydrid erreicht dann 40—45% der theoretischen. Nadeln; F. 283—284°. — Durch Erwärmen mit NaOH ging das Anhydrid in Lsg., nach dem Ansäuern liefs sich jedoch keine reine Dicarbonsäure isolieren. — Mehrstündiges Erwärmen mit NH_3 führt das Anhydrid dagegen quantitativ in *Phenanthren-8,9-dicarbonsäureimid*, $C_{14}H_6\langle^{CO}_{CO}\rangle NH$, über; sublimiert in spiefsförmigen, bei 308—309° schm. Kristallen. — Beim Erhitzen mit Resorcin + $ZnCl_2$ auf 210 bis 220° liefert das Anhydrid eine tiefrote Schmelze, deren alkal. Lsg. im durchfallenden Licht gelbrot erscheint und im auffallenden Licht stark grün fluoresziert.

VI. Synthese der 3,4-Dimethoxyphenanthren-8,9-dicarbonsäure. (Mitbearbeitet von **H. Tappen.**) Die aus homophtalsaurem Na und o-Nitrovanillinmethyläther zu 55—60% der Theorie erhaltene *α-o-Carboxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, kristallisiert aus Eg. in gelblichen Nadeln vom Zersetzungspunkt 259—260°; in geringer Menge gleichzeitig entstandenes *Anhydrid*, $C_{18}H_{13}O_7N$, läfst sich von der S. durch seine Unlöslichkeit in k. NH_3 oder seine gröfsere Löslichkeit in Eg. trennen; gelbe Stäbchen aus Eg.; F. 217°. — Die Reduktion der Nitroverb. mit $FeSO_4$ + NH_3 verlief zwar glatt, doch konnte die *α-o-Carboxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure* nicht rein gewonnen werden, da sie sich beim Umkristallisieren unter H_2O-Verlust partiell in das Anhydrid wie auch in das Carbostyrilderivat verwandelte.

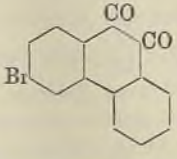
Das Rohprod. wurde deshalb direkt in schwefelsaurer Lsg. diazotiert; beim Erwärmen schied sich dann ein Gemisch der *3,4-Dimethoxyphenanthren-8,9-dicarbonsäure* und ihres Anhydrids aus; erwärmt man das erhaltene Gemenge mit Eg., so wird die Wasserabspaltung vollständig, und man erzielt 75% des theoretischen Betrages an *Anhydrid*, $C_{18}H_{12}O_5$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 283—284°; die Eg.-Lsg. fluoresziert stark grün. — Beim Erwärmen des Anhydrids mit 15%ig. NaOH erfolgt Lsg., beim Ansäuern tritt jedoch bereits in der Kälte wieder partielle Rückbildung des Anhydrids ein; beim Destillieren des Gemisches entstand lediglich das Anhydrid.

VII. Synthese des 3-Bromphenanthrenchinons. (Mitbearbeitet von M. Schütz.) Durch Verseifung des *p-Bromphenylacetonitrils* (Jackson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 931) mit konz. HCl im Rohr bei 100° entsteht das *p-Bromphenylessigsäureamid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$; Blättchen aus verd. A.; F. 192—194°. — Das hieraus durch Kochen mit alkoh. NaOH gewonnene Na-Salz der S. lieferte bei der Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd 70% der Theorie an *α-p-Bromphenyl-2-nitrozimtsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot COOH$; gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 187°. — Die bei der Reduktion sich bildende *α-p-Bromphenyl-2-aminozimtsäure*, $C_{15}H_{12}O_2NBr$, fällt bei schwachem Ansäuern der ammoniakalischen Fl. in gelben Flocken aus, die sich nach kurzer Zeit in eine farblose Modifikation verwandeln; letztere entsteht auch, wenn man die alkoh. Lsg. mit W. verd., und geht andererseits in die gelbe Form über, sobald man die Acetonlsg. nach dem Abkühlen mit W. versetzt. Die gelben Nadeln schm. bei 213°, die farblosen bei 222—223° und färben sich während des Erhitzens. — Wird die Aminosäure mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid und sehr wenig konz. H_2SO_4 erwärmt, so anhydrisiert sie sich zum *β-p-Bromphenylcarbostyril* (VII.); F. 266—267°. — Da Hydrochlorat und Sulfat der Aminosäure in W. wl. sind, löst man für die Diazotierung in verd. NaOH, gibt Nitrit hinzu und rührt unter Kühlen in verd. H_2SO_4 ein; bei längerem Stehen fällt dann die *Diazoverb.* in gelblichen Flocken aus, die sich beim Erwärmen mit W. unter N-Entw. in die *3-Bromphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_2Br$, umwandeln. Gelbliche Nadeln; F. 290—291°; bei der Dest. tritt Zers. unter HBr-Entw. ein; die Oxydation mit CrO_3 liefert das von J. Schmidt und Ladner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3571; C. **1904**. H. 1403) bereits auf anderem Wege erhaltene *3-Bromphenanthrenchinon* (VIII.; gelbe Nadeln aus Eg., F. 267—268°).

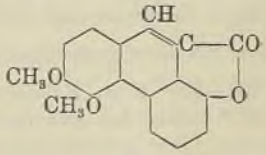
VII.



VIII.



IX.

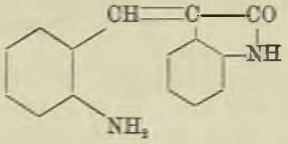


VIII. Synthese des 3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthrens. (Mitbearbeitet von J. Popovici.) Die Kondensation von o-Nitrovanillinmethyläther mit *o-bromphenylessigsaurem Na* ergibt 60—65% der theoretischen Menge *α-o-Bromphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot COOH$; Nadeln aus 6 Tln. Eg.; F. 266—267°. — Die Reduktion dieser Nitroverb. gelang mit $FeSO_4 + NH_3$ fast quantitativ unter B. von *α-o-Bromphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure*, $C_{17}H_{16}O_4NBr$; gelbe Prismen aus 15 Tln. A.; F. 218°. — Wurde durch Diazotieren mit Amylnitrit und Schütteln der alkoh.-salzsauren Fl. mit Cu-Pulver zu 60% der Theorie in *3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{17}H_{13}O_4Br$, umgewandelt; Prismen aus 10 Tln. A.; F. 228—229°. — Bei der Dest. im Vakuum spaltet die S. nicht nur CO_2, sondern auch HBr ab, so daſs man unter 0,2 mm

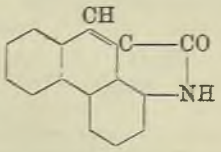
Druck bei 220—240° ein Gemisch von *8-Oxy-3,4-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäurelakton* (IX.) und *3,4-Dimethoxy-8-bromphenanthren*, $C_{14}H_7Br(OCH_3)_2$, erhält, dem überdies noch unverändertes Ausgangsmaterial beigemengt ist. Letzteres wird mittels NH_3 entfernt und der Rückstand dann wiederholt mit Chlf. und Ä. ausgezogen; hierbei hinterbleibt das Lakton als gelbe, körnige M. Blafsgelbe Nadeln aus A.; F. 160°; aus der alkal. Lsg. fällen SS. die *8-Oxy-3,4-dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_5$ (Nadeln aus 30 Tln. Methylalkohol; F. 193°). — Das in den Ä. übergegangene Dimethoxybromphenanthren wird über das Pikrat (rotbraune, flache Spiefse aus A.; F. 117°) gereinigt und kristallisiert dann aus Methylalkohol in Tafeln vom F. 81—82°. Die Ausbeute war jedoch sehr gering.

IX. Synthese des 8-Aminophenanthren-9-carbonsäureanhydrids. Mitbearbeitet von **J. Popovici**.) Bei der Rk. zwischen o-Nitrobenzaldehyd und *o-Nitrophenylessigsäure* beträgt die Ausbeute an *α-o-Nitrophenyl-2-nitrozimtsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot COOH$, nur etwa 50% der theoretischen; Nadeln aus Eg. oder verd. A.; F. 207°. — Durch Einw. von $FeSO_4 + NH_3$ wurden beide Nitrogruppen reduziert; die entstandene *Diaminosäure* liefs sich aber nicht isolieren, da sich beim Ansäuern der ammoniakal. Fl. direkt deren *Anhydrid*, das *3-o-Aminobenzaloxindol* (X.) ausschied. Gelbe, prismatische Platten aus verd. A.; F. 233—234°; Ausbeute 70% der Theorie. — Bei der Diazotierung des Prod. in schwefelsaurer Lsg. fällt ein dunkelvioletter Nd. aus, und das Filtrat liefert nach Zusatz von Cu-Pulver unter N-Entw. ca. 75% der Theorie an *8-Aminophenanthren-9-carbonsäureanhydrid* (XI.); bei 231° schm. Prismen aus verd. A.; geht beim Erwärmen

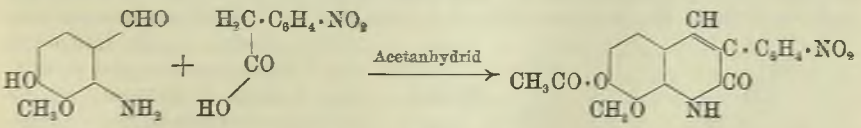
X.



XI.



mit verd. Alkali in Lsg., und nach dem Ansäuern scheidet sich dann nur langsam das Anhydrid wieder ab. In der sauren Fl. ist mithin die *freie Aminosäure* vorhanden, doch gelang es nicht, deren NH_2-Gruppe gegen den Cyanrest zu ersetzen. — Aus *vic. o-Aminovanillin*, Acetanhydrid und o-Nitrophenylessigsäure wurde das *Anhydrid der α-o-Nitrophenyl-2-amino-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure*, d. h. das *3-o-Nitrophenyl-8-methoxy-7-acetoxycarbostyril:*



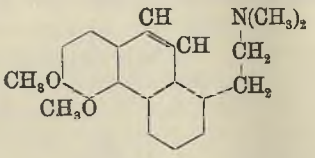
gewonnen; quadratische Prismen aus Eg.; F. 261°.

X. Synthese der 2-Oxyphenanthren-9-carbonsäure. (Mitbearbeitet von **F. Quade**.) Die S. wurde mit Rücksicht auf die Arbeiten von Bergell und Pschorr (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 16; C. **1903**. I. 1316) über das *physiologische Verhalten einiger Phenanthrenderivate* dargestellt; sie rief beim Frosch verminderte Herztätigkeit und systolischen Herzstillstand hervor, und zwar erwies sich ihre Wrkg. etwas stärker als diejenige der Oxyphenanthrene und der Phenanthren-9-carbonsäure. — Für ihre Gewinnung wurde der *5-Oxy-2-nitrobenzaldehyd* mit phenylessigsaurem Na kondensiert, wobei sich zunächst *α-Phenyl-2-nitro-5-oxyzimtsäure*, $(OH)(NO_2)C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$, bildete; rautenförmige oder sechsseitige Täfelchen aus verd. A. oder verd. Essigsäure; F. 219—220°; Ausbeute ca. 30% der Theorie. — Die Reduktion lieferte 90% der zu erwartenden Menge *α-Phenyl-*

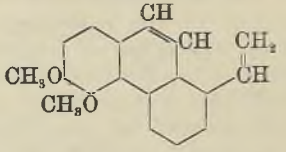
2-amino-5-oxyzimtsäure, $C_{15}H_{13}O_3N$; gelbbraune Prismen; F. 237—239°. — Diazotiert man die Aminosäure in verd. H_2SO_4, macht dann schwach alkalisch und erwärmt gelinde, so erzielt man 66% der Theorie an *2-Oxyphenanthren-9-carbonsäure*, $HO \cdot C_{14}H_8 \cdot COOH$; gelbbraune Stäbchen aus A. oder Eg. (30 Tle.); F. 278°. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{12}O_4$. Sechseckige Plättchen aus verd. Essigsäure; F. 223°. — Aus phenylessigsaurem Na und *3-Oxy-2-nitrobenzaldehyd* wurde ganz analog (zu ca. 25% der Theorie) die *α-Phenyl-2-nitro-3-acetoxyzimtsäure*, $C_{17}H_{13}O_6N$ (gelbliche Prismen aus A.; F. 254°), und aus dieser durch Reduktion in ammoniakalischer Lsg. unter gleichzeitiger Verseifung die *α-Phenyl-2-amino-3-oxyzimtsäure*, $C_{15}H_{13}O_3N$, gewonnen. Gelbe, rhombische Täfelchen aus verd. Methylalkohol; F. 201°; es gelang nicht, aus dieser o-Aminooxyverb. ein Phenanthrenderivat darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3106—24. 29/9. [3/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Pschorr, *Zur Frage nach der Konstitution des Apomorphins.* Beim Abbau des Apomorphins haben PSCHORR, JÄCKEL und FECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4377; C. **1903**. I. 337) eine Dimethoxyphenanthrencarbonsäure erhalten, in welcher die beiden Methoxyle in den Stellungen 3 und 4 haften, während es bisher noch nicht gelungen ist, den Platz des Carboxyls zu ermitteln (vgl. auch das voranstehende Ref.). — Nach der Auffindung einer besseren Methylierungsmethode des Apomorphins wurde das Dimethylapomorphimethin (I.; die Stellung der N-haltigen Seitenkette ist noch unsicher) in das Dimethoxyvinylphenanthren (II.) übergeführt

I.

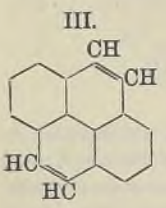


II.

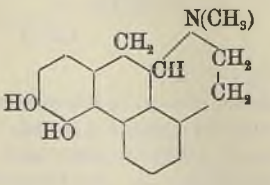


u. dann oxydiert; hierbei konnte ein Glykol als Zwischenprod. bei der Entstehung der bereits bekannten Carbonsäure nachgewiesen werden. — Die Zinkstaubdest. der Methinbase wie auch des Vinylderivats lieferte ein Gemisch zweier isomerer Äthylphenanthrene, die beide von dem im folgenden Ref. beschriebenen 9-Äthylphenanthren verschieden sind. Da letzteres aus dem Methyl-9-phenanthrylcarbinol ebenfalls durch Zinkstaubdest., und zwar recht glatt, erhältlich ist, so dürfte in den Abbauprodd. des Apomorphins die Seitenkette nicht an der Brücke (= Stellung 9 und 10) haften, da in diesem Falle sich auch hier das 9-Äthylphenanthren hätte bilden müssen. — Als Haftstellen der Vinylgruppe kommen 1, 2, 3 und 4 nicht in Betracht, da die N-haltige Seitenkette dem hydrierten Teil des Morphins, mithin auch des Apomorphins, angehört; Stellung 6 ist ausgeschlossen, weil hier im Morphin die sekundäre Alkoholgruppe steht, ebenso Stellung 5, falls der von FREUND durch Zinkstaubdest. des Thebenols gewonnene KW-stoff wirklich mit Pyren (III.) identisch ist. — Die jetzt erhaltenen Resultate stehen mit der vom Vf. bereits früher befürworteten Formel IV. des Apomorphins nicht im Widerspruch.

III.



IV.



(Mitbearbeitet von **W. Karo**.) Die *Methylierung des Apomorphins* (IV.) vollzieht sich mit Dimethylsulfat in alkal. Fl. sehr glatt; wird die luftbeständige, braune Lsg. dann 1 Stde. mit NaOH gekocht, so scheidet sich *Dimethylapomorphimethin*

als Öl aus, das direkt in das Jodmethylat u. hierauf durch Spaltung in Trimethylamin und *3,4-Dimethoxy-8(?)-vinylphenanthren* umgewandelt werden kann. Die Ausbeute an letzterem beträgt hierbei 80% der Theorie. — Oxydiert man es durch Schütteln mit $KMnO_4$ in Aceton + W., so entsteht ein *3,4-Dimethoxyphenanthryl-8(?)-glykol*, $C_{14}H_7(OCH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$; Blättchen aus 15 Tln. A.; F. 145° (korr., wie auch die folgenden FF.). — *Diacetylderivat*, $C_{22}H_{22}O_6$. Flache Prismen aus 5 Tln. Methylalkohol; F. 126—127°. — Eine Reduktion des Dimethoxyvinylphenanthrens mit Na + A. gelang nicht. — Das schon l. c. beschriebene *Tribromdimethoxyvinylphenanthren* nahm in Chlf. noch Halogen auf, unter B. eines *Tribromdimethoxyvinylphenanthrendibromids*, $C_{18}H_{13}O_2Br_5$. Stäbchen aus Chlf. + PAe.; F. 153—154°; liefert beim Erhitzen mit Eg. das Tribromid wieder zurück. — Wird die Methinbase oder das Dimethoxyvinylphenanthren mit Zinkstaub dest., so entsteht ein öliges, nur zum Teil mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch. Die mit den Dämpfen übergehenden Anteile sd. unter 12 mm Druck bei 180—210° und bilden nach wiederholtem Umlösen aus etwa 20 Tln. Methylalkohol bei 109—110° schm. Blättchen. — Das Pikrat, $C_{16}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$, dieses *„α-Äthylphenanthrens"* kristallisiert in hellorangefarbenen Spießen vom F. 138—140°. — Die Oxydation des KW-stoffes lieferte das bei 187—188° schm. *„α-Äthylphenanthrenchinon"*. — Dem bei der Dest. mit Wasserdampf hinterbleibenden Rückstande kann das *„β-Äthylphenanthren"* durch Fraktionieren im Vakuum (Kp_{12}. 215—250°) entzogen werden; flache Nadeln aus mehr als 200 Tln. Methylalkohol; F. 172—173°. — Unter den N-haltigen Spaltungsprodd. der Methinbase wurden *Cyanwasserstoff*, *Trimethylamin* u. *NH_3* erkannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3124—28. 29/9. [4/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Pschorr, *Über 9-Äthylphenanthren.* Das *9-Bromphenanthren* reagiert mit Mg in normaler Weise; löst man 20 Tle. Bromverb. in 100 Tln. Ä. + 40 Tln. Anisol, trägt das Metall ein, kocht 5 Stdn., gibt *Acetaldehyd* hinzu u. zerlegt nach weiterem 1-stdg. Erwärmen mit Eis + verd. H_2SO_4, so erhält man *Methyl-9-phenanthrylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_{14}H_9$. Nadeln aus Bzl.; F. 137°. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{18}O_2$. Spieße aus Ä.; F. 100°; Kp_{12}. 230—235° (F. g. i. D.); beim Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht, wie auch aus dem Carbinol selbst, unter $C_2H_4O_2$- (bezw. H_2O-)Abspaltung ein nicht kristallisierbares, polymeres Prod. — Als das mit 10 Tln. Zinkstaub vermischte Carbinol über eine etwa 25 cm lange Schicht von Bimssteinzink dest. wurde, ließen sich aus dem Prod. ca. 50% der Theorie an *9-Äthylphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot C_2H_5$, isolieren; Nadeln aus wenig A.; F. 61—63°; Kp_{11}. 198—200°; langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat, $C_{16}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Orange Nadeln aus 10 Tln. Methylalkohol; F. 124°. — Bei der Oxydation des 9-Äthylphenanthrens mit CrO_3 entstand *Phenanthrenchinon* vom F. 201—204°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3128—29. 29/9. [4/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Pschorr, *Halogenderivate von Morphin und Codeïn und deren Abbau.* Gegen trocknes HCl- und HBr-Gas verhält sich *Morphin* wie gegen Phosphorhalogenide, und es entstehen die von SCHRYVER und LEES (J. Chem. Soc. London **77**. 1024. **79**. 563; C. **1900**. II. 340. 635; **1901**. 1057. 1230) auf dem letzteren Wege bereits erhaltenen *Halogenomorphide:* $C_{17}H_{18}NO_2(OH) \rightarrow C_{17}H_{18}NO_2 \cdot Hlg$ (vgl. auch VONGERICHTEN, LIEBIGS Ann. **210**. 107). — Diese Verbb. tauschen — ebenso wie die entsprechenden *Halogenocodide* — das Halogen leicht gegen schwefelhaltige Reste aus; so entstehen bei der Einw. von Na-Derivaten der Merkaptane *Alkylthiomorphide*, $C_{17}H_{18}NO_2(S \cdot R)$ und *Alkylthiocodide*, $C_{18}H_{20}NO_2(S \cdot R)$ und bei der Umsetzung mit NaSH — infolge gleichzeitiger Oxydation des sich zunächst bildenden Merkaptans — Disulfide, wie das *Bisthiomorphid*, $(C_{17}H_{18}NO_2 \cdot S—)_2$, und das *Bisthiocodid*,

$(C_{18}H_{20}NO_3 \cdot S—)_2$. — Das *Jodmethylat des Chlorocodids* liefert beim Kochen mit NaOH an Stelle der zu erwartenden Methinbase, des *Chloromethylmorphimethins*, $C_{14}H_9O(Cl)(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, durch gleichzeitige Abspaltung beider Halogenatome amorphe, halogenfreie Prodd.; dagegen ließ sich das Chlorhydrat der gesuchten Base durch Behandeln von *α-Methylmorphimethin*, $C_{14}H_9O(OH)(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, mit PCl_3 in Chlf. gewinnen; beim Kochen mit Acetanhydrid ergibt es Acetylmethylmorphol, $(CH_3O)^3(CH_3CO \cdot O)^4C_{14}H_8$, Dimethyloxäthylamin, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, und eine Base von der Zus. des Tetramethyläthylendiamins, verhält sich also ganz analog wie das α-Methylmorphimethin selbst. Hierin liegt ein neuer Beweis dafür, daß bei dieser Spaltung das alkoh. Hydroxyl und nicht, wie man früher annahm, das indifferente Sauerstoffatom abgelöst wird. Spaltet man das Chloromethylmorphimethin mit Acetanhydrid im Rohr bei 170°, so gewinnt man, neben anderen Basen, Monomethyloxäthylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. — Bei Abwesenheit von Chlf. wandelt das PCl_3 das Morphin in *Methylmorphimethinphosphorigsäureesterchlorhydrat* um. — Mit PCl_5 entsteht aus dem α-Methylmorphimethin durch Addition zweier Chloratome eine *Verb.* $C_{19}H_{23}NO_3Cl_2$, die bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid ein *Methoxydiacetoxyphenanthren* liefert, das bei der Oxydation zum *3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon* führt und identisch ist mit dem im folgenden Ref. beschriebenen Abbauprod. des *Oxycodeïns*.

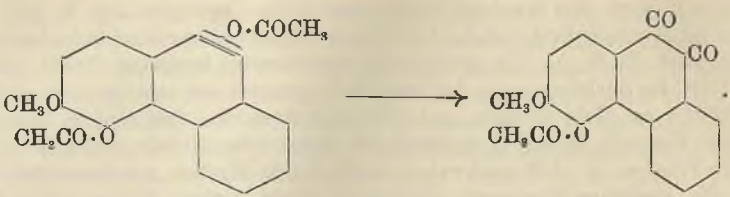
I. Derivate von Morphin und Codeïn. (Mitbearbeitet von **H. Vogtherr**.) Läßt man *Morphin* mit verflüssigter wasserfreier HCl mehrere Tage im Schießrohr stehen, so erhält man ca. 40% der Theorie an *Chloromorphid*, $C_{17}H_{18}O_2NCl$; Prismen aus Methylalkohol; F. 192° (korr., wie auch die übrigen FF. dieses Ref.). — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}O_2NClJ$. Rhombische Prismen; F. 207°. — Für die Darst. des *Bromomorphids*, $C_{17}H_{18}O_2NBr$ (Nadeln; F. 170°; Ausbeute 65% der Theorie) mischt man Morphin mit etwa $^1/_5$ seines Gewichtes PBr_5 u. läßt kondensiertes HBr-Gas 24 Stdn. einwirken; das aus verd. A. umgel. Prod. liefert dann das Bromhydrat, $C_{17}H_{18}O_2NBr \cdot HBr$, in Nadeln, die sich bei 196° zers. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}O_2NBrJ$. Nadeln; F. 200°. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich die Base in Chlf.-Lsg. zum *Bromomorphidiphenylcarbaminat*, $C_{24}H_{23}O_3N_2Br$; Nadeln aus Chlf. + PAe.; F. 204°. — Wird Chloro- oder Bromomorphid mit alkoh. KSH kurze Zeit gekocht, so fällt KCl, bezw. KBr aus, und der Chlf.-Extrakt des Prod. liefert beim Verdunsten an der Luft *Bisthiomorphid*, $C_{34}H_{38}O_4N_2S_3$, als amorphe M., die sich durch Umkristallisieren in bei 201° schm. Nädelchen verwandeln läßt u. durch Methylieren mit Na-Methylat + mehr als 2 Mol. CH_3J in *Bisthiocoddiddijodmethylat*, $C_{38}H_{46}O_4N_2S_2J_2$ (Nadeln; F. 253°) übergeht. — Das *Bisthiocodid*, $C_{36}H_{40}O_4N_2S_2$, selbst wurde aus dem Bromocodid mit KSH in derselben Weise wie das Morphinderivat bereitet; Blättchen aus A.; F. 200°; l. in Alkalien; vereinigt sich mit CH_3J zu dem soeben beschriebenen Dijodmethylat. — *Äthylthiocodid*, $C_{20}H_{25}O_2NS$, entstand bei 1-stdg. Erwärmen einer alkoh., mit Natriumäthylmercaptid versetzten Bromocodidlsg. unter Durchleiten von Wasserstoff; Prismen aus verd. A.; F. 145°; Ausbeute ca. 90% der theoretischen.

II. Halogenderivate des α-Methylmorphimethins. (Mitbearbeitet von **E. Kuhtz** u. **H. Roth**.) *Chlorocodidjodmethylat*, $C_{19}H_{23}O_2NClJ$. Nadeln aus Methylalkohol; zers. sich bei 166—167°; liefert mit NaOH halogenfreie, amorphe Prodd. — *Chloromethylmorphimethinchlorhydrat*, $C_{19}H_{22}O_2NCl \cdot HCl$, wurde aus *α-Methylmorphimethin* und PCl_3 in Chlf. nur zu 17% der Theorie gewonnen; zu Büscheln gruppierte Nadeln aus A. + Ä. oder sehr wenig W. + konz. HCl; F. 177—178°; stark hygroskopisch; die freie Base konnte nicht kristallisiert erhalten werden. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}O_2NClJ$. Nadeln aus Aceton + Methylalkohol + Ä.; F. 163°. — Das bei der Einw. von PCl_3 auf unverd. *α-Methylmorphimethin* zu 70% der Theorie entstehende *Phosphorigsäureesterchlorhydrat*, $C_{19}H_{22}O_2N \cdot O \cdot P(OH)_2, HCl$, unterscheidet sich weder im F., noch in der Kristallform von dem entsprechenden

Chlorderivat, auch das Gemisch beider wies keine Depression des F. auf. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid lieferte das Chloromethylmorphimethinchlorhydrat *Acetylmethylmorphol*, $C_{17}H_{14}O_3$; die gleichzeitig entstehenden basischen Prodd. variieren mit den bei der Spaltung innegehaltenen Bedingungen: Als mit der 8-fachen Menge Acetanhydrid im Rohr 60 Stdn. auf 170° erhitzt wurde, liefs sich in dem so gewonnenen Gemisch *Methyl-β-oxyäthylamin* durch sein Au-Salz, $C_3H_9ON \cdot HAuCl_4$. (Rotgelbe Prismen; F. 147°) nachweisen; nach 8-stdg. Kochen mit Acetanhydrid enthielten die basischen Spaltstoffe dagegen — neben kleinen Mengen eines Amins, dessen Au-Salz sich bei 290° zers. — *Dimethyl-β-oxyäthylamin* (Au-Salz, $C_4H_{11}ON \cdot HAuCl_4$. Hellgelbe Nadeln aus 6 Tln. W.; F. 203—204°) u. eine *Base* $C_6H_{16}N_2$ von der Zus. des *Tetramethyläthylendiamins* (Au-Salz, $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Viereckige, längliche Blättchen aus 100 Tln. W., die häufig zu Sternen gruppiert sind und sich bei 230° zersetzen).

Bei der Einw. von PCl_5 auf in Chlf. gel. *α-Methylmorphimethin* erhält man zu nur 25% der Theorie ein *Dichlorid*, $C_{19}H_{23}O_3NCl_4$. Nadeln aus A. oder Aceton, die sich bei 180—181° zers. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_3N_2Cl_2J$. Kristallinische M.; zersetzt sich, aus Aceton durch PAe. gefällt, bei 153—154°. — Die Spaltung des α-Methylmorphimethindichlorids verläuft relativ am glattesten (zu etwa 65%) beim Kochen mit Acetanhydrid; die basischen Prodd. sind die gleichen wie beim Chloromethylmorphimethin, als Phenanthrenderivat erhält man dagegen (allerdings nur in einer Menge von 10%) das inzwischen auch von KNORR (vergl. das nachstehende Ref.) aus Oxycodeïn gewonnene *3-Methoxy-4,9(10)-diacetoxyphenanthren*, $C_{19}H_{16}O_5$; Nadeln aus A.; F. 202—204°; bei der Oxydation bildet sich *Methylacetylmorpholchinon* (*3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon*), wodurch die Konstitution der Verb. aufgeklärt ist. — Die oben erwähnte, bei den Spaltungen der Chlorderivate beobachtete *Base* $C_6H_{16}N_2$ wurde auch aus *α-Methylmorphimethin* selbst durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhalten; ihr Au-Salz zers. sich bei 230°, ihr Pikrat bei 285°. — Das bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Codeïn entstehende, von BECKETT und WRIGHT bereits auf anderem Wege gewonnene *Benzoylcodeïn* wurde durch sein *Jodmethylat*, $C_{28}H_{28}O_4NJ$ (Nadeln; F. 254°) charakterisiert. — Nach dem gleichen Verf. bereitetes *Benzoyl-α-methylmorphimethinchlorhydrat*, $C_{26}H_{28}O_4NCl$, bildet bei 182—183° schm. Nadeln; sein *Jodmethylat*, $C_{27}H_{30}O_4NJ$, zeigt den F. 188°. — Codeïn und α-Methylmorphimethin reagieren mit Phenylisocyanat schon in k. Bzl. — Der *Codeïnphenylcarbaminsäureester* kristallisiert in Prismen vom F. 141°; *Jodmethylat*, $C_{28}H_{29}O_4N_2J$. Nadeln aus A., F. 255—260°. — *α-Methylmorphimethinphenylcarbaminsäureester*, $C_{26}H_{28}O_4N_2$. Nadeln; F. 122—123°. — *Jodmethylat*, $C_{27}H_{31}O_4N_2J$. Nadeln aus A.; F. 251°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3130—39. 29/9. [3/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins.* VIII. Mitteilung: **Ludwig Knorr** und **Heinrich Hörlein**, *Über das Trioxyphenanthren aus Oxycodeïn.* Beim Abbau des *Oxycodeïns* haben KNORR und SCHNEIDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1414; C. **1906**. I. 1663) ein *Oxymethylmorphimethin* erhalten, das bei der Spaltung mit Acetanhydrid *Äthanoldimethylamin* und das *Diacetylderivat eines Oxymethylmorphols* ergab. Letztere Verb. steht zu dem Methylacetylmorphol aus Codeïn noch in der gleichen Beziehung wie Oxycodeïn zu Codeïn — ein Beweis, dafs das bei der Oxydation mit CrO_3 in das Codeïn eintretende Hydroxyl beim Abbau des Oxycodeïns erhalten bleibt. — Um nun die Stellung dieses Hydroxyls zu ermitteln, haben Vff. das *Methyldiacetyltrioxyphenanthren aus Oxycodeïn* oxydiert; hierbei bildete sich das bereits bekannte *Methylacetylmorpholchinon*, d. h. jenes Hydroxyl, dessen Stellung ermittelt werden sollte, verschwindet und mufs demnach an der Brücke des Phenanthrens haften:

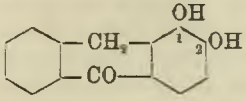


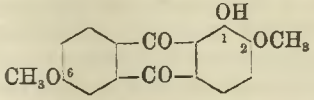
Diese Tatsache zwingt zu dem folgenden Schlufs: da jenes an einem der „Brückenkohlenstoffatome“ (9 u. 10) haftende Hydroxyl sowohl im Oxycodeïn, wie auch im Oxymethylmorphimethin Alkoholfunktion zeigt, so mufs die Brücke im Codeïn und auch im Methylmorphimethin dihydriert sein. Hiernach können die von FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3234; **39**. 844; C. **1905**. II. 1444; **1906**. I. 1172) für das *Thebain* u. *Codeïn*, sowie die von PSCHORR, JÄCKEL und FECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4382; C. **1903**. I. 337) für das *Morphin* aufgestellten Formeln nicht zutreffend sein; da ferner nach KNORR u. SCHNEIDER das nunmehr in Stellung 9 oder 10 anzunehmende Hydroxyl tertiären Charakter besitzt, so mufs in den Morphiumalkaloiden die Seitenkette sich an dieses selbe Kohlenstoffatom angliedern, und zwar dürfte die betreffende Bindung durch ein Kohlenstoffatom und nicht, wie PSCHORR in seiner „Pyridinformel“ des Morphins annimmt, durch das Stickstoffatom der Seitenkette hergestellt sein.

Das jetzt als *3-Methoxy-4,9(10)-diacetoxyphenanthren* zu bezeichnende Diacetyloxymethylmorphol von KNORR und SCHNEIDER reinigt man am besten durch Umkristallisieren aus A.; von diesem sind selbst beim Kochen noch etwa 100 Tle. erforderlich, doch scheidet sich beim Erkalten die Substanz in flachen Nadeln vom F. 202° nahezu vollständig wieder aus. Sie ist identisch mit dem im voranstehenden Ref. beschriebenen, aus *Dichlormethylmorphimethin* erhaltenen Körper. — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. nach dem Verf. von VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 52; C. **98**. I. 464) entsteht *Methylacetylmorpholchinon* (= *3-Methoxy-4-acetoxyphenanthrenchinon*) — eine Beobachtung, die sich bereits in der 1902 erschienenen Dissertation von KUHTZ (Berlin) findet, aber damals noch nicht in ähnlicher Weise, wie dies jetzt vom Vf. geschehen ist, zu Schlufsfolgerungen verwertet werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3252—55. 29/9. [13/8.] Jena. Chem. Lab. der Univ.) STELZNER.

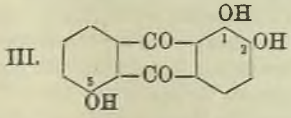
C. Graebe, *Über Methylierung der Oxyanthrachinone.* Im Anschlufs an die Mitteilung über Alizarindimethyläther (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 152; C. **1905**. I. 535) behandelt die vorliegende Arbeit die Methylierung einiger Oxyanthrachinone und deren Reduktionsprodd. Bei ersteren hat sich allgemein ergeben, dafs die in 1-Stellung befindlichen Hydroxyle sich nicht oder nur sehr unvollkommen methylieren lassen. Eine vollständigere Methylierung läfst sich aber in vielen Fällen erreichen, wenn man die Oxyanthrachinone erst in die betreffenden Desoxyderivate überführt und diese methyliert. Aus den so erhaltenen Äthern kann man durch Oxydation die Methyläther der Oxyanthrachinone erhalten. Durch das Verhalten bei diesen Rkk. konnte die Konstitution des *Oxyanthrarufins* als 1,2,5-Trioxyanthrachinon, die des *Oxychrysazins* als 1,2,8-Trioxyanthrachinon, sowie für das *Desoxyalizarin* die Formel I. bewiesen werden. Der das Methylieren erschwerende Einfluſs eines zum Hydroxyl benachbarten Carboxyls wirkt merkwürdigerweise umgekehrt beim Entmethylieren. Das Desoxyalizarin ist in alkal. Lsg. wahrscheinlich ein Gemenge des in Formel I. ausgedrückten Dioxyanthrons mit der tautomeren Trioxyanthracenform. Mit Hilfe der hier ausgearbeiteten Methoden konnte nachgewiesen werden, dafs bei der Methylierung des Alizarins neben Monomethyläther

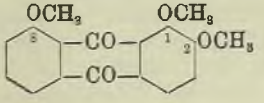
auch etwas Dimethyläther entsteht. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daſs der von Bohn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3739) aus Alizarin erhaltene Farbstoff ein Gemisch von *Chinalizarin* und *Oxyanthrarufin*, sowie *Oxyanthrarufinsulfosäure* ($C_{14}H_8O_8S$; rotgelber Nd. ll. in h. W.) ist.

I. 

II. 

1. **C. Graebe u. Carlos Thode**, *Äther des Alizarins, Flavopurpurins, Oxyanthrarufins u. Oxychrysazins. Desoxyalizarindimethyläther (1,2-Dimethoxyanthron)*, $C_{16}H_{14}O_3$ (Konstitution analog I.). Aus 5 g Desoxyalizarin, 32 ccm 10%ig. Natronlauge und 7,5 ccm Dimethylsulfat durch Schütteln und schlieſsliches Erwärmen. Gelbe Nadeln aus A.; F. 150°; ll. in Ä., Bzl., Eg. und h. A., unl. in Alkali, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe. Wird von Alkali u. H_2SO_4 auch in der Hitze nur wenig angegriffen. — *Desoxyalizarindiäthyläther (1,2-Diäthoxyanthron)*, $C_{18}H_{18}O_3$, entsteht analog mit Diäthylsulfat. Gelbe Nadeln; F. 128°. *Alizarindimethyläther* entsteht aus Desoxyalizarindimethyläther beim Kochen mit 3 Tln. gepulvertem Natriumdichromat und 25 Tln. Eg., in kleiner Menge auch durch direkte Methylierung von Alizarin. Gelbe Nadeln; F. 215°; wl. in k. A., zll. in h. A. und Bzl., l. in H_2SO_4 mit roter Farbe. Entsteht nicht durch weiteres Methylieren von Alizarinmonomethyläther, wohl aber daraus durch Reduktion, Methylierung u. Reoxydation. Bei der Entmethylierung des Alizarindimethyläthers mit Alkali bei 130° oder mit HBr oder H_2SO_4 entsteht stets nur der 2-Methyläther. — *Alizarindiäthyläther*, $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht in kleiner Menge durch direkte Äthylierung von Alizarin mit Diäthylsulfat, besser durch Oxydation von Desoxyalizarindiäthyläther. Gelbe Nadeln; F. 162°. Verhält sich wie der Dimethyläther. Liefert beim Erwärmen mit 80%ig. H_2SO_4 denselben Monoäthyläther, der durch direkte Äthylierung von Alizarin entsteht. — *Flavopurpurindimethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$ (II.). Aus trockenem Flavopurpurinnatrium mit Dimethylsulfat bei 160° (1 Stunde). Gelbe Nadeln aus Chlf. + CS_2; F. 239°; wl. in A., ll. in Chlf. Bildet mit NaOH einen roten Nd., der mit W. dissociiert. Derselbe Dimethyläther entsteht auch aus dem Trimethyläther mit H_2SO_4 bei 100°. — *Acetylverb.* $C_{18}H_{14}O_6$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4. Kristalle aus Eg.; F. 210°. — *Flavopurpurintrimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_6$, entsteht, wenn man Desoxyflavopurpurin (DRP. 117923; F. 258°) durch Schütteln mit 4,5 Mol. Dimethylsulfat und 4,5 Mol. 10%ig. NaOH methyliert und das rohe Prod. durch Kochen mit 4 Tln. Natriumdichromat und Eg. oxydiert. Nadeln aus A.; F. 225 bis 226°. — *Oxyanthrarufin*, $C_{14}H_8O_5$ (III.). Aus 2 kg Anthrarufin beim Erhitzen mit 15 l NaOH (45° Bé.) u. 800 g $NaNO_3$ auf 180—185° (24 Stdn.). Bräunlichrote Nadeln aus Eg.; F. 273—274°; l. in Alkali mit violetter Farbe. $Ba(OH)_2$ gibt violetten Nd. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure blau wird. — *Triacetat*, $C_{20}H_{14}O_8$. Durch Kochen mit Anhydrid u. etwas H_2SO_4. Gelbe Nadeln aus A.; F. 229°. — *Oxyanthrarufin-2-methyläther*, $C_{15}H_{10}O_5$ (vgl. III.). Aus

III. 

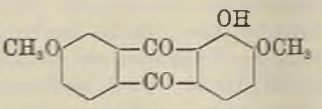
IV. 

Oxyanthrarufin mit überschüssigem Dimethylsulfat u. NaOH. Gelbe Kristalle aus A.; F. 202°; l. in Alkali. — *1,2,5-Trioxyanthron (Desoxyoxyanthrarufin)*, $C_{14}H_{10}O_4$. Aus Oxyanthrarufin mit Zinkstaub und verd. NH_3. Kristalle aus verd. A.; F. 258°. Liefert mit Dimethylsulfat und NaOH einen *Monomethyläther*, $C_{15}H_{12}O_4$. Kristalle

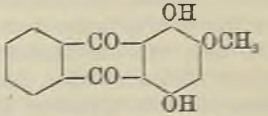
aus A.; F. 140°. — *Oxychrysazintrimethyläther*, $C_{14}H_3O_5$ (IV.). Aus Oxychrysazin, das aus Chrysazin analog dem Oxyanthrarufin entsteht, (Orangefarbige Nadeln; F. 230°; l. in H_2SO_4 mit roter Farbe, die bei Zusatz von Borsäure violett wird.) durch Reduktion mit Zinkstaub und NH_3, Methylierung mit Dimethylsulfat und NaOH, u. Reoxydation mit Natriumdichromat u. Eg. Kristalle aus Methylalkohol; F. 157°; zwl. in A., zll. in Bzl. und Chlf. Liefert beim kurzen Erwärmen mit H_2SO_4 hauptsächlich *Oxychrysazin-2,8-dimethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$ (vgl. IV.). Bräunlichgelbe Kristalle aus Chlf. + Methylalkohol; F. 193°; sll. in Chlf., wl. in A., Alkalisalz, wl. in überschüssigem Alkali, wird von W. zers. Daneben entsteht der besser durch direkte Methylierung von Oxychrysazin mit Dimethylsulfat und Alkali erhaltene *Oxychrysazin-2-methyläther*, $C_{15}H_{10}O_5$ (vgl. IV.). Orangegelbe Nadeln; F. 220°; ll. in Chlf., wl. in A.; l. in Alkali. Geringe Mengen des Dimethyläthers entstehen auch bei der direkten Methylierung.

2. **C. Graebe u. Heinrich Bernhard**, *Methyläther des 2- und 1-Oxyanthrachinons, des Anthrapurpurins und des Xanthopurpurins. 2-Methoxyanthrachinon* entsteht aus 5 g Oxyanthrachinon beim Erwärmen mit 14 ccm 10%ig. Natronlauge und Schütteln mit 3,5 ccm Dimethylsulfat; F. 186,5°. Wird von H_2SO_4 auf dem Wasserbade nicht gespalten. — *1-Methoxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_3$, entsteht ziemlich schwierig durch direkte Methylierung von *Erythroxyanthrachinon*, am besten aus dem trockenen Na-Salz ($C_{14}H_7O_3Na$, brauner Nd. in absol. A.) durch 5-stündiges Erhitzen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade oder noch besser mit methylschwefelsaurem Kalium auf 200°. Die Darst. gelingt auch indirekt durch Reduktion des 1-Oxyanthrachinons, Methylierung und Reoxydation. Die Reduktion wird mit

V.



VI.

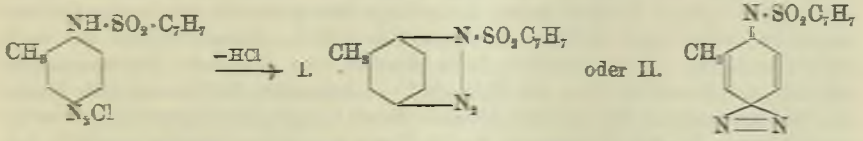


Zinkstaub und Eg. ausgeführt. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Natronlauge liefert das Reduktionsprod. *1-Methoxyanthron*, $C_{15}H_{10}O_2$. Gelb; F. 105°. Dies gibt durch Oxydation mit Natriumdichromat und Eg. *1-Methoxyanthrachinon*. Letzteres ist gelb und schm. bei 169,5°; wl. in k. A., zll. in Bzl. und Chlf. Wird beim Erwärmen mit H_2SO_4 ziemlich schwer entmethyliert. — *Anthrapurpurin* schmilzt in reinem Zustande bei 369°. Das *Triacetat*, $C_{20}H_{14}O_8$, entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. etwas H_2SO_4. Kristalle aus Eg.; F. 223—224°. — *Anthrapurpurin-2,7-dimethyläther*, $C_{16}H_{12}O_5$ (V.). Aus Anthrapurpurin mit je 4 Mol. Dimethylsulfat und NaOH. Kristalle aus Bzl.; F. 241°; wl. in Alkali. Alkalisalze rot, von W. zers. Derselbe Äther entsteht auch aus dem Trimethyläther beim Erwärmen mit H_2SO_4. — *Anthrapurpurintrimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_5$, entsteht aus dem entsprechenden Trioxyanthron durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. Oxydation des Prod. durch Kochen mit Eg. und 4 Tln. Natriumdichromat. Gelbe Nadeln aus A.; F. 201°; wl. in k. A., ll. in Bzl. und Chlf. Liefert beim Erwärmen mit H_2SO_4 den 2,7-Dimethyläther. — *Desoxyanthrapurpurin* (*Trioxyanthron*), $C_{14}H_{10}O_5$, entsteht aus Anthrapurpurin analog dem Desoxyalizarin (s. oben). — *Purpurinmethyläther*, $C_{15}H_{10}O_5$ (VI.). Entsteht am besten aus dem trockenen Trinatriumsalz des Purpurins mit 3 Mol. Dimethylsulfat bei 160°. Orangerote Kristalle aus Bzl.; F. 240°. In Alkalien bläulichrot löslich. Das *Purpurin* liefert, in derselben Weise reduziert, wie beim Anthrapurpurin angegeben ist, *Purpuroxanthin*. Kristalle aus Bzl.; F. 260—263°. Behandelt man dieses mit 4 Mol. NaOH und Dimethylsulfat, so entstehen Mono- und Dimethyläther nebeneinander. Zur Trennung löst man in Bzl. und schüttelt mit 15%ig. Natronlauge. Aus der entstandenen Na-Verb. erhält man

Xanthopurpurin-3-methyläther, $C_{15}H_{10}O_4$. Kristalle aus Aceton; F. 193°. Im Bzl. bleibt *Xanthopurpurindimethyläther*, $C_{16}H_{12}O_4$. Gelbe Nadeln; F. 150—153°. Die ebenfalls versuchte Methylierung des *Leukochinizarins* ergab kein Resultat. (LIEBIGs Ann. **349**. 201—31. 1/9. [18/6.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Garelli u. **G. A. Barbieri**, *Über einige Additionsverbindungen des 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolons (Antipyrins)*. *Antipyrin* bildet bekanntlich mit einigen anorganischen Salzen, mit Phenolen sowie mit Chloralhydrat gut kristallisierte Additionsprodd. Entgegen SCHUYTEN (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 821; C. **97**. II. 614) gibt aber die wss. Lsg. des $ZnCl_2$-Antipyrins mit $(NH_4)_2S$ sofort ZnS, mit KNO_2 u. Essigsäure die Grünfärbung von Nitrosoantipyrin. Kryoskopische Bestst. mit wss. Lsgg. von $Hg(CN)_2C_{11}H_{12}N_2O$, monokline Prismen, F. 224° unter teilweiser Zers., ergaben ein Molekulargewicht von 210—222, ber. 440, mit *Hydrochinonantipyrin*, $C_6H_4(OH)_2,2C_{11}H_{12}ON_2$, farblose Nadeln, F. 127°, die Zahlen 151 und 171, ber. 487, mit *Resorcin-Antipyrin*, $C_6H_4(OH)_2,C_{11}H_{12}ON_2$, Kristalle, F. 101°, die Werte 140—151 und mit *Chloral-Antipyrin*, $CCl_3CH(OH)_2,C_{11}H_{12}ON_2$, farblose Kristalle, F. 67°, die Zahlen 178—183, ber. 352. Nach diesen Unterss. sind also die Verbb. des Antipyrins in wss. Lsg. vollständig in ihre Komponenten gespalten. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 168—72. 5/9. 1906. [Sept. 1905.] Ferrara. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

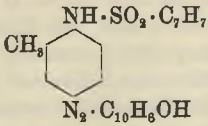
Gilbert T. Morgan und **Frances M. G. Micklethwait**, *Über Aziminoverbindungen aus aromatischen p-Diaminen*. Dafs die aromatischen o-Diamine und ihre Monoalkyl- und Monoacylderivate mit HNO_2 cyklische Kondensationsprodd., wie Aziminobenzol, liefern, ist lange bekannt. m-Diamine geben keine derartigen Kondensationsprodd. Dagegen haben die Vff. neuerdings beobachtet (J. Chem. Soc. London **87**. 73; C. **1905**. I. 733), dafs auch die Arylsulfonylderivv. der p-Diamine wohldefinierte Aziminoverbb. liefern. In der vorliegenden Abhandlung wird das *p-Toluolsulfonyl-p-toluylendiamin* in dieser Hinsicht untersucht. Die B. und das Verhalten werden zunächst gleich gut durch die Formel I. u. II. ausgedrückt. Die Vff. halten jedoch die Formel I. für wahrscheinlicher, weil sich aus den ent-

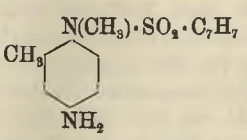


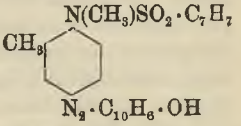
sprechenden Derivaten der Naphtylendiamine ebenso leicht eine „peri“- wie eine para-Aziminoverb. bildet, und erstere nicht gut eine chinoide Struktur haben kann (J. Chem. Soc. London **89**. 4; C. **1906**. I. 937). Dafs das Wasserstoffatom der Sulfonylaminogruppe bei der Kondensation beteiligt ist, geht daraus hervor, dafs die an dieser Stelle methylierte Verb. kein Aziminoderivat liefert. Die Aziminoverb. (I.) wird durch SS. leicht in das Diazoniumsalz zurückverwandelt. Beim Erwärmen mit β-Naphtol in Pyridinlsg. entsteht die entsprechende Azonaphtolverb., die sich von den gewöhnlichen Azoderivaten des β-Naphtols dadurch unterscheidet, dafs sie ein schwer l. Alkalisalz bildet. Dies Salz hat wahrscheinlich die Formel $C_7H_7\cdot SO_2\cdot NK\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, denn die in der Sulfonylaminogruppe methylierte Azoverb. ist in wss. Alkali ganz unl.

p-Toluolsulfonyl-5-nitro-o-toluidin, $(NO_2)^5C_6H_3(CH_3)^1(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)^2$. Aus 26 g p-Toluolsulfochlorid und 35 g 5-Nitro-o-toluidin in sd. Toluol oder mit der halben Menge Nitroverb. in trockenem Pyridin. Kristalle aus A., F. 173—174°. — *p-Toluolsulfonyl-p-toluylendiamin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ (Konstitutionsformel s. Einleitung).

Aus 20 g der vorstehenden Verb. beim Erhitzen mit 500 ccm W. + 5 ccm Eg. und 30 g Eisenfeile. Farblose, nadelförmige Prismen aus verd. A., F. 150°. — *p-Toluolsulfonyl-p-aziminotoluol*, $C_{14}H_{18}O_2N_3S$ (I. oder II.). Vorstehende Verb. wird in Suspension mit 5 Tln. Eg. + 5 Tln. konz. HCl mit 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. diazotiert und die verd. Lsg. mit überschüss. wss. Natriumacetatlsg. versetzt. Blafsgelber, kristallinischer Nd. Zers. sich stürmisch gegen 156°. Fast unl. in den meisten Lösungsmitteln, etwas l. in Pyridin. — *p-Toluolsulfonylaminotoluol-5-azo-β-naphtol*, $C_{24}H_{21}O_3N_3S$ (III.). Man löst die Aziminoverb. in k. konz. HCl und Eg. und trägt die

III. 

IV. 

V. 

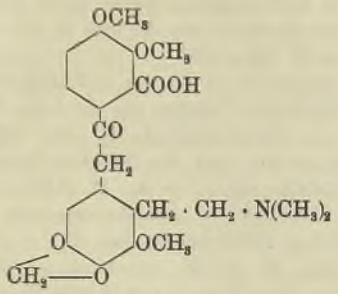
verd. Lsg. in verd. alkal. β-Naphtollsg. ein. Das ausgeschiedene Alkalisalz wird mit verd. Eg. zers. Rote Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 194°. Entsteht auch aus der Aziminoverb. und β-Naphtol in Pyridin beim Erwärmen. In ähnlicher Weise lassen sich Aminoazoverbb. erhalten. — *p-Toluolsulfonylmethyl-5-nitro-o-toluidin*, $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (NO_2)^5C_6H_3(CH_3)^1[N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3]^2$. Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonyl-5-nitro-o-toluidin in absol. A. mit CH_3J und KOH. Sternförmige Aggregate aus verd. A., F. 103—105°. — *asymm. p-Toluolsulfonylmethyl p-toluylendiamin*, $C_{15}H_{18}O_2N_2S$ (IV.), entsteht aus vorstehender Nitroverb. mit Eisenfeile und sehr verd. Eg. Farblose Blättchen aus verd. A., F. 118—119°. — *p-Toluolsulfonylmethyl-2-aminotoluol-5-azo-β-naphtol*, $C_{25}H_{23}O_3N_3S$ (V.). Vorstehende Base wird in Eg. + konz. HCl diazotiert, verd., mit Natriumacetatlsg. versetzt und in alkal. β-Naphtollsg. gegossen. Tiefrote, warzenförmige Kristalle aus Bzl., A. oder Eg., F. 181°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2869—75. 29/9. [21/7.] London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

Orville Harry Brown, *Ein kolloidaler Bestandteil des Strychnins und seine Pharmakologie.* Ein Gemisch von H_2O_2, Albumin und Strychnin verändert sich im Verlauf von etwa 6 Wochen, indem die anfangs dünne, wss. Fl. sich in eine Gallerte umwandelt oder einen weifsen, flockigen Nd. liefert. Ebenso verhält sich auch Adrenalinchlorid. Wahrscheinlich findet hierbei eine chemische Verb. zwischen Alkaloid u. Albumin in Ggw. von H_2O_2 statt. — Subkutane Einführung einer Menge der Strychningallerte (bei welcher Albumin durch Dotter oder Organextrakte ersetzt werden kann) die das 30-fache der letalen Dosis von reinem Strychnin enthält, bei einem Kaninchen, hat keine toxische Wrkg., während Einführung per os in etwas über 3 Stdn. den Tod herbeiführt. Das Strychnin ist demnach von dem H_2O_2 nicht oxydiert worden. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 149—57. Aug. [26/2.] Physiolog. Abt. der St. Louis Univ.) RONA.

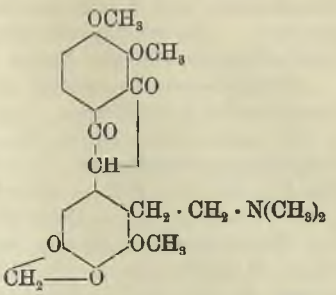
R. Tambach und **C. Jaeger**, *Untersuchungen über das Narceïn.* (*1. Mitteilung.*) *Über Alkylnarceïne und Alkylhomonarceïne.* FREUND (LIEBIGS Ann. **277**. 20; C. **93**. II. 925) hat für das *Narceïn* die Formel I. aufgestellt. Diese Formel schien jedoch mit den Alkylierungsverss. von CLAUS und seinen Schülern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1569) im Widerspruch zu stehen. Die Vff. haben nun beim Studium der Einw. von neutralen Estern auf Narceïnalkalien (DRP. 174380) gefunden, dafs sich allerdings Alkylnarceïne darstellen lassen, dafs deren B. aber in anderer Weise erfolgt, als CLAUS annahm, und in vollem Einklang mit der FREUNDschen Formel steht. Da das Narceïn ein substituiertes Phenylbenzylketon ist, zeigt die CH_2-Gruppe des Phenylbenzylketons ihre normale Alkylierbarkeit (III.). Aufserdem kann am Stick-

stoff ein Mol., z. B. Dimethylsulfat, addiert werden (IV.). Da die Resultate der Vff. mit einigen Beobachtungen von FREUND (l. c.) im Widerspruch standen, wurden dessen Verss. wiederholt. FREUND hatte beobachtet, daſs bei der Einw. von Jodalkylen der zur Lsg. des Narceïnnatriums verwendete Alkohol an der Rk. teilnimmt, und zwar, daſs durch ihn das Carboxyl verestert wird. Dies fanden die Vff. nicht bestätigt; sie erhielten vielmehr nur die schon vorher erwähnten Prodd. der Alkylierung, deren Carboxyl noch unbesetzt war.

I.



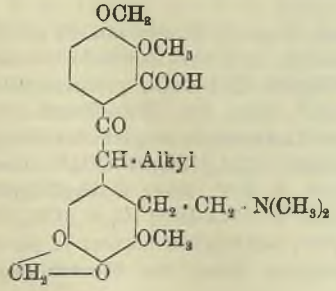
II.



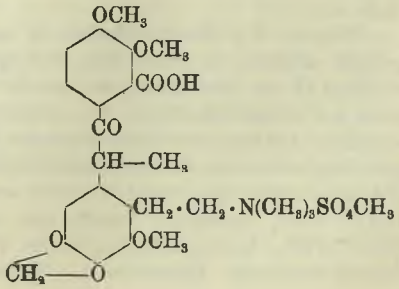
Die Ggw. eines beweglichen Wasserstoffatoms im Narceïn geht auch daraus hervor, daſs das Narceïn mit Phosphoroxychlorid eine intramolekulare Wasserabspaltung erleidet, die zu einem Körper von der Formel II. führt. Diese Verb., die als *Aponarceïn* bezeichnet wird, geht beim Kochen mit Alkalien wieder in Narceïn über.

Narceïndimethylsulfatadditionsprodukt entsteht beim Erhitzen von 20 g Narceïn, 160 ccm absol. A. und 6 g Dimethylsulfat am Kühler. Rhomben aus A., Nadeln aus W. F. 200—201°, wl. in W. *Methylnarceïn* (III.). Eine Lsg. von 10 g Narceïn in der äquivalenten Menge n. NaOH wird mit 3 g Dimethylsulfat versetzt. Bei Zusatz von HCl kristallisiert das Chlorhydrat, das mit alkoh. KOH die freie Base liefert. F. 266° unter Zers., sll. in W., wl. in A. und Ä. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{29}NO_6$,HCl. Kristalle aus A. F. 243°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — Na-Salz. Perlmutterglänzende Blättchen aus wss. Lsg. mit konz. NaOH. Ll. in W. und A., unl. in Ä. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen aus verd. A. F. 209—210°. — *Äthylnarceïn* (III.) entsteht aus 10 g Narceïn in NaOH mit 4,5 g Diäthylsulfat analog. F. 175—177°. — Chlorhydrat, $C_{25}H_{31}NO_8$,HCl. F. 231°, ll. in W., zll. in A., unl. in Ä. — Chloroplatinat. F. 174°. Behandelt man das salzsaure Salz mit alkoh. HCl, so wird das Carboxyl verestert, und es entsteht *Äthylnarceïnäthylester*. Das Chlorhydrat, $C_{27}H_{35}NO_8$,HCl, kristallisiert aus A. + Ä. F. 218,5—219°, ll. in W. — Chloroplatinat. F. 220°. Dieselben Prodd. entstehen aus Narceïn bei Verwendung von NaOH oder KOH in irgend einem Alkohol, ohne daſs sich der zur Lsg. verwendete Alkohol an der Rk. beteiligt.

III.



IV.



Methylnarceïndimethylsulfatadditionsprodukt (IV.) entsteht bei Einw. von 2 Mol. Dimethylsulfat auf 1 Mol. Narceïnalkali in alkoh. Lsg. oder aus Methylnarceïn in alkoh. Lsg. mit Dimethylsulfat. Kristalle aus A. F. 184—186°, l. in A., unl. in Ä. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Narceïnalkali entsteht stets *Methylnarceïniumjodmethylat* (Kristalle aus A., F. 207—209°), bei der Einw. von Jodäthyl stets *Äthylnarceïniumjodäthylat* (Kristalle aus A., F. 177—179°), ohne daſs der zur Lsg. verwendete A. irgendwie in Rk. tritt. Die von FREUND angegebene B. von *Narceïnmethylester* beim Kochen des Na-Salzes mit Methylalkohol wurde nicht bestätigt gefunden. — *Narceïnäthylesterjodmethylat* bildet Kristalle aus A. vom F. 209—211°, *Narceïnäthylesterjodäthylat* Nadeln aus A. vom F. 191—193°.

Methylhomonarceïn entsteht aus 20 g Homonarceïn in 45 ccm n. NaOH mit 6 g Dimethylsulfat beim Rühren. Das Chlorhydrat bildet Prismen aus verd. A., F. 230 bis 231° unter Zers., zll. in W., wl. in A. — Chloroplatinat. F. 181—182°. — *Methylhomonarceïnäthylester.* Aus Methylhomonarceïn und der 5-fachen Menge A. beim Einleiten von HCl. — Chlorhydrat. Kristalle aus A. + Ä. F. 212°, l. in A., sll. in W., unl. in Lg. — Chloroplatinat. F. 217—218°. — *Äthylhomonarceïn.* Aus 20 g Homonarceïn in 45 ccm NaOH mit 7,5 g Diäthylsulfat bei 85°. — Chlorhydrat. Kristalle aus A. F. 212° unter Zers., zll. in W., wl. in A. — Chloroplatinat. F. 152—155°. — *Aponarceïn* (II.). Aus 10 g Narceïn mit 10 ccm Phosphoroxychlorid beim Erhitzen. Schwach gelbliche Kristalle aus A. F. 112—115°, ll. in h. A., wl. in W., unl. in Alkali. — Chlorhydrat, $C_{23}H_{25}NO_7$,HCl + H_2O. Intensiv kanariengelb. F. 144°, wl. in k., ll. in h. W. Liefert beim Kochen mit Alkali Narceïn zurück. (LIEBIGs Ann. **349**. 185—200. 1/9. [10/7.].) POSNER.

Hermann Emde, *Beiträge zur Kenntnis des Ephedrins und Pseudoephedrins.* (Vgl. E. Schmidt, S. 131.) Zur Umlagerung des Ephedrins in Pseudoephedrin verfuhr Vf. in der Weise, daſs er je 10 g salzsaures Ephedrin mit 100 g 25 %iger HCl 24 Stunden in einer VOLHARDschen Röhre im Wasserbade erhitzte, die Reaktionsflüssigkeit zur Trockne dampfte, den kristallinischen Rückstand nach dem Zerreiben mit Aceton auswusch und die in Aceton unl. M., ein Gemisch aus Ephedrin- und Pseudoephedrinchlorhydrat, in der eben hinreichenden Menge h. 96 %ig. A. löste. Beim Erkalten der Lsg. kristallisiert das unverändert gebliebene Ephedrinchlorhydrat aus; die alkoh. Mutterlauge bringt man zur Trockne, löst den Rückstand in wenig W., setzt überschüssige, gesättigte Sodalsg. hinzu und kristallisiert das abgeschiedene, allmählich erstarrende Pseudoephedrin aus Ä. um. Dieses durch Umlagerung erhaltene Pseudoephedrin, F. 117,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 51,24° (0,1250 g gel. in absol. A. zu 20,0670 g), F. des Chlorhydrats 180,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 61,73° (0,1250 g gel. in W. zu 25,1287 g), ist identisch mit der naturellen Base. Nach K. SCHWANTKE kristallisiert das naturelle, wie das synthetische Pseudoephedrin in rhombischen Tafeln, a : b : c = 0,84142 : 1 : 1,8563. bezw. 0,84492 : 1 : 1,8598. — Auch beim Erwärmen des Ephedrins für sich und mit Alkalien tritt eine Veränderung der Base ein.

Werden 2 g Pseudoephedrin in methylalkoh. Lsg. ¼ Stunde mit 10 g CH_3J gelinde erwärmt, so bildet sich *Methylpseudoephedrin,* in freiem Zustande ein dickflüssiges Öl von blumenartigem Geruch: $C_{10}H_{14}(CH_3)ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Blättchen aus salzsäurehaltigem W., erweicht bei 119°, schm. bei 123°. Durch zweistündiges Erhitzen mit überschüssigem CH_3J am Rückflufskühler geht das Methylpseudoephedrin in *Methylpseudoephedrinmethyljodid,* $C_{10}H_{14}(CH_3)ON.CH_3J$, durchsichtige, vielflächige, derbe Kristalle aus Holzgeist, F. 205°, über; $C_{10}H_{14}(CH_3)ON \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln aus viel Wasser, F. 194—195°; $[C_{10}H_{14}(CH_3)ON \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$, kleine, rötliche Nadeln, F. 204—205°, beträchtlich leichter l., als das korrespondierende Ephedrinsalz. Selbst bei längerer Einw. von überschüssigem

CH_3J auf Pseudoephedrin bilden sich neben dem quaternären Jodid stets auch beträchtliche Mengen der tertiären Verb. Um die tertiäre von der quaternären Verb. zu trennen, löst man die Jodide in etwa der zehnfachen Menge W. und setzt sie mit feuchtem Silberoxyd um; hierbei scheidet sich die tertiäre Base zum grofsen Teile aus und ballt sich mit dem AgJ zusammen, von dem sie durch Ä. befreit werden kann, während die quaternäre Base in der wss. Lsg. gel. bleibt. Ein Vergleich der aus Ephedrin und Pseudoephedrin durch Methylierung erhaltenen Verbb. ergab, dafs die Verschiedenheit, die zwischen den beiden isomeren Alkaloiden besteht, durch den Eintritt von Methylgruppen nicht aufgehoben wird. *Ephedrin:* $C_{10}H_{14}ON(CH_3)\cdot HCl\cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen und Nadeln, F. 126°, $C_{10}H_{14}ON(CH_3)\cdot CH_3J$, derbe Kristalle, F. 199°, $C_{10}H_{14}ON(CH_3)\cdot CH_3Cl\cdot AuCl_3$, breite, zwl. Nadeln, F. 190—191°, $[C_{10}H_{14}ON(CH_3)\cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$, rötliche, mehrere cm lange, zwl. Nadeln, F. 250°. Nach Schwantke kristallisiert das Methylpseudoephedrinmethyljodid in rhombischen Oblongoktaedern, a : b : c = 0,64227 : 1 : 1,2088, das *Methylephedrinmethyljodid* in kurzen Prismen des rhombisch sphenoidisch (tetraedrisch) hemiedrischen Systems, a : b : c = 0,97926 : 1 : 1,76088. Das Pseudoephedrinjodid, F. 172°, ist rhombisch-holoedrisch, a : b : c = 0,60282 : 1 : 0,3722, das Ephedrinjodid, F. 155—156° unter vorherigem (140°) Sintern, rhombisch-hemiedrisch, a : b : c = 0,73703 : 1 : 0,28643.

Das aus Methylpseudoephedrinmethyljodid und Silberoxyd dargestellte *Methylpseudoephedrinmethylhydroxyd* spaltet sich bereits beim wiederholten Destillieren der wss. Lsg. in Trimethylamin und einen mit Zimtalkohol isomeren Alkohol, gelbe Fl. von eigenartigem, etwas scharfem Geruch, Kp. 197—199°. — Bei der Wiederholung der bereits von Miller (Arch. der Pharm. **240**. 494; C. **1902**. II. 1326) ausgeführten Methylierung und Spaltung des Ephedrins erhielt Vf. an N-haltigen Spaltungsprodd. lediglich Trimethylamin. Weitere Verss. ergaben, dafs sich das Methylephedrin von dem Dimethylephedrinhydroxyd in der oben bei den Pseudobasen angegebenen Weise trennen läfst, und dafs das Methylephedrin, wenn auch nicht gerade leicht, mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es dürfte sich daher bei den von Miller aufser dem Trimethylaminplatinchlorid erhaltenen Platindoppelsalzen nicht um die der quaternären Base, sondern um die des Methylephedrinchlorhydrates, gemischt mit mehr oder weniger Trimethylaminplatinchlorid, gehandelt haben. Das andere Spaltungsprod. des Methylephedrinmethylhydroxyds ist möglicherweise identisch mit den von Klages synthetisch dargestellten *α-Phenylallylalkohol*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH : CH_2$. Sollte sich bei der weiteren Unters. die Identität dieser beiden Alkohole bestätigen, so müfste die OH-Gruppe im Ephedrin an dem C-Atom der Seitenkette stehen, welches dem Benzolkern v. ist. — Weiter folgt aus der vorliegenden Arbeit, dafs die Base $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3OH$ mit der quaternären Ammoniumbase des Ephedrins oder Pseudoephedrins nicht identisch ist. (Arch. der Pharm. **244**. 241—55. 11/8. Marburg, Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

Düsterbehn.

P. A. Levene und **C. L. Alsberg**, *Die Spaltungsprodukte des Vitellins.* Die nach E. Fischer ausgeführte Hydrolyse des Vitellins lieferte auf 100 g Substanz folgende Prodd. Glykokoll in Spuren, Alanin 0,16 g, Leucin 3,30 g, Prolin 4,00 g, Asparaginsäure 0,6 g, Glutaminsäure 1,0 g, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 0,4 g. (Bezüglich der Methode vgl. auch Journ. of Biol. Chem. **1**. 45; C. **1906**. I. 766.) Von Diaminosäuren wurden gefunden: Histidin in Spuren, Arginin 1,2 g, Lysin 2,4 g. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 127—33. Aug. [24/5.] New-York. Rockefeller Inst. for Medical Research.)

Rona.

Physiologische Chemie.

W. A. Tilden, *Latex von Dyera costulata.* Die dem Vf. zugegangene Probe stammte aus Singapore und war durch NH_3 vor dem Koagulieren geschützt, so dafs die ursprüngliche Rk. nicht festgestellt werden konnte; möglicherweise war diese alkal., da SS. Koagulation herbeiführen. Durch HCl werden 44% an festen Stoffen niedergeschlagen, welche zäh sind, aber nur wenig Kautschuk enthalten. In der Lsg. ist eine kleine Menge reduzierender Substanz enthalten, die nicht identifiziert werden konnte. — Dyera costulata soll die Quelle des weifsen Gutta „Pontianak" sein. Dieses besteht neben wenig Guttapercha aus zwei oder drei Substanzen, von denen eine aus A. kristallisiert, welche vielleicht die Zus. $C_{14}H_{22}O$ (F. 173°) besitzt. Das Mol.-Gew. wurde in Bzl. (E.) zu 322 (ber. 206) gefunden. Die kristallisierenden Substanzen im Guttapercha sollten mit dem Lupeol (Likiernik, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 185; C. **91**. I. 415) verwandt sein, was bisher noch nicht als festgestellt angesehen werden kann. Die B. des Kautschuks u. ähnlicher Körper erklärt sich der Vf. als eine H_2O-Abspaltung aus tertiären Alkoholen. — Im Anhang wird mitgeteilt, dafs P. Van Romburgh (Kgl. Akad. d. Wiss. Amsterdam, Juni 1905) Lupeolacetat und -cinnamat im Guttapercha und Pontianak gefunden hat. (Chem. News **94**. 102. 31/8.) Franz.

E. A. Mann u. R. E. Cowles, *Untersuchung einiger westaustralischer Rinden.* Die Vff. untersuchen eine Reihe häufig vorkommender Bäume (insbesondere Eucalyptusarten), um festzustellen, ob deren Rinden für Gerbereizwecke Beachtung verdienen. Das Hauptresultat findet sich in folgender Tabelle:

Nr.	Gewöhnlicher Name	Botanischer Name	Dicke der Rinde mm	Feuchtigkeit. %	Nicht-Gerbstoff %	Gerbstoff %
1.	Gew. Mallet	Euc. occidentalis	7	10,45	16,23	44,5
2.	Salmon gum	Euc. salmonophloia	15	9,43	7,08	16,9
3.	Mannah oder Wattle	Acacia decurrens	4	7,05	6,84	15,1
4.	York gum	Euc. loxiphleba	6	7,11	6,75	10,6
5.	Morral	Euc. longicornis	9	5,56	6,74	8,73
6.	White gum	Euc. redunca	13	10,59	7,46	12,5
7.	Silver mallet	Euc. occidentalis	6	10,76	12,86	34,57
8.	Black mallet	„ „	8	11,77	9,92	39,3
9.	Yate	Euc. cornuea	8	3,89	5,8	10,1
10.	Salmon gum (grofs)	Euc. salmonophloia	10	10,15	6,63	19,8
11.	Salmon gum (klein)	„ „	7	4,56	11,21	12,25

Mit Ausnahme von Nr. 1, 6 und 8 zeigen die Rinden keine wesentlichen Anzeichen von „*Kino*". Bei 1 und 8 waren die Gummiadern sehr stark. Eine zweite Tabelle im Original zeigt die chemischen Rkk. der Extrakte. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 831. 15/9. [9/5.*] Sydney.) Posner.

Alonzo Englebert Taylor, *Über die Wirkung von Lipase.* Die Unterss. des Vf. sind mit *Lipase* aus *Ricinus cummunis* ausgeführt worden; das Ferment ist durch besondere Stabilität ausgezeichnet. Frische, ganz reife Ricinusbohnen werden von der Schale befreit, zerstofsen und bis zur Lipoidfreiheit mit wasserfreiem Ä. extrahiert. Die Darst. ist mit Verlust an Ferment verbunden. Lipase ist vollkommen unl. in Ä., völlig l. jedoch in Ä., der Fette enthält. Wird das Lipase-

präparat mit W. und Ä. gemischt, so geht das Ferment bis zu einem gewissen Grade in das W., nicht aber in den Ä., der gröfste Teil des Fermentes bleibt als dritte Schicht zurück. Wird ein nur in Ä. l. Ester in das System eingeführt, so geht die Lipase in den Ä. über. Bei Hinzufügen eines sowohl in Ä., als auch in W. l. Esters tritt die Lipase sowohl in Ä. als in W., und zwar in gröfserer Menge als in gewöhnliches W. — Endotrypsin u. Invertase verhalten sich ebenso. Möglicherweise beruht die Erscheinung auf der B. eines Ferment-Lipoidkomplexes. — Lipase wirkt am besten bei saurer Rk.: man kann ohne Störung der Wrkg. 2,5%ige Lsgg. von Triacetin anwenden. Aber auch ganz schwach saure Rk. stört den Verlauf der Fermentwrkg. nicht. — Das Pulver von Ricinusbohnen enthält mehrere Fermente. Vf. hat sicher die Anwesenheit von Lipase, Amylase, Invertase, Maltase und ein Endotrypsin nachgewiesen. Eine Peroxydase ist nicht vorhanden. Aufserdem sind verschiedene Proteïne — Globulin, Albumin, Nukleoalbumin und ein Glykoproteïn — vorhanden. Trennung der Lipase von diesen Substanzen ist möglich, jedoch nicht erwünscht, da die Ggw. der Proteïne die Lipase vor der Einwrkg. von Endotrypsin schützt. Je gereinigter die Lipase ist, desto weniger stabil ist sie. Das Pulver bildet in W. eine trübe Suspension, bei wiederholter Filtration durch Papier wird das Ferment quantitativ zurückgehalten. Es ist gegen Hitze sehr resistent; kann in trockenem Zustande ohne Beeinträchtigung der Wkg. über 100° erhitzt werden. In wss. Suspension wird es von der Hitze zerstört, die Zers. ist bei saurer Rk. weniger rapid als bei alkal. In Ggw. von Fett wird Hitze gut vertragen. — Vf. wandte zu seinen Verss. das *Triacetin*, das Triglycerid der Essigsäure an (Darst. nach SEELIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3466), das für die Unters. gröfse Vorteile bietet. — Die umgekehrte Rk., die B. von Triacetin aus Glycerin und Essigsäure ist vorhanden, verläuft jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit. Die Spaltung ist aber nie vollständig; es besteht eine Gleichgewichtslage in der Reaktion Ester + W. $\rightleftharpoons$ Fettsäure + A. Bei Hydrolyse mit SS. ist die Gleichgewichtslage vom Vf. für 0,5, 1,0 und 2,0%ige Lsgg. von Triacetin bestimmt worden, indem er gleiche Volumina von n. H_2SO_4 u. der Triacetinlsg. einige Monate bei gewöhnlicher Temperatur, bis das Gleichgewicht erreicht war, einwirken liefs. Die 0,5%ige Lsg. hatte im Gleichgewicht die Zus. Ester 12: Prodd. 88; die 1%ige, Ester 18: Prodd. 82: die 2%ige, Ester 22: Prodd. 78. Diese Zahlen verglichen mit denen in ähnlichen, durch Lipase hydrolysierten Systemen bei Gleichgewicht gewonnenen, zeigen gröfse Übereinstimmung. So hatte bei vollendeter fermentativer Spaltung die 0,5%ige Lsg. die Zus. Ester 14: Prodd. 86; die 1%ige, Ester 21: Prodd. 79; die 2%ige Ester 30: Prodd. 70. — Das Ferment verschiebt also die Gleichgewichtslage nicht; es wirkt als reiner Katalysator. — Was die quantitativen Verhältnisse in der Wrkg. der Lipase auf das gel. Substrat anlangt, so ergab die Unters., dafs die Rk. nach dem Gesetz der monomolekularen Rkk. verläuft. Bezüglich der Beeinflussung der Geschwindigkeit der fermentativen Spaltung ist der Temperaturkoeffizient entsprechend der VAN'T HOFFschen Regel (bei 18 und 28°) zu 2,6 gefunden worden. — Die Unterss. über die Spaltung höherer Glyceride sind an Trioleïn ausgeführt. Die Umwandlung durch das Ferment ergab sich als lineare Funktion der Zeit. Bezüglich der Fermentmenge und den Grad der Beschleunigung der Rk. besteht direkte Proportionalität. — Was die reversible Rk. anlangt, so konnte Vf. neuerdings die Synthese des Trioleïns aus trockenem Glycerin und Ölsäure durch Pankreaspulver beobachten, erhielt aber negative Resultate mit Palmitin- u. Stearinsäure. Trockene Lipase aus Ricinusbohnen synthetisiert alle höheren Fette aus Glycerin u. Fettsäuren. — Hinsichtlich der theoretischen Diskussion der Ergebnisse, wie der Bemerkungen über die Rolle der Phasen bei den chemischen Rkk., die sich in organisierten Körpern abspielen, mufs auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 87—104. August. [10/3.] Univ. of California. Hearst Lab. of Pathol.) ROna.

William J. Gies, *Einige Bemerkungen zu der Annahme, daſs Thudichums Phrenosin und Thierfelders Cerebron identisch wären.* Vf. stützt seine Ansicht, daſs Phrenosin u. Cerebron identische Substanzen wären, durch weitere kritische Prüfung des vorliedenden Tatsachenmaterials (vgl. Journ. of Biol. Chem. **1**. 59; C. **1906**. I. 767. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 159—82. August. [22/5.] New-York. Physiol.-chem. Lab. der Columbia Univ. College of Physicians and Surgeons.) ROna.

Henri Pottevin, *Reversible diastatische Wirkungen. Bildung und Zersetzung von Estern unter dem Einfluſs der Diastasen des Pankreas.* Vf. hatte schon früher dargetan, daſs dem Pankreas eine sehr starke, esterifizierende Fähigkeit zukommt. Zu seinen Verss. verwendet Vf. frisches Schweinepankreas, das, fein zerkleinert, mit 95%igem A. 2 Stdn. in Berührung gelassen und dann von der Fl. abfiltriert wird. Der Filterrückstand wird einmal mit 95%igem A., darauf mit einem Gemenge von gleichen Teilen A. und Ä., schlieſslich mit Ä. behandelt. Das nach dem Trocknen verbleibende weiſse Pulver behält lange Zeit seine diastatische Kraft. Es vermag bei Ggw. von wenig W. Ölsäure im Gemenge mit Methylalkohol und mit dessen Homologen in die entsprechenden Ester umzuwandeln. Eine sehr schwache Esterifikation trat ein beim sekundären und tertiären Butylalkohol. Mit Glycerin findet zunächst die B. von Monooleïn statt, bei groſsem Überschuſs an Ölsäure bildet sich auch das entsprechende Trioleïn. Die Art, bei Ggw. von Diastase zu reagieren, ist für die verschiedenen organ. SS. gegenüber einem und demselben A. sehr verschieden; das Gleiche gilt für eine bestimmte S. gegenüber verschiedenen Alkoholen. Gärungsamylalkohol z. B. esterifiziert sich mit Essigsäure, sobald man mit Mengen arbeitet, die nicht unter 40 g pro Liter A. liegen, schnell, bei gröſseren Mengen dagegen verläuft die Rk. sehr langsam. N. Buttersäure reagiert, wenn sie genug konz. ist, energischer, als Isobuttersäure bei der gleichen Konzentration.

Die esterifizierende Diastase löst sich nicht in dem Mittel, in dem sie wirkt, auf; sie bleibt auf dem Gewebe fixiert und wird unwirksam, sobald das Gewebe erhitzt wird: bei 100° in 10 Min. in Suspension mit W. oder 30 Min. in Suspension mit Amylalkohol. — Die stärkste Esterbildung geht bei 33° vor sich.

In Ggw. eines Überschusses von W. sind die Pankreasdiastasen fähig, selbst diejenigen Ester zu verseifen, welche mit ihrer Hilfe unter anderen Bedingungen gebildet werden. So z. B. wird Methyloleat bei Ggw. von viel W. wieder in seine Bestandteile zerlegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 693—96. 5/8.) PROSKAUER.

Fr. N. Schulz, *Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels bei unzureichender Ernährung. 4. Mitteilung.* Die Ergebnisse einer langen Reihe von Stoffwechselunterss. bei unzureichender Ernährung (1. Mitteilung mit **E. Mangold**, PFLÜGERS Arch. **114**. 419; 2. Mitteilung mit **Hans Stübel**, ebenda, S. 431; 3. Mitteilung mit **E. Hempel**, ebenda, S. 439), auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, werden in der vorliegenden Mitteilung zusammengefaſst. Die Verss. zeigen, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, daſs der Organismus des hungernden Hundes so an Fett verarmen kann, daſs eine relative Fettarmut entsteht, die zu einer Steigerung des Eiweiſsumsatzes führt. Der Gesamtumsatz kann wesentliche Herabsetzung erleiden, so daſs er auf die Hälfte dessen reduziert wird, was man nach den bisherigen Erfahrungen annehmen sollte. — Die Schädigungen beim Hunger sind wahrscheinlich auf eine Art Autointoxikation zurückzuführen. — Ein durch längeres Hungern eiweiſsarm gemachter Hund retiniert, bei genügendem Vorrat an Reservefett, auch von einer Fleischnahrung, deren Kalorienwert den Bedarf nicht zu decken vermag, beträchtliche Mengen von N, natürlich in Form von Eiweiſs. Über die Faktoren, die Ursache für ein von dem Fettbestand einiger-

mafsen unabhängiges prämortales Ansteigen des Eiweifsumsatzes abgeben können, müssen noch weitere Unterss. Klarheit bringen. (PFLÜGERs Arch. **114**. 462—86. 21/9. Jena. Chem. Abt. des Physiolog. Inst.) RONA.

C. Bachem, *Über den Einfluſs kleiner Mengen alkoholischer Getränke auf den Blutdruck des Menschen.* Kleine Mengen alkoh. Getränke erhöhen in kurzer Zeit den Blutdruck; die Steigerung erreicht nach etwa $^1/_2$ Stunde ihr Maximum. (PFLÜGERs Arch. **114**. 508—21. 21/9. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

C. A. Herter, *Über Bakterienprozesse im Intestinaltraktus in einigen Fällen von vorgeschrittener Anämie, mit besonderer Berücksichtigung der Infektion mit B. aerogenes capsulatus* (*B. Welchii*). Unter Hinweis auf das Original sei hier nur hervorgehoben, dafs der Bac. aerogenes capsulatus — in geringen Mengen im normalen Darmtraktus, in sehr grofsen bei gewissen Darmerkrankungen zu finden — besonders charakterisiert ist durch die Fähigkeit, einen besonderen Typus der fauligen Zers., deren Hauptprodd. CO_2, H, Buttersäure, NH_3, ferner höhere flüchtige Fettsäuren sind, anzuregen. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 1—70. August. [10/5.].) RONA.

Frank P. Underhill und **Oliver E. Closson**, *Der Einfluſs subkutaner Injektionen von Dextrose auf den Stickstoffstoffwechsel.* Die Verss. gaben, entgegengesetzt den Angaben von SCOTT (Journ. of Physiology **28**. 107), keine Anhaltspunkte dafür, dafs gröfsere Mengen von Dextrose (5—7 g pro kg Körpergewicht), Hunden subkutan injiziert, die N-Verteilung im Urin infolge einer Giftwrkg. auf das Protoplasma ändern. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 117—26. August. [13/5.] Sheffield Lab. of Physiolog. Chemistry. Yale-Univ.) RONA.

L. Vanzetti, *Über Salze quaternärer Ammoniumbasen mit organischen Säuren, insbesondere über das Tetramethylammoniumformiat* (*Forgenin*). In physiologischer Hinsicht sind die quaternären Basen wenig erforscht, nur einelne von ihnen kennt man als starke Gifte von oft curareartiger Wrkg. Vf. hat ein systematisches Studium dieser Basen unternommen u. zunächst durch Einw. von frisch gefälltem, sorgfältig gewaschenem Silberformiat auf Tetramethylammoniumjodid das *Tetramethylammoniumformiat*, *Forgenin* genannt, $N(CH_3)_4OCOH$, dargestellt. Die durch Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade, darauffolgendes Stehen über H_2SO_4 u. Kalk erhaltene kristallinische weifse, geruchlose, hygroskopische M. zeigt die Rkk. der Formiate und kann daher auch leicht durch Erwärmen mit H_2SO_4 (CO-Best.) analysiert werden. In trockener Luft, sowie in Lsg. hält sich das Salz monatelang unverändert, auch bei höherer Temperatur; seine eigentliche Zers. beginnt erst über 200°. Nach Tier- und Menschenverss. zeigt das Präparat keine curareartige Wrkg., dagegen eine spezifische bulbärische. In starken Dosen (1 cg etwa pro kg Tier) kann es giftig und sogar tötlich wirken, bei Injektionen kleiner Dosen bewirkt es Wohlbefinden, gesteigerten Appetit u. dgl. Bei seiner grofsen Löslichkeit in W., der Geschmack- und Geruchlosigkeit sowie Haltbarkeit u. Sterilisierbarkeit seiner Lsgg. ist das Präparat als Cardiocineticum zu empfehlen. (Boll. Chim. Farm. **45**. 593—98. August. Mailand.) ROTH-Cöthen.

G. Modrakowski, *Zur Innervation des Pankreas. Wirkung des Atropins auf die Bauchspeicheldrüse.* Gröfsere Gaben von *Atropin* haben einen ausgesprochen sekretionsanregenden Effekt auf das Pankreas, während die Speichelabsonderung stets absolut isoliert bleibt. Was die Höhe der anzuwendenden Atropinmengen anbetrifft, so gelingt die Hervorrufung der Pankreassekretion schon durch 0,01 g pro kg Gewicht, während Dosen von 0,001 g pro kg die hemmende Wrkg. zur

Geltung bringen. (PFLÜGERs Arch. **114**. 487—507. 21/9. Lemberg. Inst. für exper. Pharmakologie der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Wehmer, *Die Bildung freier Oxalsäure durch Aspergillus niger.* Bei früheren Studien über die Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger hatte Vf. stets reichliche Abspaltung freier Oxalsäure beobachtet, während die einige Jahre später angestellten Verss. nicht gelingen wollten. Bei einer neuerdings ausgeführten Wiederholung der Verss. erzielte Vf. wiederum die zuerst erhaltenen Resultate. Die Nährlsg. enthielt 10—15% Dextrose und 0,5—1% eines Salzgemisches aus 1 Tl. Ammoniumnitrat, 0,5 Tln. KH_2PO_4 und 0,25 Tln. krist. $MgSO_4$, zum Teil unter Zusatz von 5% chemisch reinem, krist. $CaCO_3$. Möglicherweise liegt in der unreinen Kreide der früheren Verss. der Grund des Mifserfolges. Temperatur $\pm 18^0$. Das in Ggw. von $CaCO_3$ entstehende Calciumoxalat besteht aus mehr oder minder gut ausgebildeten Einzelkristallen und Zwillingen, die anscheinend dem monoklinen System angehören. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 381—84. 12/9. [20/7.].) DÜSTERBEHN.

W. Ruhland, *Über Arabinbildung durch Bakterien und deren Beziehung zum Gummi der Amygdaleen.* Vor einiger Zeit haben ADERHOLD und RUHLAND aus kranken Kirschentrieben einen Spaltpilz, Bacillus spongiosus Aderh. et Ruhl., gezüchtet, welcher bei der Verimpfung in Kirschenteilen einen intensiven, aus einem Arabin-Galaktingemisch bestehenden Gummifluſs hervorruft. Diesen Bacillus hat Vf. auf Bouillon-Agar unter Zusatz von Pentosen, Hexosen, Disacchariden, Raffinose, Glycerin, Ammoniumlaktat, bezw. Mannit kultiviert. Eine Schleimbildung trat sofort auf Rohrzucker, etwas später, aber ebenfalls sehr schön, auf Raffinose ein. Dextrose lieferte allein keinen Gummi, ebensowenig ein Dextrose-Lävulosegemisch. Lävulose bildete ebenfalls keinen oder nur überaus wenig Gummi. In Ggw. von Mannit trat meistens eine wenn auch nur sehr schwache Schleimbildung ein. Das Optimum der Zuckerkonzentration des Agarbodens liegt recht hoch; bei einem Rohrzuckergehalt von 30% findet eine intensivere Schleimbildung statt als bei einem solchen von 5—20%. Das im Schleim enthaltene Gummi erwies sich als reines *Arabin*, ohne Beimischung von Galaktin, Hemizellulosen oder N-haltigen Substanzen.

Hierdurch ist nachgewiesen, daſs ein Gummiausflüsse unter Krankheitserscheinungen hervorrufender Spaltpilz in einer Nährlsg. ein chemisch von dem der Wirtspflanze weit abweichendes Gummi bildet. Der bakterielle Ursprung des Gummis der von GREIG SMITH untersuchten Phanerogamen ist nicht bewiesen u. höchst unwahrscheinlich. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24**. 393—401. 12/9. [25/7.].) DÜSTERBEHN.

Leo F. Rettger, *Studien über Fäulnis.* Fäulnis wird durch streng anaerobe Mikroben verursacht. Die best studierten Fäulnisorganismen, Bacillus putrifucus, B. des malignen Ödems und der Rauschbrandbacillus, zersetzen Fibrin, Eier-Fleischgemisch rasch, unter B. faulig riechender Prodd., namentlich der von Merkaptan. In Reinkulturen dieser Organismen werden jedoch Indol, Skatol und Phenol nicht oder in sehr kleinen Mengen produziert. — Wenige Fälle ausgenommen, sind fäulniserregende Organismen von erwähntem Typus in den Fäces nicht beobachtet worden; in der Überzahl der Fälle haben Fäces jedoch eine mehr oder weniger starke faulende Wrkg. auf Eier-Fleischgemisch. (Näheres siehe Original.) (Journ. of Biol. Chem. **2**. 71—86. August. [18/5.] Sheffield Lab. of Bact. and Hygiene. Yale-Univ.) RONA.

E. de Kruyff, *Die Amylasemikroben.* Mikroorganismen, welche Amylase ausscheiden, sind von vielen Forschern beschrieben worden. Vf. verwendet zur Isolierung der Amylasemikroben Gelosenährböden, die, bei 15—20‰ Gelose-(Agar-)gehalt, 15‰ Kartoffelstärke, 1‰ eines N-haltigen Nährstoffes, 0,5‰ K_2HPO_4 u. Spuren von $MgSO_4$, Fe_2Cl_6 besitzen. Auf diesen Nährböden läfst sich die Amylaseausscheidung in den Kolonien leicht durch Jod nachweisen. Auch durch sogen. „elektive Kulturen" lassen sich Amylase entwickelnde Mikroben feststellen. Vf. schildert die Erscheinungen, welche diese Mikroben auf den stärkehaltigen Nährbödenplatten hervorrufen; sie bestehen hauptsächlich in einer Aufhellung der trüben Platte; die aufgehellte Stelle liefert, mit Jod behandelt, Blaufärbung. Diese Rk. tritt bei jungen Amylasekolonien ein, bei älteren entsteht eine farblose Zone um die Kolonie, während das Diffusionsgebiet bei Jodzusatz sich mehr oder weniger stark rot färbt; der Rand des Feldes ist stets intensiver blau gefärbt, als die übrige Platte. Es existieren mannigfache Übergänge zwischen diesen beiden Stadien. In einigen Fällen entstanden durch Amylasemikroben nach 24 Stdn. bei 25° am Rande der Diffusion und in anderen Fällen auch in der Kolonie selbst weifse Ndd. von der Gestalt kleiner Kügelchen, die sich beim Erhitzen nicht lösten, auch mit Jod nicht färbten und weder von Malz-, noch Bakterienamylase aufgelöst wurden. Sie traten nicht nur bei Verwendung von Kartoffelstärke, sondern auch von Bohnen- und Reisstärke auf. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Granulose.

Es folgt eine Beschreibung einerseits derjenigen Bakterien, welche mit Hilfe von Stärke und Dextrin durch das elektive Verf. isoliert worden waren u. Amylase lieferten, andererseits von solchen, welche durch direktes Besäen von Stärkegelose mit gewissem Ausgangsmaterial (Boden, W., gefaulten Blättern) gewonnen waren. Zu den letzteren gehört der Bacillus mycoides, Bac. mesentericus. Diese zählen zu der Gruppe von Bakterien, welche Amylase auf peptonhaltigen u. peptonfreien Nährböden produzieren, im Gegensatz zu den Bakterien, welche Amylase blofs dann liefern, wenn man ihnen eine kohlehydrathaltige, u. zwar nur stärkehaltige, Nahrung bietet. (Bull. du Départ. de l'agric. aux Indes néerland. **2**. 1—16. 10/8. [März.] Buitenzorg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. J. Koning, *Chemische und biologische Untersuchungen.* Vf. berichtet ausführlich über Unterss. von *Milchpulver* u. *Vanille-*, *Früchte-* u. *Rahmeis* und sieht sich veranlafst, eine behördliche Kontrolle dieser Handelswaren zu fordern. Aufserdem hat er in weifsen *Kautschukringen* des Handels, die zum Flaschenverschlufs dienen sollen, Bleigehalt festgestelit, während rotgefärbte Ringe dieser Art bleifrei waren. Der negative Verlauf der Enzymrk. genügt nicht als Nachweis für *Keimfreiheit der pasteurisierten Milch;* es bedarf vielmehr der Ergänzung durch die Kolilunters., weil auch nach dem Pasteurisieren durch Öffnen der Flasche oder Umgiefsen der Milch neue Krankheitsstoffe hinzugetreten sein können. Ist die Milch in der ursprünglichen Flasche geblieben, so erkennt man über ihrem späteren Niveau den früher von ihr gebildeten Rand in der Flasche und hört beim Öffnen der Flasche die Luft in den luftverdünnten Raum eindringen. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 1004—12. 22/9. [Sept.] Bussum.) LEIMBACH.

Orla Jensen, *Über die im Emmentaler Käse stattfindende Milchsäuregärung.* Die Milchsäurefermente wirken durch kräftige Säurebildung hemmend auf die Entw. der Blähungs- und Fäulniserreger ein, und durch Entkalkung des Parakaseïns und und B. von Eiweifszersetzungsprodd. tragen sie direkt zur eigentlichen Käsereifung

bei. Um eine schnelle Säuerung der Käsemasse zu erreichen, mufs die zu verkäsende Milch bereits eine gewisse Reifung besitzen, zur Beschleunigung wird vor dem Dicklegen noch ein Säurewecker zugesetzt. Über den Säuerungsvorgang der Emmentaler Käse hat A. PETER (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 523) Untersuchungen veröffentlicht. Er fand, dafs während der eigentlichen Fabrikation keine Zunahme des Säuregrades stattfindet; erst auf der Presse fängt die Säuerung an und schreitet dann schnell vorwärts. Nun wird aber der Emmentaler Käse bei weitem nicht so sauer, wie PETER annimmt, welcher durch fehlerhafte Probeentnahme zu falschen Resultaten geführt wird. Um Durchschnittsproben der Molken zu erhalten, bohrt man mittels eines Glasstabes ein Loch von der oberen Fläche in der Nähe des Randes schräg gegen die Mitte des Käses, in welchem sich beim Pressen der angrenzenden Käsemasse Fl. sammelt, die herauspipettiert und titriert wird. Benutzt man ein Thermometer zum Bohren, so kann man gleichzeitig die Temperatur im Innern des Käses messen. Um die Abhängigkeit des Säuregrades von verschiedenen Verhältnissen festzustellen, ist die Käsefabrikation drei Monate lang beobachtet worden; die hierbei gewonnenen Resultate werden in einer grofsen Tabelle mitgeteilt.

Besonders ist der Einfluſs der Behandlung der Abendmilch auf die Qualität des Käses studiert worden. Die Käsemolken haben nach 6 Stdn. einen Säuregrad von 6—13 (ccm $^1/_4$-n. Alkali per 100 ccm), wenn die Milch kühl gehalten wird, einen solchen von 16—26, wenn diese warm gehalten wird. Einige Ausnahmen kommen vor, nie aber wurden so hohe Zahlen gefunden, wie PETER angibt. Merkwürdigerweise übt eine schwache Impfung der Milch mit Milchsäurefermenten keinen Einfluſs auf den Säuregrad aus, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist. Die Verss. mit einem im Emmentaler Käse bisher unbeachteten Streptokokkus sind interessant, da dieser bei Beginn des Säuerungsprozesses des Käses die Hauptrolle spielt und bei seiner hohen Optimumstemperatur durch die hohen Temperaturen im Innern des Käses in der Säurebildung nicht gestört wird. Aber auch Bacillus casei ε entwickelt sich bei 48°, so dafs man zur Erklärung der Säuerung nicht nach enzymatischen Vorgängen zu suchen braucht. Allerdings vermögen Milchsäurefermente bei Temperaturen S. zu bilden, bei denen sie nicht mehr wachsen, was bezüglich Bacillus casei ε, nicht aber bei Bacterium lactis acidi u. dem Streptokokkus nachgewiesen werden konnte.

Länger als 6 Stdn. läfst sich der Säuerungsvorgang nicht direkt verfolgen, da sich dann keine Molken mehr gewinnen lassen. Deswegen wurden stark zusammengepreſste Bruchproben bei 42° in verschlossenen Pulvergläsern aufgestellt. Die hier abgeschiedenen Molken zeigen nach 6 Stdn. einen ähnlichen Säuregrad wie die des entsprechenden Käses. Der Säuregrad nach 24 Stdn. hängt hauptsächlich von der Anwesenheit des Bacillus casei ε ab. Der Bacillus hebt den Säuregrad nach 24 Stdn. bereits auf das durchschnittliche Maximum 68 (danach gröfsere oder geringere Abnahme); fehlt er, so erhält man nach 24 Stdn. 46 und noch weiter eine langsame Zunahme, ohne dafs ein so hohes Maximum erreicht würde. Die bakteriologische Unters. zeigt nach 6 Stdn. eine ungeheure Vermehrung der Bakterien an, die hier schon ihr Maximum erreicht hat. Die Vermehrung betrifft hauptsächlich den Streptokokkus, Bacillus casei ε, ebenso das Bacterium lactis acidi und den Micrococcus casei liquefaciens. Nach 24 Stdn. hat die Zahl der Bakterien abgenommen, und zwar durch Verminderung aller Arten, ausgenommen den Bacillus casei ε, der die ganze Käsemasse beherrscht und daher als Ursache aller Veränderungen angesehen werden mufs. Die Tatsache, dafs die für die Reifung der Emmentaler Käse wichtigste Bakterie schon kurze Zeit nach der Herstellung der Käse ihr Maximum erreicht, bestätigt die Hypothese, dafs die Reifung der Hartkäse vornehmlich durch die Enzyme der in den allerersten Tagen gebildeten Bakterienleiber

zu Stande kommt. — Durch den Vergleich zwischen Käsemasse und Bruch ist bisher nur festgestellt, dafs die bakteriologischen Vorgänge in beiden in der ersten Zeit gleich verlaufen. Dagegen können die Käsemolken nicht so sauer sein wie die Bruchmolken; in den Käsemolken wird die freie S. nicht viel höher steigen, als zur Einleitung der Entkalkung notwendig ist. Über diese Grenze hinaus wird die Zunahme des Säuregrades hauptsächlich durch sich lösende saure Phosphate und Acidalbuminate verursacht, so dafs er der gebildeten Milchsäure nicht proportional ist: er ist also kein genaues Mafs für die im Käse stattfindende Milchsäuregärung. Anders verhält sich der Säuregrad der Käsemasse. Dieser mufs der Menge der Milchsäure entsprechen, denn durch Neutralisation derselben werden äquivalente Mengen Parakaseïn und saure Phosphate frei. Die Best. (S. 1218) ist wegen der Zähigkeit des Materials nicht sehr genau, läfst aber deutlich erkennen, dafs der Säuregrad nach 6 Stdn. nur sehr langsam steigt. Durch die Anhäufung von milchsaurem Kalk scheint die Gärung und Entkalkung verzögert zu werden; erst nach dem Salzen, wobei die l. Salze herausdiffundieren, wird der Milchzucker vollständig vergoren: nach 5 Tagen findet man gewöhnlich keine Spur mehr davon.

Die Einw. der Milchsäure auf den Käsestoff ist nach zwei Seiten studiert worden. Die nach den Unterss. von Van Slyke und Hart (Amer. Chem. J. **33**. 461; C. **1905**. I. 1714) zu erwartende Löslichkeit der frischen Käsemasse in 5%igem Salzwasser, welche proportional dem Säuregrad sein müfste, wird annähernd gefunden. Der Kalkgehalt der Molken wächst mit dem Säuregrad. Eigentümlich ist die Ausfällung von Kalksalzen während des Käsens, die für die Käsemasse eine Anreicherung von Kalksalzen bedeutet. Aus den Analysen läfst sich der Entkalkungsprozefs verfolgen, worauf später zurückgekommen werden soll. Vorläufig werden zwei Ergebnisse mitgeteilt: Im frischen Bruch verhalten sich anorganisch gebundener Kalk und Phosphorsäure wie im Tricalciumphosphat; bei der Säuerung der Käsemasse wird das Tricalciumphosphat fast nur in Dicalciumphosphat umgewandelt, geht also nicht in die Molken über. — Der in den Pulvergläsern aufgestellte Bruch macht eine Art Schnellreifung durch; die bei der Beobachtung derselben gemachten Erfahrungen erweisen den Bruch und nicht die Molken als den eigentlichen Herd der Milchsäuregärung. Die entstehenden l. Ca-Salze befördern die Kontraktion der Bruchkörner und damit das Trocknen des Käses. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 393—414. September. Schweiz. milchw. Vers.-Anstalt.) Franz.

Emil Baur und **Hermann Barschall**, *Beiträge zur Kenntnis des Fleischextraktes.* Die Unterss. erstrecken sich zunächst auf die Frage nach dem *Ursprunge der Bernsteinsäure im Fleischextrakt* (Liebig). Vff. kommen dabei zu dem Ergebnis, dafs die Bernsteinsäure darin fertig gebildet vorkommt und nicht erst nach Einw. von S. auf das Extrakt entstehe. Die Annahme, dafs als Quelle dieser S. die Asparaginsäure in Betracht komme, wird von den Vff. als begründet angesehen; als sicheres Kennzeichen der Fäulnis kann das Vorkommen der Bernsteinsäure im Fleischextrakte nicht betrachtet werden. Im Autoklaven entstehen kleine Mengen von Bernsteinsäure aus Asparaginsäure und Traubenzucker; es liegt die Vermutung nahe, in dieser Rk. den Ursprung der Bernsteinsäure des Fleischextraktes zu suchen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit *der Verteilung des N im Fleischextrakte.* Es kommen darin 7,4% durch Phosphorwolframsäure fällbarer N und 0,4% Kreatin-N vor; im Filtrat von dieser Fällung verbleiben 1,4% N. Entgegen den bisherigen Annahmen sind in Fleischextrakten u. Peptonen Aminosäuren enthalten, welche nach dem Verf. von E. Fischer nachgewiesen und bestimmt werden können. Mittels der Rk. von Jaffé läfst sich *Kreatin* und *Kreatinin* in beiden Präparaten quantitativ auf kolorimetrischem Wege bestimmen; die mit alkal.

Pikratlsg. in Kreatininlsg. entstehende granatrote Färbung gleicht in ihrem Farbenton in einem gewissen Konzentrationsgebiet derjenigen von Kaliumdichromat. Man benutzt daher als Grundlage an Stelle einer Lsg. mit bekanntem Kreatiningehalt eine solche von $K_2Cr_2O_7$, deren koloristische Äquivalenz mit einer Kreatininpikratlsg. bekannten Kreatiningehaltes erstmals festzustellen ist. Zur Best. des Kreatingehaltes wird die Probe mit HCl behandelt, wobei aus dem Kreatin Kreatinin entsteht, u. die kolorimetrische Prüfung wiederholt. — Beitst. von Kreatin, Kreatinin und Aminosäuren in einer Anzahl von Handelspräparaten lassen interessante und charakteristische Unterschiede zutage treten, welche auf Ursprung u. Herstellungsweise dieser Waren Schlüsse zu ziehen gestatten. Es lieferten:

	Liebigs Fleischextrakt	Neues Fleischextrakt mit der Flagge	Puro	Oxobouillon
Kreatinin	3	3	0,75	0,8%
Kreatin	1,25	0,8	0,4	0,5 „

	Cibils fl. Fleischextrakt	Maggis gekörntes Bouillonextrakt
Kreatinin	0,6	1,3%
Kreatin	0,8	0,5 „

	Hefenextrakt Ovos	Mercks Pepton. e carne	Wittes Pepton
Kreatinin	zusammen	0,9 %	zusammen
Kreatin	höchstens 0,8%	0,05 „	höchstens 0,03%,

Nach den von den Vff. ausgeführten Unterss. stellt sich die *Zus. des Liebigschen Fleischextraktes* in Bezug auf die N-Verteilung wie folgt:

Gesamt-N	N des Phosphorwolframsäurend.	Albumosen- (+ Albumin-) N	NH_3-N
9,2	7,4	1,5	0,3%

Kreatin-N	Amino-N	W.	Asche	Glykogen	Bernsteinsäure	Essigsäure
0,4	1,0	23,0	19,5	0,7	0,8	0,3%.

Gefunden wurden ferner in:

	Gesamt-N	N im Phosphorwolframsäurend.	Kreatin-N	Amino-N
Mercks Pepton	12,2	5,6	0,0	3,2%
Wittes Pepton	14,3	12,6	0,0	0,5 „

Ein Anhang enthält Verss. zur Best. des *Verteilungskoeffizienten zwischen W. und Ä. bei 25°*; er beträgt im Mittel 6,3. (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 552—75.) Prosk.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über den Epidot der Umgebung von Chiavriè bei Condove im Tal von Susa.* Dieser *Epidot* unterscheidet sich in seinem Habitus von den sonstigen piemontesischen Epidoten, doch muſs bezüglich der kristallographischen Angaben auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 179—83. 5/8.) Roth-Cöthen.

A. Fersmann, *Über Gmelinit in Rußland.* Kleine Gmelinite mit D. 208, porösem Kern und klarer Hülle sitzen mit Wellsit zusammen auf Heulandit und Quarz als hydrothermale Prodd. in ein Eruptivgebiet durchsetzenden Gängen und Spalten beim Dorfe Kurzi in der Krym (Gouv. Taurien). Ferner kamen solche,

begleitet von Natrolith und Phillipsit, von den Commodoreinseln im Behringsmeer. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 573—75. 15/9. Moskau. Mineral. Inst. d. Univ.) HAZARD.

W. T. Schaller, *Siderit und Baryt von Maryland.* (Z. f. Kristall. **42**. 321—26. — C. **1906**. I. 1844.) ETZOLD.

E. H. Kraus u. **C. W. Cook**, *Über Datolith von Westfield, Mass.* (Z. f. Kristall. **42**. 327—33. — C. **1906**. II. 552.) ETZOLD.

S. L. Penfield u. **W. F. Ford**, *Über Stibiotantalit.* (Z. f. Kristall. **42**. 334—50. — C. **1906**. II. 551.) ETZOLD.

A. Pauly, *Ein neues Mineral der Zeolithgruppe.* In den zwischen Dolomiten und Graniten gelagerten Gesteinen von Hainburg (Niederösterreich) fand sich ein Quarz-Sericitgestein, das aufserdem Feldspat und ein neues Mineral in Körnchen und regulären Kristallen enthielt. Dasselbe ist nach dem Würfel spaltbar, hat Härte 3—4, D. 2,4—2,5, Glasglanz und ist farblos, durchsichtig u. wasserhell. Mit HCl gibt es Kieselgallerte und schm. leicht zu farblosem, klarem Glase. Es gibt Rkk. auf Na, Ca, SO_4, Al, Si u. H_2O. Vom Analcim unterscheidet es sich durch Farblosigkeit, höhere Lichtbrechung, chemische Eigenschaften u. das Verhalten vor dem Lötrohr, von den anderen Zeolithen durch das Kristallsystem, von den Sodalithen durch Zus., höheren Brechungsindex, niedere Härte und Schmelzbarkeit und durch das Vorhandensein von W. (Z. f. Kristall. **42**. 370—73. 28/9. Wien.) ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Über den beim letzten Vesuvausbruch April 1906 gebildeten Bleiglanz.* Beim Vesuvausbruch im April d. J. wurden Kristalle beobachtet, die sich bei der Unters. als *Bleiglanzwürfel*, Härte 2,5, erwiesen. Bis jetzt ist dieses Mineral noch nicht unter den Eruptionsprodd. des Vesuvs oder anderer Vulkane beoachtet worden. Seine B. ist höchstwahrscheinlich auf die Einw. von H_2S, entstanden durch Wrkg. von H_2O-Dampf auf S bei hoher Temperatur, auf Dämpfe von $PbCl_2$ nach der umkehrbaren Gleichung: $PbCl_2 + H_2S \rightleftharpoons PbS + 2HCl$ zu erklären, ganz analog der B. von *Hämatit* und *Tenorit*, die durch Einw. von H_2O auf $FeCl_3$ und $CuCl_2$ entstehen. In einer neuen nach Druck dieser Mitteilung zugesandten Probe fanden sich neben Bleiglanz ganz kleine Kristalle von anscheinend *Pyrit*, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 235—38. 19/8. Neapel. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

John Mc Dowall, *Neues Nullsystem für chemische Wagen.* Um eine Wage möglichst rasch auf den Nullpunkt einstellen zu können, ersetzt der Vf. die gewöhnliche Elfenbeinskala durch einen Messingrahmen, in welchem die Skala verschiebbar angebracht ist. Nach Loslösung der Arretierung wird die Skala so gestellt, dafs der Ausschlag der Wage nach beiden Seiten hin gleich grofs ist. Eine annähernde Einstellung der Wage durch Regulierung der Gleichgewichtsschraube mufs natürlich vorangehen. Das Verschieben der Skala erfolgt mittels einer unter dem Boden des Wagekastens angebrachten, horizontal liegenden Stellschraube, in deren Gang ein Zahn eingreift, welcher durch einen Schlitz des Bodens geht und mit der Skala verbunden ist. (Chem. News **94**. 104. 31/8.) FRANZ.

John Mc Farlane und **Arnold W. Gregory**, *Quantitative Bestimmung von*

Kohlendioxyd und Kohlenstoff. Bei der Best. kleiner Mengen CO_2 ist die Gewichtszunahme des Kaliapp. so klein, daſs leicht groſse Fehler entstehen können. Um Abhilfe zu schaffen, kommen die Vff. auf den von PETTENKOFER gemachten Vorschlag zurück, das CO_2 von Barytwasser absorbieren zu lassen. Aus der durch Titration mit n. S. ermittelten Abnahme der Alkalität und durch Umwandlung des abfiltrierten $BaCO_3$ in $BaSO_4$ läſst sich dann die vorhandene Menge CO_2 feststellen. Um bei der Ausführung einer Analyse die Möglichkeit einer Aufnahme von atmosphärischem CO_2 auszuschlieſsen und günstige Absorptionsbedingungen herzustellen, haben die Vff. einen App. konstruiert, in welchem Absorption und Filtration vorgenommen werden können (vgl. Fig. 57). In *A* ist mittels eines Glaswollpfropfens und darüber geschichteten Asbestes das Filter hergerichtet, das zweckmäſsig mit Glasstücken beschwert wird; der Abfluſs ist durch Gummischlauch u. Quetschhahn verschlossen. Vor einer Best. wird der App. bei *B* mit dem Verbrennungsrohr oder der Entwicklungsflasche verbunden u. mit CO_2-freier Luft angefüllt. Dann wird der Stopfen auf *B* geöffnet u. eine gemessene Menge Barytwasser eingeführt; die Fl. erfüllt *A* und teilweise die Spirale *C*. Ist *B* wieder verschlossen, dann treibt die durch den App. gehende Luft einen Teil der Fl. aus der Spirale nach *D*, wodurch die umgekehrt angebrachte U-Röhre das den App. passierende Gas gezwungen wird, noch einmal durch das Barytwasser zu gehen. Während der Best. wird CO_2 hauptsächlich in *A* absorbiert, die letzten Reste in der Spirale; *D* soll klar bleiben. Nach Beendigung des Vers. wird der Quetschhahn von *A* geöffnet, das Filtrat gesammelt und der App. mit h. W. so lange ausgewaschen, bis das W., dem einige Tropfen Phenolphtaleïn beizufügen sind, keine alkal. Rk. mehr zeigt. Das Filtrat wird mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 titriert, das $BaCO_3$ mit sehr verd. HCl gel. und als $BaSO_4$ bestimmt. Bei kleinen Mengen CO_2 werden gute Resultate erhalten, gröſsere Ndd. von $BaCO_3$ lassen sich ihrer gelatinösen Form wegen schlecht filtrieren u. enthalten immer etwas $Ba(OH)_2$. Aufserdem sind der Anwendung des Verf. durch die geringe Löslichkeit des $Ba(OH)_2$ enge Grenzen gezogen.

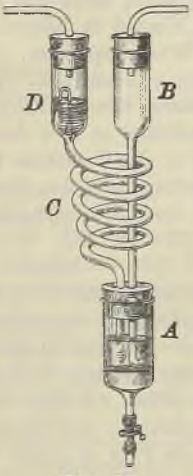


Fig. 57.

Zur Best. gröſserer Mengen CO_2 kann man eine ammoniakal. Lsg. von $BaCl_2$ [50 g $BaCl_2$ u. 250 ccm Ammoniak (D. 0,88) per l] als absorbierende Fl. benutzen. Beim Einleiten von CO_2 entsteht carbamidsaures Ba, das teilweise in der Kälte, vollständig durch Kochen in 1 Min. zers. wird. Die schnelle und normale Zers. haben die Vff. nachgewiesen u. damit die abweichenden Angaben von FRESENIUS widerlegt. Mit der Lsg. werden zwei miteinander verbundene, waschflaschenähnliche Gefäſse unter Ausschluſs von CO_2 beschickt; das Abzugsrohr der vorderen Flasche ist so lang, daſs die Fl. in die zweite übergetrieben wird, sobald jene halb gefüllt ist. Ist alles CO_2 absorbiert, so wird die Fl. in der ersten Flasche so lange zum Sd. erhitzt, bis durch den entweichenden Dampf in der zweiten Flasche das Sd. beginnt. Dann läſst man erkalten und nimmt nun erst den App. auseinander. Das $BaCO_3$ kann ohne weitere Vorsicht filtriert und als $BaSO_4$ bestimmt werden. (Chem. News **94**. 133—34. 14/9.) FRANZ.

F. Löwe, *Neue Temperiereinrichtungen zum Eintauchrefraktometer.* Als Temperierbad kann jeder nicht zu kleine Metalltopf verwendet werden, der bis zu 5 cm unter dem Rande mit W. der gewünschten Temperatur angefüllt wird. Die Konstruktion des Bügels, der das Eintauchrefraktometer trägt, des Spiegelhalters und

der 10 Winkelbleche für die Bechergläser ist derart, daſs keine besondere Anforderungen an die Form des Wasserbehälters gestellt werden. Für ständige Unterss. benutzt man zweckmäſsig einen emaillierten Eisentopf, der mit Überlaufstutzen u. Einfüllrohr versehen ist. Das Einfüllrohr ist so eingerichtet, daſs das neu eingefüllte W. sich mit dem vorhandenen sofort mischt, ein Umrühren also nicht nötig ist. Die Bechergläser werden in die 12 numerierten Löcher eines im Wasserbade stehenden Schirmgestells gehängt, dessen Oberteil drehbar ist. Man arbeitet so, daſs jedes Becherglas, dessen Inhalt untersucht ist, durch ein neues ersetzt wird, das nun erst wieder als 12. an die Reihe kommt; in der bis dahin verlaufenden Zeit ist es richtig temperiert. Es ist aber unbedingt notwendig, die Temperatur der Lsgg. während der refraktometrischen Unters. Tag für Tag einmal zu kontrollieren. (Chem.-Ztg. **30**. 685—86. 11/7. Jena. Optische Werkstatt von Carl Zeiss.)

Franz.

F. Löwe, *Zur refraktometrischen Milchfettbestimmung.* Das für diesen Zweck benutzte *Refraktometer* ist so eingerichtet worden, daſs neben der Skala der Refraktionszahlen eine Skala für die Fettprozente angebracht ist, welche ohne weiteres abgelesen werden können, wenn bei 17,5° gearbeitet wird. Weicht die Beobachtungstemperatur von 17,5° ab, so zeigt das Korrektionsthermometer diese Abweichung in Skalenteilen an, um welche die abzulesende Refraktion vermehrt oder vermindert werden muſs; die der korrigierten Refraktion entsprechenden Fettprozente sind dann aus der Doppelskala zu entnehmen. Für Benutzer des Abbeschen Refraktometers mit heizbaren Prismen ist der Zusammenhang zwischen dem am Sektor abgelesenen Brechungsindex der äth. Milchfettlsg. und dem %-Gehalt graphisch dargestellt worden, und zwar ebenfalls für 17,5°; Abweichungen hiervon werden ebenfalls durch ein Korrektionsthermometer in Skalenteilen angezeigt, welche mit Benutzung der Naumannschen Tabelle (Leipz. Milch-Ztg. **29**. 84) in Fettprozente umzurechnen sind. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 414—16. September. Jena. Opt. Werkst. v. Carl Zeiss.)

Franz.

E. Rupp, *Über zwei neue Apparate zur Elementaranalyse.* 1. Azotometer. Der App. ist eine Kombination der von H. Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 885; Z. f. anal. Ch. **7**. 430 u. **20**. 257) u. von H. Schwarz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 771; Z. f. anal. Ch. **20**. 257) angegebenen Azotometer. Am unteren Ende der Meſsröhre ist ein kapillar verengter Schenkel angeschmolzen, der die Verb. mit dem Verbrennungsrohr vermittelt. Man füllt so viel Hg ein, daſs dessen Niveau ca. 1—2 cm hoch über den Kapillaransatz zu stehen kommt. Das Einschalten einer Klemmschraube zwischen Sammler und Verbrennungsrohr ist entbehrlich, da auch bei erhöhtem Stande der Niveaukugel das Sperrquecksilber in der offenen Kapillare nur mäſsig ansteigt, und somit ein Überdrücken der Lauge ausgeschlossen ist.

Fig. 58.

2. Kaliapparat. Das Modell (vgl. Fig. 58) besteht aus sieben übereinander angeordneten Absorptionskammern. Die Verbrennungsgase treten zunächst in die oberste Kammer ein, deren Bodenfläche ½—1 mm hoch mit KOH-Lauge benetzt ist. Die Gase ziehen von hier zur untersten Kammer und durchstreichen dann die fünf überlagernden Kammern, deren leicht gewölbte Trennungswände je 2 kleine, wechselweise gelagerte Durchstiche am unteren Rande der Wölbung haben. Die Gasblasen sammeln sich unter diesen Wölbungen und drängen sich dann durch die Durchstiche hindurch. Das Natronkalkröhrchen mündet in eine enge Kapillare aus,

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki

macht somit das Vorlegen eines $CaCl_2$-Rohres wohl überflüssig. — Die Beschickung des App. erfolgt durch Saugen am Natronkalkröhrchen. Das Gewicht des gefüllten App. ist ca. 70 g. — Beide App. sind zu beziehen von HUGERSHOFF-Leipzig. (Z. f. anal. Ch. **45**. 558—61. 20/8.) BLOCH.

R. Salvadori, *Bestimmung des Heizwertes von Ligniten und Torf mit dem Kalorimeter Lewis-Thomson.* Bei einigen Brennstoffen wie Koks, Anthracit, Lignit und Torf ist die THOMSONsche Methode nicht ganz zuverlässig, weil die Brennstoffe von dem dabei angewandten Gemisch $KClO_3$ u. KNO_3 nicht vollständig verbrannt werden. Fügt man jedoch diesem Gemisch von 3 Tln. $KClO_3$ + 1 Tl. KNO_3 noch 1 Tl. NH_4NO_3 hinzu, so lassen sich nach Vf. *Lignit* u. *Torf* einfach und glatt verbrennen. 1 g NH_4NO_3 bringt bei Anwendung von 2 kg Wasser eine Temperatursteigerung von 0,54°. Die THOMSONsche Methode ergab, in der üblichen Weise ausgeführt, bei Zusatz von 1 g NH_4NO_3 zu 20 g des gewöhnlichen Oxydationsgemisches bei 2 g des feingepulverten Brennstoffes übereinstimmende Werte mit der MAHLERschen Methode (Höchstdifferenz —5%), so dafs also diese modifizierte THOMSONsche Methode für technische Zwecke zu empfehlen ist. Die Rk. zwischen $KClO_3$ und NH_4NO_3 vollzieht sich stets nach dem Schema:

$$KClO_3 + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4ClO_3;$$

die Zers.-Temperatur liegt bei 123—124°. Das NH_4ClO_3 zersetzt sich je nach der Energie der Rk. weiter in NH_4Cl, Cl, O (nur wenig), N u. Stickoxyde. Gerade auf der B. von NH_4ClO_3 u. auf seinen im Verhältnis zu denen von KNO_3 weit energischer wirkenden Zers.-Prodd. beruht die leichte Zersetzlichkeit von Ligniten u. Torf mit der Mischung $KClO_3$ + NH_4NO_3. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 202—11. 5/9. [14/2.] Florenz. Chem. Lab. Kgl. Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

S. F. Acree, *Über Sulfat- und Schwefelbestimmungen.* (Vgl. O. FOLIN, Journ. of Biol. Chem. **1**. 131; C. **1906**. I. 872.) Bei der gewöhnlichen Sulfatbest. wird Bariumsulfat sehr leicht zu Sulfid reduziert, und es ist wiederholtes Abdampfen mit H_2SO_4 nötig, um das Sulfid in Sulfat überzuführen. Vf. gibt eine Methode zur Best. der Stärke von Säurelsgg. durch Wägung der getrockneten Natriumsalze dieser SS. an, die auch in ähnlicher Weise zur Best. der genauen Stärke von Lsgg. reiner NaOH, KOH u. der Carbonate angewendet werden kann (Näheres cf. Original). — Die Titriermethode von WILDENSTEIN für Sulfate oder für Barium gibt sehr genaue Resultate. Statt der Bariumsulfatmethode gebraucht Vf. oft das Verf., bei welchem Calciumphosphat aus einer 60—75%ig. alkoh. Lsg. gefällt wird. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 135—43. August. JOHNS HOPKINS-Univ. Chem. Lab.) RONA.

R. Harman Ashley, *Analyse von Dithionsäure und Dithionaten.* (Vgl. DYMOND, HUGHES, Proceedings Chem. Soc. **1896/97**. 42; J. Chem. Soc. London **71**. 314; C. **97**. I. 629. 961; FINKENER-VOLHARD, LIEBIGS Ann. **242**. 94; C. **87**. 1524.) Vf. studierte die Zers. von Dithionaten durch Kochen mit SS. unter Bedingungen, welche die Best. der in Freiheit gesetzten schwefligen S. nach FINKENER-VOLHARD gestatten, dadurch nämlich, dafs er sie in kleinen Quantitäten auf überschüss. Jodlsg. einwirken liefs. Er wählte *Bariumdithionat* und stellte dieses Salz folgendermafsen her: Er liefs in einem mit schmelzendem Eis umgebenen Gefäfs SO_2-Gas auf in W. suspendiertes MnO_2 einwirken, machte mit überschüss. $Ba(OH)_2$ alkal., filtrierte, fällte aus dem Filtrat, in welchem sich nun Bariumdithionat befand, überschüss. $Ba(OH)_2$ als $BaCO_3$ u. dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Das Salz hatte nach der Best. des Ba als $BaSO_4$ — sowohl mittels H_2SO_4 als auch beim bloßen Glühen — die Zus. $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, eine früher angegebene Verb. $BaS_2O_6 \cdot 4H_2O$

konnte Vf. nicht erhalten. — Zur Best. der Dithionsäure in diesem Salz zers. er dessen warme wss. Lsg. mit HCl oder H_2SO_4, führte das entstehende SO_2 mittels CO_2 in die Jodlsg. über u. bestimmte den Überschufs der letzteren mittels $Na_2S_2O_3$ und Stärkelsg. als Indikator. Das Ergebnis ist, dafs die Best. durch Kochen mit H_2SO_4 zufriedenstellendere Resultate ergibt, als die mittels HCl; denn mittels H_2SO_4 wird Ba als Sulfat gefällt u. Dithionsäure in Freiheit gesetzt; letztere Rk. tritt sofort vollständig ein, da $BaSO_4$ aus dem System verschwindet; mit HCl wird Dithionsäure erst nach und nach frei gemacht. Beim Kochen mit H_2SO_4 wird schliefslich alles W. wegdestilliert und die Temperatur des Rauchens der H_2SO_4 erreicht; unter diesen Umständen erfolgt die Zers. der Dithionsäure, die von der Verdünnung der Lsg. abhängig ist, rasch u. vollständig, und es destilliert bei Anwendung von H_2SO_4 nicht nennenswert S. in die Jodlsg.; dadurch wird die Indikation mit Stärke nicht beeinträchtigt, wie es bei Anwesenheit von HCl der Fall ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **22**. 259—62. Sept. Kent Chem. Lab. Yale Univ.) BLOCH.

C. D. Howard, *Eine Modifikation der Fluoridprobe im hängenden Tropfen.* Der Nd. aus Calciumcarbonat und Calciumfluorid wird geglüht, bis er nahezu frei von Carbonat ist, gut mit ca. 0,1 g gefälltem SiO_2 gemischt und in ein trocknes Reagensglas gebracht, das bei kleinem Durchmesser ca. 2 Zoll lang ist. Das Reagensglas ist mit einem Kautschukstopfen versehen, in dessen Boden ein kleines Stück Glasrohr befestigt ist. Dieses Röhrchen, das an dem einen Ende zugeschmolzen ist und mit dem offenen Ende ca. 3 mm in das Reagensglas hineinragt, wird mit einigen Tropfen W. nahezu gefüllt, der Boden des Stopfens gut abgetrocknet, und der Stopfen, nachdem 1—2 ccm konz. H_2SO_4 in das Reagensglas gebracht worden sind, sofort aufgesetzt. Das Reagensglas wird in einen Becher mit sd. W. gestellt und 15—30 Minuten auf 100° erhalten. Enthält die zu prüfende Substanz eine merkbare Menge Fluorid, so bildet sich mit Sicherheit ein dicker, gelatinöser Ring, der häufig das Ende des in den Stopfen eingelassenen Röhrchens vollkommen ausfüllt. Nach Ansicht des Vf. ist diese Probe der unbequemen und nicht immer zuverlässigen Ätzprobe bei weitem vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1238—39. Sept.) ALEXANDER.

G. B. Van Kampen, *Die Methode Woy zur Bestimmung von Phosphorsäure.* Vf. wundert sich darüber, dafs HISSINK (Chemisch Weekblad **2**. 115; vergl. auch C. **1905**. I. 1188) in einer Arbeit über Phosphorsäurebest. einen Satz aus dem Lehrbuch von TREADWELL bestätigend anführt, wonach die Methode von WOY genauer und schneller zum Ziele führt als die Molybdänmethode, die für die Best. der Gesamtphosphorsäure neben der von GRETE für die wasserlösliche in der Rijkslandbouwproefstation Wageningen vor 1905 ganz allein in Betracht kam. Vf. zeigt, dafs die Genauigkeit beider Methoden dieselbe ist, und scheint sie auch sonst für gleichwertig zu halten. Die Zus. des Glührückstandes findet Vf. in Übereinstimmung mit WOY gleich $24MoO_3 \cdot P_2O_5$. Die an u. für sich elegante Methode von HUNDSHAGEN hält Vf. für ungeeignet zu Massenanalysen, weil das Filtrieren des Nd. zu lange Zeit erfordert. (Chemisch Weekblad **3**. 576—79. 22/9. [Aug.] Wageningen. Rijkslandbouwproefstation.) LEIMBACH.

P. Jannasch u. **E. Heimann**, *Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die von P. JANNASCH und W. BETTGES schon vor 3 Jahren unternommenen Verss., aus einem erhitzten Gemisch von Phosphat u. Kohle Phosphorsäure im Cl-Strome abzudestillieren, führen zu einem quantitativen Ergebnis auch bei Ggw. fixer Basen, wenn man an Stelle

der bloſsen mechanischen Trockengemenge eine innigere Mischung von Phosphat und Kohlenstoff herstellt, und zwar dadurch, daſs man durch Einw. von Zuckerlsg. und H_2SO_4 die Kohle erst im Destilliergefäſs ausscheidet. Die besonderen Kautelen zur Ausführung der Beststs. sind zum Teil im Original angegeben und werden von den Vff. später in einer ausführlichen Publikation näher angegeben werden. Von den untersuchten Phosphaten lieferte $NH_4 \cdot H_2PO_4$ 99,74%, u. bei $MgHPO_4 + H_2O$ mit 35,93% P_2O_5 wurden 35,79% gefunden. Weitere Verss. der Vff. werden sich auf Vereinfachung der Analysenausführung und auf andere Arten der Phosphorsäureverflüchtigung, wie im $COCl_2$-Strom etc., erstrecken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2625—28. 29/9. [17/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) BLOCH.

E. H. Riesenfeld u. **H. E. Wohlers**, *Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse.* Der Spektralbrenner (S. 941) bewährt sich besonders zur Unters. auf Erdalkalien. Man löst 0,1—0,5 g des Erdalkalicarbonatniederschlags in 0,5—1,0 ccm 10%ig. HCl, füllt mit W. auf 2 ccm auf u. elektrolysiert mit 0,2 Amp. Bei äuſserst verd. Lsgg. muſs man die Stromstärke bis zu 1 Amp. steigern und sofort nach Stromschluſs beobachten. Zur Charakterisierung benutzt man am besten die Linien: Ca 622,0 $\mu\mu$, 553,5 $\mu\mu$; Sr 604,5 $\mu\mu$, 460,8 $\mu\mu$; Ba 524,2 $\mu\mu$, 513,7 $\mu\mu$. — Die Empfindlichkeit ist sehr verschieden, sie nimmt mit der Konzentration der HCl zu; Anwendung einer mehr als 5%ig. Lsg. ist nicht empfehlenswert. — Für den Nachweis von Ca oder Sr genügen wenige Zehntel mg Carbonat in 2 ccm Lsg., von $BaCO_3$ jedoch erst 5—10 mg. Aus der Helligkeit der Linien kann man annähernd auf die Mengenverhältnisse, in denen die Erdalkalien vorhanden sind, schlieſsen. Bei gleichen Mengen sehen die roten Ca-, die orange Sr-, die grüne Ca- u. die blaue Sr-Linie etwa gleich hell aus, die beiden grünen Ba-Linien sind bedeutend dunkler. Überwiegt eines der 3 Elemente (mehr als die doppelte Menge), dann erscheinen auch seine Linien deutlich heller. — Für den Nachweis von Ca und Sr kommt die spektralanalytische Methode der chemischen an Empfindlichkeit zum mindesten gleich, bei Ba aber ist die chemische Methode überlegen. Findet man also bei der spektralanalytischen Unters. kein Ba, so kann es noch in geringen Spuren vorhanden sein, u. man hat darauf auf chemischem Wege zu prüfen. — Die Eichung des Spektralapp. kann mit Hilfe des Spektralbrenners in einer einzigen Messungsreihe ausgeführt werden, indem man eine Eichungslsg., am besten von folgenden Konzentrationsverhältnissen, benutzt: 50 ccm W., 10 ccm 10%ig. HCl, 1 Tropfen 10%ig. NaOH, 10 g KCl, 3 g $SrCl_2$, 1 g $CaCl_2$ u. 0,8 g LiCl. Mit Hilfe der Spektrallinien: K α 768,2 $\mu\mu$, Li α 670,8 $\mu\mu$, Na D 589,3 $\mu\mu$, Ca α 553,3 $\mu\mu$, Sr δ 640,8 $\mu\mu$, K β 404,5 $\mu\mu$ läſst sich dann die Eichungskurve für den Spektralapp. gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2628 bis 2631. 29/9. [19/7.] Chem. Univ.-Lab. [philos. Abt.] Freiburg i. Br.) BLOCH.

Fr. Schulze, *Darf man Kalkmergel mit Schwefelsäure titrieren?* Der Vf. beobachtete, daſs Titration mit H_2SO_4 oft wesentlich niedrigere Werte als die mit HCl ergaben. Durch gasvolumetrische CO_2-Best. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 70; C. **1905**. I. 773) wurde festgestellt, daſs die mit HCl gefundenen Zahlen die richtigen sind. Eine Erklärung für das zeitweilige abweichende Verhalten der H_2SO_4 kann nicht gegeben werden. (Chem.-Ztg. **30**. 937. 26/9. Klagenfurt. Lab. d. Landesvers.- u. Lebensmittelunters.-Anst. d. Herzogtums Kärnten.) FRANZ.

Joseph Klein, *Die Bestimmung der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat.* Veranlaſst durch die Arbeit von GROSSMANN u. AUFRECHT (vgl. S. 713) weist Vf. darauf hin, daſs er bereits 1887 (Arch. der Pharm. **225**. 522; C. **87**. 1056) eine brauchbare Methode angegeben hat. Nach dieser wird die Oxydation mit $KMnO_4$

in sd., durch Alkalilauge schwach alkal. gemachter Lsg. ausgeführt, dann ein Überschufs von Oxalsäure, hierauf (nicht umgekehrt!) genügend verd. H_2SO_4 zugegeben u. die überschüssige Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Setzt man erst H_2SO_4 und dann Oxalsäure zu, so findet man umso höhere Werte, je höher die Temperatur der Oxydationsflüssigkeit ist, weil aus erwärmter alkal. $KMnO_4$-Lsg. auf Zusatz von H_2SO_4 Sauerstoff entweicht, was durch vorherige Zugabe der Oxalsäure verhindert wird. Nur wenn man die Fl. erst hat erkalten lassen, darf die Reihenfolge des Säurezusatzes umgekehrt sein; erst nach Zusatz der Oxalsäure darf wieder erwärmt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2640—41. 29/9. [25/7.] Mannheim.) HAHN.

Arthur Schulz, *Die Technik quantitativer Eiweifsbestimmungen mit Hilfe der Präzipitinreaktion.* Das Verf. beruht auf den Tatsachen, dafs in bestimmter Progression abnehmende Eiweifskonzentrationen mit Antiserum versetzt Abstufungen in der Intensität der Trübungen zeigen, u. dafs der zeitliche Ablauf der Trübungen sich nach bestimmten Gesetzen vollzieht, indem bei gleichen Verdünnungen und gleichem Zusatz von Antiserum das Auftreten der Trübungen zusammenfällt. In der schwächeren Verdünnung tritt ferner die Trübung stets später ein, als in der stärkeren; bildet sie sich in jener sofort nach Zusatz des Antiserums, dann ist dasselbe auch bei der stärkeren Verdünnung der Fall. Vf. hat diese Erscheinungen zuerst für quantitative Blutbestst. benutzt und sie dann auf die Nahrungsmittelkontrolle übertragen. Als Versuchsmaterial diente *Pferdefleisch* und *Hühnereigelb*. Das Ergebnis war, dafs sich ersteres in einem Gemenge mit anderen Fleischsorten mit geringen Abweichungen vom wirklichen Wert stets quantitativ ermitteln liefs, wogegen die Verss. mit Hühnereigelb nicht zum gewünschten Ziele führten.

Vf. schildert die Bereitung des spezifischen Antiserums, das bei aseptischer Aufbewahrung seine präzipitierenden Eigenschaften monatelang beibehält, und die Wertigkeitsbest. desselben. Die Wertigkeiten ergeben sich aus 2 Skalen, deren Werte die Konzentration von Eiweifslsgg. ausdrücken, welche aus 1 Gew.-Teil (g) des Untersuchungsmaterials und der im Nenner angegebenen Zahl von Raumteilen (ccm) Kochsalzlsgg. hergestellt sind. Für die Best. werden gleiche Mengen des titrierten Antiserums mit absteigenden Quantitäten der zu untersuchenden Lsg. gemischt und nach gleichen Zeiten (30 Min.) festgestellt, in welcher Probe eben noch eine Trübung entstanden ist. In letzterer Probe mufs der Eiweifsgehalt der gleiche sein, wie in der gleichgetrübten Probe einer Kontrollreihe mit dem austitrierten Serum.

Die Klärung der mit 0,6%iger NaCl-Lsg. hergestellten Auszüge aus dem Pferdefleisch geschah mit Hilfe geglühter Kieselgur. Die Best. von Hühnereigelb scheiterte an dem Umstand, dafs die Kochsalzextrakte aus den betreffenden Materialien (Eiernudeln, Eierkognak) sehr schwankende Eiweifsmengen enthielten; wahrscheinlich ist hier das Eiweifsmolekül ein sehr labiles. (Deutsche med. Wochenschr. **32**. Nr. 26; Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **12**. 257—66. 1/9. Berlin. Unterrichts-Anst. f. Staatsarzneik. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Gawalowski, *Zum Nachweis von Saccharose und Milchzucker.* Prioritätsreklamation (vergl. Z. f. anal. Ch. **38**. 20; C. **99**. I. 383) gegenüber H. LEFFMANN (S. 823). (Z. f. anal. Ch. **45**. 620. Sept. [Juli.] Raitz b. Brünn.) BLOCH.

George Harker, *Die Gärung der Zuckerrohrmelassen und ihre Bedeutung für die Bestimmung des vorhandenen Zuckers.* In den Zuckerrohrmelassen kann wegen der Ggw. grofser Mengen von reduzierenden Zuckern die *Saccharose* polarimetrisch nicht direkt bestimmt werden. Man benutzt daher gewöhnlich die Methode von

CLERGET, nach der vor und nach der Inversion mit S. polarisiert wird. Diese Methode ist zuerst angefochten, dann aber bestätigt worden durch vergleichende Beststs. der reduzierenden Zucker mit FEHLINGscher Lsg. vor u. nach der Inversion. Es zeigt sich nun aber, dafs bei der Vergärung der Zuckerrohrmelassen stets viel weniger A. entsteht, als nach diesen Zuckerbeststs. zu erwarten wäre. Die bei Rübenmelassen erprobte Behandlung mit Schwefelsäure vor der Vergärung hatte hier kaum eine Wirkung; hier kann also die von BAU (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **17**. 366; C. **94**. II. 1067) gegebene Erklärung (Ggw. schwer vergärbarer reduzierender Zucker) nicht zutreffen. Vf. findet nun, dafs hier stets unvergärbare Substanzen vorhanden sind, die FEHLINGsche Lsg. reduzieren, aber keine Zucker sind, dafs also die Analyse mit FEHLINGscher Lsg. zu hohe Zuckerwerte gibt. Benutzt man nun zur Inversion der Saccharose an Stelle von SS. Invertase, so zeigt sich, dafs die Menge der entstandenen reduzierenden Verbb. bedeutend geringer, die Alkoholmenge bei darauffolgender Vergärung aber nicht geringer ist. Die durch die Einw. von SS. mehr entstandenen reduzierenden Verbb. sind also keine vergärbaren Zucker und rühren daher nicht von der Saccharose her. Bei der Vergärung werden diese Verbb. wahrscheinlich durch irgend ein Enzym der Hefe gröfstenteils zersetzt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 831—36. 15/9. [19/6.*] Sydney.)

POSNER.

Emil Baur und **Eduard Polenske**, *Über ein Verfahren zur Trennung von Stärke und Glykogen.* Bei der Unters. von Wurst auf etwaigen Zusatz von Stärke oder Mehl mufs man Stärke vom Glykogen quantitativ trennen. Man löst eine gewogene Substanzmenge (Stärke- und Glykogengemisch, 0,3—0,5 g) in W. (30 bis 40 ccm), versetzt mit der doppelten Menge k. gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., läfst etwa $^1/_2$ Stunde stehen, filtriert den Nd. und wäscht ihn 3 mal mit $^1/_2$ gesättigter Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. Das Filtrat darf mit Jod keine Blaufärbung geben, sonst mufs noch gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. hinzugesetzt werden. Der Nd. wird auf dem Filter mit NaOH übergossen, das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert und mit A. gefällt. Der dabei entstehende Nd. wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit 50%igem A. u. schliefslich mit reinem A. gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; er ist glykogenfreie Stärke. Will man im Filtrat noch das Glykogen bestimmen, so verd. man es mit seinem 3—4-fachen Vol. W. u. fällt mit dem gleichen Vol. A.; nach 12-stündigem Absetzenlassen des Nd. wird erst filtriert, letzterer wird mit 50%igem A. gewaschen und mufs zur Entfernung der anhaftenden Salzmenge in wenig W. gelöst und wieder mit A. gefällt werden.

Noch besser ist es, einige $^1/_{10}$ g des Gemenges von Stärke und Glykogen in 30 ccm W. zu lösen und mit 11 g festem, feingepulvertem $(NH_4)_2SO_4$ zu versetzen. Hierbei wird nur Stärke abgeschieden. Die Stärke wird abfiltriert u. mit einer Lsg., die 11 g $(NH_4)_2SO_4$ in 30 ccm W. enthält, gewaschen. Das Filtrat (60 ccm) wird mit der 5-fachen Menge W. verd. und mit 500 ccm A. das Glykogen gefällt. Aus dem Stärkend. wird das anhaftende $(NH_4)_2SO_4$ mit 50%igem A. ausgewaschen. Die Verff. gestatten, den Stärke-Glykogen-Nd., den man durch Aufschliefsung von Fleischwaren durch Alkalien übrig behält, auf Stärke u. Glykogen zu analysieren. Vff. stellten fest, dafs kleine Mengen Stärke beim Aufschliefsen von Wurstwaren zerstört werden.

Als Anhang wird das von *Polenske abgeänderte Mayrhofersche Verf. zur Glykogenbest.* mitgeteilt. Das Fleisch (50 g) wird mit alkoh. KOH behandelt, die h. Fl. mit 100 ccm 50%igem A. versetzt und das Rohglykogen abfiltriert. Letzteres wird mit etwa 30 ccm auf 50° erwärmter, alkoh. KOH (80 g KOH in 1 l 90%igem A.) und dann mit 90%igem k. A. gewaschen, bis HCl im Filtrat keine Trübung mehr hervorruft. Das Glykogen wird in 50 ccm wss. n. KOH n. gelöst und die Lsg. nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert, mit W. auf 110 ccm gebracht und

filtriert. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen durch A., das im gewogenen GOOCHschen Platintiegel gesammelt, mit 70%igem, dann absol. A. und schliefslich mit Ä. gewaschen wird. Von dem Gewicht des Glykogens wird der Aschengehalt des Nd. abgezogen. Den Prozentgehalt des Fleisches an Glykogen erhält man durch Multiplikation der gefundenen Glykogenmenge mit 2,2. (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 576—80.) PROSKAUER.

S. F. Acree, *Über den Nachweis von Formaldehyd in Milch.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Nach der von RICHMOND und BOSELEY modifizierten HEHNERschen Probe auf Formaldehyd in der Milch wird letztere mit dem gleichen Volumen W. und dem vierfachen Volumen konz. H_2SO_4, die eine geringe Menge Eisensulfat enthält, gemischt. Bei Ggw. von Formaldehyd tritt violette Farbe auf. — Wie Vf. zeigt, ist die HEHNERsche Probe von der Anwesenheit von Kaseïn und von Laktalbumin in der Milch abhängig, und zwar hängt die Intensität der Farbe nicht nur von dem Gehalt der Milch an Formaldehyd, sondern auch von deren Reichtum an Kaseïn und an Laktalbumin ab. Ein Gemisch von 0,005 ccm Milch und 0,005 ccm Formaldehydlsg. (1 : 5000), das 0,0002 g Kaseïn u. 0,000001 g Formaldehyd enthält, gibt nach Zusatz von 2 Tropfen H_2SO_4 deutliche Violettfärbung. — Von anderen untersuchten Aldehyden (Acetaldehyd, Paraldehyd, Chloralhydrat, Benzaldehyd, Vanillin) gab nur Vanillin die Rk. — Nicht blofs Kaseïn, sondern alle daraufhin geprüften Eiweifskörper gaben die Rk., nicht jedoch Laktose, Glucose, Rohrzucker, Stärke, Butter, Monoaminosäuren, Urazole etc. — Die Empfindlichkeit der Probe läfst sich noch steigern, wenn man die Milch (z. B. 20 ccm) destilliert und das Destillat in einer Globulinlsg. (0,01 g Globulin in 25 ccm W.) auffängt. Auf diese Weise läfst sich der Formaldehyd in einer Konzentration von 1 : 1000000 leicht nachweisen. Milch, die Formaldehyd in einer Konzentration von 1 : 3000000 enthält, liefert eine Fraktion, die die violette Färbung ganz deutlich zeigt. Die Natur der gefärbten Verbb. ist noch nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich entsteht eine reversible Verb. zwischen Formaldehyd und den Aminogruppen der Eiweifskörper. (Journ. of Biol. Chem. **2**. 145—48. August. 26/2. JOHNS HOPKINS-Univ. Chem. Lab.) RONA.

F. W. Richardson und **J. Leonard Bowen**, *Bestimmung von Mineralsäuren im Essig.* Die Vff. halten alle vorgeschlagenen Methoden, mit Ausnahme der HEHNERschen Originalmethode, für unbrauchbar. Aber auch die HEHNERsche Methode kann irrtümliche Resultate geben, wenn der Essig Phosphate enthält, wie dies bei Malzessig der Fall ist. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler untersuchten die Vff. genauer. Hiernach ist es notwendig, die Gesamtmenge der vorhandenen Phosphorsäure zu bestimmen und als Kaliumphosphat in Rechnung zu setzen. Aufserdem liefert bei der Titration Lakmoid bessere Resultate als Methylorange. Man mischt also 25 ccm Essig mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, verdampft und verascht vorsichtig. Die Asche wird mit 5 ccm neutralisiertem H_2O_2 behandelt und nach Zusatz von 50 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH gegen Lakmoid neutralisiert (a ccm). Dann wird schwach angesäuert ($^1/_{10}$-n. H_2SO_4), 5 Minuten gekocht, wieder neutralisiert und nun gegen Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-n. NaOH neutralisiert (b ccm). Die in Rechnung zu setzende Alkalimenge ist dann: (a — 25 + 2 b) ccm. Diese Menge ergibt die Menge freier Mineralsäure in Prozenten durch Multiplikation mit 4 u. mit 0,0049. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 836—38. 15/9. [18/6.*] Leeds.) POSNER.

A. Chrustalew, *Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Harn.* Der Vf. hat die Methoden zur quantitativen Best. des Harnstoffes im Harn einer vergleichenden Unters. unterworfen, insbesondere die Methoden von FOLIN-MÖRNER

und Liebig-Pflüger; parallel damit wurde der Gesamtgehalt an Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Was die Methode von Folin-Mörner anbetrifft, so dienten als Studienobjekte reiner Harnstoff, Harnstoff und $(NH_4)_2SO_4$ und schliefslich künstlicher Harn, aus Harnstoff, Kreatinin, Harnsäure, Hippursäure, Traubenzucker, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2HPO_4 u. W. in entsprechenden Proportionen bestehend. Es konnte derart nachgewiesen werden, dafs man nach dieser Methode den Harnstoff im Harn mit einer Genauigkeit bis zu 0,1% bestimmen kann. Ammoniak u. andere N-haltige Substanzen des Harns üben keinen Einfluſs auf die Genauigkeit der Analysenresultate aus.

Weiter wurden Verss. über die Brauchbarkeit der Methode von Liebig-Pflüger angestellt. Sie ergibt für reinen Harnstoff genaue Resultate. Für die Best. desselben im Harn versagt sie jedoch vollständig (vgl. Rohland, Pflügers Arch. **35**. 199); man erhält Resultate, welche höher sind, als diejenigen für den gesamten, nach Kjeldahl bestimmten Stickstoff. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **22**. 121—33. März 1905. St. Petersburg. Physiol. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Lutz.

Ch. Porcher, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Glucose im Urin.* Der Urin muſs beim Nachweis geringer Zuckermengen gründlich vom Harnstoff, Kreatinin etc. befreit werden, wozu sich am besten $Hg(NO_3)_2$ eignet. Ist der Harn reich an N, so ist er mit dem gleichen Volumen 40%ig. $Hg(NO_3)_2$-Lsg. zu versetzen; nach der Neutralisierung verd. man mit W. auf das 10-fache Volumen, filtriert, entfernt das Hg mit Zinkstaub oder H_2S, engt am besten im Vakuum ein, versetzt mit A., filtriert vom $NaNO_3$ ab und verjagt den A. im Vakuum. Beim Hinzufügen von Phenylhydrazin ist ein Überschufs zu vermeiden; am besten 1 Tropfen Phenylhydrazin und 1 Tropfen Essigsäure (50%) auf 2 ccm der Fl. Ein schnelles Verf. besteht darin, dafs man den einfach filtrierten Harn mit Phenylhydrazin unter Vermeidung eines Überschusses versetzt, nach Entfernen vom Wasserbade schnell abkühlt, das Osazon abcentrifugiert, in wenig dest. W. aufnimmt. Bleibt es beim Kochen ungel., so handelt es sich um Glucosazon, das aus einer ganz geringen Menge seines Gemisches von W. u. Aceton umkristallisiert werden kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 155—59. Juli-August. Vortrag auf d. Kongrefs f. angew. Chemie. Rom.) Rona.

C. Mai und **C. Rath**, *Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Morphin.* Durch die Publikation von Georges und Gascard (S. 172) veranlafst, teilen Vff. die vorläufigen Resultate ihrer in der gleichen Richtung unternommenen Verss. mit. In Betracht gezogen wurde zunächst die Einw. des Morphins auf Jodsäure, Fröhdes Reagens und Formaldehyd-Schwefelsäure. Brauchbar erwies sich nur die dritte Rk., die Violettfärbung des Morphins durch das Marquissche Reagens, d. i. eine Mischung von 2 Tropfen 40%ig. Formaldehydlsg. mit 3 ccm H_2SO_4. Es wurde in der Weise verfahren, dafs 1 ccm einer wss. 1‰ig. Morphinchlorhydratlsg. in einem Glasschälchen auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit 1 ccm des Reagenzes verrührt, die tief violett gefärbte Fl. in kleine Röhrchen von etwa 10 mm Weite übergeführt und darin unter Nachspülen des Schälchens mit 4 ccm H_2SO_4 verd. wurde. Die Grenze der Empfindlichkeit dürfte mit etwa 0,00003 g Morphin erreicht sein. Vff. glauben, dafs durch Herst. geeigneter Normallsgg. sich auf diese Weise die Best. von Milligrammbruchteilen von Morphin ermöglichen läfst, behalten sich aber weitere Mitteilungen darüber noch vor. (Arch. der Pharm. **244**. 300—1. 11/8. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) Düsterbehn.

H. Wislicenus, *Zur Gerbmaterialanalyse mit gewachsener Tonerde. Nachwort zu den Vergleichsanalysen.* (Vgl. Collegium **1906**. 77. 87; C. **1906**. I. 1296.) Vf.

wendet sich gegen die Fassung des Protokolls und der Berichte über die Frankfurter Versammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker vom 22. April, die für das Tonerdeverf. ungünstig zugeschnitten seien. Das Tonerdeverf. ist inzwischen vom Vf. und Mitarbeitern vervollkommnet worden, so dafs es die geforderten Leistungen der technischen Gerbmaterialanalyse, aber auch andere Anwendungen der Adsorptionsanalyse wird erfüllen können. Ein zuverlässiges Hautpulver und Hautpulververf. gibt es nach Vf. nicht, da ein Hautpulver wegen seines Gehaltes an l. Stoffen, seiner Veränderlichkeit u. der Schwierigkeit der Herst. gleichmäfsigen Materials zu grofse Nachteile besitzt. Die gewachsene Tonerde besitzt diese Schwächen nicht, wird in der MERCKschen Fabrik völlig gleichmäfsig hergestellt, läfst sich nach Gebrauch nochmals benutzen und kann ferner zur Adsorption von h. Lsgg. (Gambir), zur Best. von Pflanzenfarbextrakten u. künstlichen substantiven Farbstoffen, sowie anderen Gemengen von Kolloiden und Kristalloiden verwendet werden. (Collegium **1906**. 316—20. 8/9. u. 321—22. 15/9. Tharandt.) ROTH-Cöthen.

Richard Kissling, *Konstanten in der Mineralschmierölanalyse.* Nach den Unterss. des Vfs. kann der Jodzahl u. der MAUMENÉschen Zahl der Mineralschmieröle keine grofse Bedeutung beigelegt werden; die Best. des sich beim Erhitzen der Öle bildenden *Asphaltpeches* ist dagegen ein Hilfsmittel zur Beurteilung derselben. So bilden raffinierte Öle wesentlich weniger Asphalt als die nicht raffinierten. Der %-Gehalt an Asphalt wird *„Verharzungszahl"* genannt. Zur Best. derselben verfährt man folgendermafsen: 50 g des Öles werden im Trockenkasten während fünf 12-stünd. Perioden, die durch je 12 Stunden voneinander getrennt sind, auf 125 bis 135° erhitzt; dann wird das Öl mit PAe. in einen 500 ccm-Kolben gespült, welcher bis zur Marke aufgefüllt wird. Nach 12-stünd. Absitzenlassen wird durch ein gewogenes Filter filtriert, mit PAe. gewaschen, getrocknet und gewogen. (Chem.-Ztg. **30**. 932—33. 26/9.) FRANZ.

Thos. M. Wilson, *Über den Vergleich der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkte kleiner Mengen von Körperflüssigkeiten bei Gesundheit und Krankheit.* Der Zweck der Unters. ist ein doppelter, nämlich erstens die Ausarbeitung einer genauen Methode zur Unters. kleiner Mengen von Körperflüssigkeiten, und zweitens die Unters. selbst zu diagnostischen Zwecken. Die Gefriermethode gelingt mit dem bekannten BECKMANNschen App. von kleinen Dimensionen, wenn man der kleinen Flüssigkeitsmenge (Minimum 0,3 ccm) einige ccm Hg zumischt. Eine Rechnung zeigt, dafs auch dann die Schmelzwärme ausreicht, die Temperatur des Systems eine Zeitlang konstant zu halten. Die Leitfähigkeiten wurden mit einem früher vom Vf. beschriebenen *„Micagocrit"* (Amer. Journ. of Physiology **13**. 139. 1905) bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermafsen zusammenfassen. Blut und Blutserum können nach der oben beschriebenen kryoskopischen Methode nicht untersucht werden, weil sie mit Hg eine Emulsion bilden. Von diesen Fll. mufs daher mindestens 0,8 ccm (ohne Hg) verwendet werden. Die in ihnen gel. Stoffe beeinflussen den Gefrierpunkt in der zu erwartenden Weise. Der Gefrierpunkt von Lsgg., die gel. Gase enthalten, kann nach der Formel $\Delta = 8x \cdot 10^{-5}$ berechnet werden, wenn Δ die Erniedrigung in Tausendstel Graden und x die in einem Liter gel. Anzahl ccm des Gases bedeutet. Leitfähigkeitsbestst. sollen zweckmäfsig bei 18° ausgeführt werden; ihre Resultate stehen in einem gesetzmäfsigen Zusammenhang mit den Erniedrigungen des Gefrierpunktes. Bei Nephritis, Pneumonie, Diabetes und Anämie besitzt die physikalisch-chemische Unters. diagnostischen Wert. Auch bei anderen Krankheiten kann ein wertvoller Einblick in die Veränderung des Blutes erhalten werden, doch ist in dieser Beziehung noch viel Arbeit

zu tun. (Amer. Journ. of Physiology **16**. 438—67. Hull. Physiol. Lab. Univ. Chicago.) SACKUR.

Hugo Dubovitz, *Analyse des Zelluloids.* Die vom Vf. ausgearbeitete Methode zur Unters. des Zelluloids beruht darauf, daſs man aus der Lsg. desselben in Aceton durch Zusatz von W. die Nitrozellulose ausfällen kann. Der Gang der Analyse ist folgender: 2 g fein zerriebenes Zelluloid werden in einem 150 ccm-Kolben mit ca. 100 ccm Aceton geschüttelt, bis auſser den Mineralstoffen alles gelöst ist. Man füllt dann auf 150 ccm auf und gieſst 100 ccm in einen 100 ccm-Kolben ab. Zu den bleibenden 50 ccm setzt man ca. 25 ccm einer 8%ig. Salmiaklsg. (die Salzlsg. fällt die Nitrozellulose in filtrierbarer Form) und schüttelt stark durch, wobei man unter flieſsendem W. etwas kühlt. Der Nd. wird in einem Goochtiegel gesammelt, mit einem Gemisch von Aceton und Salzlsg. ausgewaschen, mit etwas absol. A. nachgewaschen und bei 60° getrocknet. Waren A g Zelluloid angewendet und a g Nd. erhalten, dann ist Kampfer = A—3a. Zur Best. der Asche wird dieser Nd. mit etwas Paraffin verbrannt. Werden c g gefunden, dann ist Nitrozellulose = 3(a—c). Zur Best. der l. *Nitrozellulose* werden die abgegossenen 100 ccm ebenfalls mit Salmiaklsg. gefällt. Der Nd. wird mit 50 ccm absol. A. durchgeschüttelt, nach $^1/_2$-stünd. Stehen werden 100 ccm Ä. dazu gegeben; unter mehrmaligem Aufschütteln läſst man das Ganze 12 Stdn. stehen. Nach dem Absitzen der unl. Teile werden 50 ccm der Lsg. im Platintiegel eingedunstet: der Rückstand ist l. Nitrozellulose. Zur Kontrolle kann man in einem weiteren Teile die Nitrozellulose mit Chlf. fällen; man wiederholt die Fällung, trocknet bei 60° und wägt. Die Best. der HNO_3 erfolgt im LUNGEschen Nitrometer, die der Zers.-Temperatur durch Erhitzen der Substanz im Probierrohr, das in ein Ölbad von zunächst 100° gebracht wird; hoher Aschengehalt erhöht die Zers.-Temperatur. — Das von FOERSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2981; C. **90**. II. 1032) angegebene Verf. läſst sich nach dem Vf. dadurch vereinfachen, daſs man bei der Verseifung des Zelluloids die zur Stärkebest. gebräuchliche REISCHAUER-LINTNERsche Flasche benutzt, deren Inhalt man in den FOERSTERschen Sammler (unter Nachwaschen mit Bzl.) bringt. Die Verseifung kann sogar vermieden werden, wenn man das fein zerriebene Zelluloid im SOXHLETschen App. mit Bzl. extrahiert und die erhaltene Lsg. nach dem Auffüllen auf 100 ccm im 50 cm-Rohr polarisiert. (Chem.-Ztg. **30**. 936—37. 26/9. Budapest.) FRANZ.

R. Gnehm und **W. Dürsteler**, *Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seide.* Vff. geben zunächst eine zusammenfassende Darstellung zur Geschichte der *Seidenbeschwerung* und zur Untersuchung beschwerter Seide. Bei den Untersuchungsmethoden sind prinzipiell zu unterscheiden: die Stickstoffmethode, bei welcher die Höhe der Beschwerung aus dem nach KJELDAHL zu bestimmenden Gehalt der beschwerten Seide an Fibroinstickstoff ermittelt wird, und die Abziehmethoden, bei welchen von einer gewogenen Seidenmenge die Charge extrahiert und die Seide dann wieder gewogen wird. Die Vff. haben die verschiedenen Methoden durchgeprüft und kommen zu folgenden Resultaten:

Das beste Verf. zur Best. der Gesamtcharge ist die Stickstoffmethode. Die bekannte Vorbehandlung der Schwarzseiden mit Salzsäure-, Soda- und Seifenlsg. genügt für alle Beschwerungsarten; der Aufschlieſsungsprozeſs wird indesssen bedeutend vereinfacht, wenn vorher der gröſste Teil der Charge durch Behandlung mit Flussäure und Sodalsg. abgezogen worden ist.

In vielen Fällen kann die Stickstoffmethode durch die einfacher auszuführenden Abziehmethoden ersetzt worden. Von diesen gibt bei Couleurseide das Verf. mit Flussäure, das Verf. mit successiver Einw. von H_2S, NaSH und Na_2CO_3 und das Verf. mit Oxalsäure und Soda brauchbare Resultate. Das Verf. mit Kiesel-

fluorwasserstoffsäure ist dagegen unbrauchbar. Bei Schwarzseide, die als mineralischen Beschwerungskörper nur Zinnphosphat enthält, kann die gesamte Charge extrahiert werden, wenn die Seide wiederholt in der Wärme mit 1—2%iger Flufssäure oder 3—5%iger Oxalsäure einerseits und 2%iger Sodalsg. andererseits behandelt wird. Bei eisenhaltigem Schwarz versagen diese beiden Methoden. Aus eisenhaltigem, wie aus jedem anderen Schwerschwarz kann die Charge nahezu vollständig abgelöst werden durch wiederholte Behandlung mit H_2S in 1%iger HCl, 4%iger NaSH-Lsg. und 2%iger Sodalsg. in der Wärme. Die Resultate sind etwas zu niedrig, aber praktisch genügend.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Mineralcharge aus der Asche der zu untersuchenden Seide geschieht am besten nach dem von Gnehm und Bänziger (Färberzeitung **8**. 1; C. **97** I. 349) angegebenen Verf. Will man die Charge von der Seide ablösen und die Beschwerungsbestandteile aus den Abzügen quantitativ bestimmen, so erweisen sich Flufssäure und vor allem Oxalsäure als geeignete Abziehmittel. Alkalisulfide können hierzu weniger gut verwendet werden. Wird eine vollständige Analyse der Charge verlangt, so dürften die Beststr. aus der Asche und aus den Abzügen gleich empfehlenswert sein. Will man nur die Kieselsäure bestimmen, so geschieht dies am besten durch Abrauchen der Asche. Zinn für sich allein läfst sich am einfachsten elektrolytisch aus den oxalsauren Abzügen bestimmen. Aus den Flufssäureabzügen läfst sich der Gehalt an Kieselsäure nicht gut ermitteln, dagegen können die übrigen Chargebestandteile auf diesem Wege leicht bestimmt werden. (Färberzeitung **17**. 217—20. 15/7. 233—37. 1/8. 249—53. 15/8. 269—72. 1/9. 286—88. 15/9. 299—305. 1/10. [Februar]. Zürich. Polytechnikum.) Prager.

Technische Chemie.

F. R. O'Shaughnessy und **H. W. Kinnersley**, *Das Verhalten von Kolloiden in Abwässern.* Über das Verhalten der kolloiden Bestandteile in Abwässern liegen schon eine Reihe von Unterss. vor (Biltz und Kröhnke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1745; C. **1904**. I. 1544. — Jones u. Travis, Proc. of the Inst. of Civil Engin. **1905/1906**. — Fowler u. Ardern, J. Soc. Chem. Ind. **24**. 483; C. **1905**. II. 361). Vff. schliefsen sich bei ihren Verss. an die von Fowler befolgte Anordnung der Dialyse von Abwasser an und bestimmten darin nach dessen Verf. das Verhältnis von Kolloiden zu den Kristalloiden. Der Gehalt an kolloiden Stoffen, die im Kanalwasser „gelöst" sind, ist grofsen Schwankungen unterworfen. Sie stammen der Hauptsache nach aus dem Urin und den Fäkalien, namentlich aber aus den letzteren. Demnach enthalten Hausabwässer, ausgenommen die ganz frischen, mehr Kolloide, als ein Abwasser mit vielen gewerblichen Abfallprodd. Vff. bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs ein hoher Gehalt der Abflüsse an Eisensalzen deren Fäulnisvermögen sehr beeinträchtigt. Es wird jetzt allgemein zugegeben, dafs die Wirksamkeit der Faulräume bezügl. der Zerstörung der Schlammmassen zuerst sehr überschätzt wurde; die höchsten beobachteten Mengen von zers. Schlamm in den Faulkammern betrugen 25%; nach eigenen Beobachtungen schätzen die Vff. diese Mengen auf 10%, ein Resultat, welches wahrscheinlich mit den lokalen und mehr oder weniger auch mit zufälligen Bedingungen im Zusammenhange steht. Man sollte unterscheiden zwischen festen Massen, die im Faulraume zu gasförmigen Prodd. zers. werden, und solchen, welche blofs durch die Behandlung in Emulsion übergehen, wobei Gas entwickelt wird. Die Zers. der ursprünglichen festen Stoffe im Faulraum findet zum grofsen Teil erst statt, nachdem die organischen Substanzen in Lsg. gegangen sind; an der Zers. beteiligen sich die Enzyme. Jedoch befindet sich dabei nur eine beschränkte Menge von Stoffen, welche fähig sind, in

Lsg. zu gehen, so dafs der in einer mäfsigen Zeit durch die Bakterientätigkeit zers. Anteil nur ein beschränkter sein kann. Die Verss. unterstützen die Ansicht, dafs die Menge von gel. kolloidaler Substanz durch die Behandlung in Faulräumen zunimmt. Vff. besprechen noch die am Birminghamer Kanalwasser nach dieser Richtung hin gemachten Beobachtungen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 719—26. 15/8.[26/5.*].)

PROSKAUER.

Nikodem Caro, *Über einheimische Stickstoffquellen.* Für Zwecke der Landwirtschaft, bezw. zur Weiterverarbeitung für chemische Industrie stehen zur Verfügung Abfallstoffe (Abwässer u. Abfälle) bewohnter Ortschaften, Abfälle bei Tierhaltungen und vieler, organischer Stoffe verarbeitenden Industrien, wie z. B. Brennereien, Zuckerfabriken etc. Materalien organischen Ursprungs, die auf N verarbeitet werden, sind Horn-, Knochen-, Blutmehl, Pudretten, Fischguano etc., besonders Steinkohle. Eingeführt werden in Deutschland grofse Mengen Chilesalpeter, Ammoniumsulfat, Guano etc. Als einheimische Quellen der Stickstofffabrikation, namentlich zur *Erzeugung von Ammoniumsulfat*, kommen folgende in Betracht: Die Vergasung der Kohle (zu Generator-, Wasser- oder Halbwassergas) nach dem Mondverf., die Anwendung der Mondvergasung auf die sog. Klau-, Lese- u. Waschberge, die Behandlung von haldentrockenem Torf nach dem kombinierten MOND-FRANKschen Verf., die Verarbeitung von Schlick (Faulschlamm) auf *Ammoniak*, ferner die Verarbeitung von Abfallstoffen auf Ammoniumsulfat. Zum Schlufs werden die Darst. des Kalkstickstoffs, dessen Verwendungsarten (vgl. FRANK, S. 369) und die Bemühungen zur Herst. einer Nitrose aus Luftstickstoff geschildert.

Die *Vergasung der Kohle nach dem Mondprozefs* wird so geführt, dafs ein Teil der Kohle zur Erzeugung der nötigen Temperatur verbrannt, der gröfste Teil aber durch Wasserdampf zers., d. h. der glühenden Kohle ein Gemenge von Luft und Wasserdampfüberschufs zugeführt wird. Man erhält so grofse Mengen Heizgases und fast den gesamten N der Kohle als NH_3, während in Kokereien und Gasanstalten nur etwa 25% des N der Kohle in NH_3 umgewandelt werden. — Die *Klau-*, *Lese-* u. *Waschberge* sind diejenigen Abfälle im Zechenbetriebe, welche sich beim Reinigen der Kohle vom anhaftenden Gebirge durch Auslesen und Waschen bilden; sie enthalten etwa 30—35% Kohle, könnten wegen ihres hohen Aschengehaltes weder verbrannt, noch vergast, noch wegen ihres Pyritgehaltes zum Grubenversatz verwendet werden; sie enthalten etwa 0,9—0,93% N u. liefern in Kammeröfen bei 35 kg in Generatoren bei 25 kg Sulfat pro Tonne Einsatz. — Aus dem *Faulschlamm* (*Schlick*) einer Ansammlung von Resten von Wassertieren und Wasserpflanzen, welche unter dem Druck einer Verladungsdecke u. der Sandbeschüttung durch einen Fäulnisprozefs einen typischen Lebertorf bildeten — der Ludwigshofener enthält bis zu 4% N — kann der N quantitativ als NH_3 gewonnen werden, wenn man ihn unter Luftabschlufs unter Zuführung geringer Mengen Wasserdampf in Kammeröfen erhitzt, bezw. einem modifizierten Mondgasprozefs unterwirft. — Zur *Verwertung der Abfallstoffe* werden diese nach einem Verf. des Vf. u. von ERLWEIN mittels des Kohlebreiverf. in feste u. fl. Teile getrennt u. der Prefskuchen (mit ca. 45% H_2O, trocken 60% Kohle u. ca. 3% N) nach dem Verf. der Verarbeitung von Wäschebergen vergast. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1569—81. 14/9.* Berlin-Nürnberg.)

BLOCH.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Praxis der Ammoniaksoda-Industrie, III., IV. und V.* (Vergl. S. 1221.) 3. Ausnutzung der Kohlensäure. Aus den Carbonatoren entweicht mit den inerten Gasen stets unabsorbierte CO_2, deren Menge durch die Verschiedenheit der Apparate und der Arbeitsweise bedingt wird. Die Endgase mit Salzzusatz haben 1—3 Volumprozente CO_2, einer Ausnutzung von 92—97% entsprechend. Ohne Salzzusatz erzielt man weniger Dicarbonat und einen Ausnutzungsgrad von 60—70%. — Aus der Analyse der Endgase kann

man die Zusammensetzung der Eintrittsgase berechnen. Kennt man V = Vol.-% der Eintrittsgase, v = Vol.-% der Endgase, so braucht man die vollständige Analyse der Gase nur einmal, entweder am Eintritt oder am Austritt, auszuführen. — 4. Kohlensäurebedarf. Durch Kalkofengas beschafft man die CO_2-Menge, die in Form von Soda aus dem Betrieb ausscheidet; das CO_2 im Dicarbonat zirkuliert in konstantem Betrage. Im Mittel liefern von der erforderlichen CO_2-Menge 40% die Röster, 60% die Kalköfen.

5. Steinsalz. In fester Form, äufserst rein, als Siede- oder Sudsalz, gebraucht man NaCl während der Carbonatation. — 6. Salzsole. Jede künstlich oder natürlich bereitete Sole reinigt man vor dem Einführen in den Betrieb von den Ca- u. Mg-Salzen, indem man zu der kochend h. Sole „Schmutzsoda" und das von den Gasfängen der Rösterpumpe abfliefsende NH_3-W. in einer Operation zugibt und nach Abkühlen und Klären durch Filterpressen abzieht. Die Unters. der gereinigten Sole erstreckt sich auf Dichte, NaCl-Gehalt, Alkali- und NH_3-Titer. Erstrebt wird ein Salztiter 52 gegen $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg., entsprechend 304 g NaCl im l; die gewöhnlich gefundenen Titerzahlen variieren zwischen 47 u. 52. Der alkalimetrische Titer schwankt zwischen 1—10 ccm, der NH_3-Titer zwischen 0,1—2,0 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. — 7. Sudsalz. Ein Teil der gereingten und filtrierten Salzsole wurde früher auf Sudsalz eingedampft.

8. Ammoniakalische Salzsole. Bei Salzzusatz zu der NH_3-Lauge während der Carbonatation kann man einen NH_3-Überschufs bis zu 10% über die theoretische Menge anwenden. — Das in der Sole gelöste Fe wird mit Schwefelammoniumlsg. gefällt. Diese stellt man dar, indem man LEBLANC-Sodarückstände unter 2 Atm. Druck mit Soda kocht, die nach Alter der Sodarückstände mit mehr oder weniger Polysulfiden und Thiosulfat verunreinigte Schwefelnatriumlsg., die Schwefellauge, zu schwachen NH_3-Lsgg. hinzufügt u. in die Salzsole der Vorlage überdestilliert. Das durch Umsetzung des Na_2S (u. der Polysulfide) mit dem NH_4Cl entstehende Schwefelammonium (und Ammoniumpolysulfide) fällt in der Sole das Fe, das zum gröfsten Teile sich als Schlamm absetzt, zum Teil aber in äufserst fein verteiltem Zustande in Suspension bleibt u. der Fl. eine ziemlich klare, grünliche Färbung erteilt. Eine solche ammoniakal. Sole liefert ein gutes Dicarbonat. Fügt man aber zuviel Schwefellauge zu oder enthält diese zuviel Polysulfide, so erhält die ammoniakal. Sole eine mehr oder weniger gelbe Färbung, und das entstehende Dicarbonat ist Fe-haltig u. schlecht. — Die Unters. der Schwefellauge u. der ammoniakal. Sole auf den S-Gehalt erfogt durch Jodprobe. Statt der Schwefellauge wendet man auch mitunter Schwefelnatriumkristalle an. (Chem.-Ztg. **30**. 799 bis 800. 18/8. 821—23. 25/8. 880—82. 12/9.) BLOCH.

Jules Jacobsen, *Studie über die Mikrostruktur einiger Legierungen des Kupfers.* Nach einer kurzen Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Metallographie, besonders des Eisens, einer Beschreibung der zur Herst. von Schliffen und Mikrophotographien angewandten Methoden beschreibt Vf. zwei Pb-reiche, prähistorische belgische Bronzen, Elektrolytkupfer, verschiedene moderne Bronzen, Messing und Antifriktionsmetall unter Beigabe der Mikrophotographien. Pb, Sb bildet mit Cu keine mechanisch homogene Legierungen, dagegen Sn, Zn u. P. Es werden auch die Einflüsse verschiedener Herst. oder mechanischer Bearbeitung der Legierungen auf ihre Struktur und die Legierungen zwischen Struktur und physikalischen und mechanischen Eigenschaften besprochen. Das Nähere mufs im Original nachgesehen werden. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **20**. 214—30. Juli.) MEUSSER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1904.* Der Bericht bildet eine Fortsetzung der früheren Mitteilungen (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 1; C. **1906**.

I. 101). Dieses Mal ist in Anbetracht der aufsergewöhnlich trockenen und heifsen Witterung des Jahres 1904 dem Gehalt der 1904er Weine an Mineralbestandteilen eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt worden. In der Tat sind aschenarme Weine für den Jahrgang 1904 charakteristisch. — Im ganzen wurden 722 Weine und 1661 Moste untersucht; davon entfallen auf Preufsen 174 Weine, 280 Moste; Bayern 109, bezw. 228; Sachsen 8 Moste; Württemberg 75 Weine, 98 Moste; Baden 47, bezw. 199; Hessen 158, bezw. 467; Elsafs-Lothringen 159, bezw. 381. Im Anschlufs an die mitgeteilten Unterss. ist der Nachweis des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet für 1905 u. im Anschlufs an die Ergebnisse der Moststatistik für 1905 (vgl. nachstehendes Referat) die amtliche Statistik der Weinmosternte des Jahres 1905 zum Abdruck gelangt.

Von den im Bericht wiedergegebenen Beratungen der am 2. und 3. Okt. 1905 in Neustadt a. d. Haardt versammelten Kommission für die amtliche Weinstatistik seien folgende Punkte erwähnt: Die Feststellung HALENKES, dafs die quantitative *Best. des Na-Gehaltes in der Weinasche* — bei n. Weinen ist er sehr gering — in mehreren Fällen zur Entdeckung eines Natriumsalzzusatzes geführt hat, gab die Anregung dazu, dafs gelegentlich der Aschenanalyse Na und andere Bestandteile der Weinasche, wie Ca und Mg, mehr als bisher berücksichtigt werden sollen. — Bezüglich des Fortfalls der Angabe „*Alkohol-Glycerinverhältnis*“ aus den wissenschaftlichen Tabellen wurde anerkannt, dafs ein wissenschaftlich aus dem Mechanismus der Gärung begründetes Verhältnis, wie man es bisher angenommen hat, nicht besteht, da Glycerin kein Gärungsprod., sondern ein Stoffwechselprod. der Hefe ist und daher zu den Gärungsprodd. in keinem bestimmten Verhältnis stehen kann; es besteht jedoch eine praktisch verwertbare zahlenmäfsige Beziehung zwischen A.- u. Glycerinmenge, und deshalb beschlofs die Kommission, in den Tabellen nur anzugeben: „Auf 100 g A. kommen . . . g Glycerin“.

In dem Bericht liegen wissenschaftliche Unterss. vor von: **von der Heide** (Geisenheim) für Preufsen, für Bayern von **Th. Omeis** (Unterfranken u. Aschaffenburg), von **Halenke** (Pfalz); für Württemberg von **R. Meissner**; für Baden von **J. Behrens**; für Hessen **von Mayrhofer** (Rheinhessen), von **Weller** (Bergstrafse, Odenwald, Neckartal); für Elsafs-Lothringen von **Kulisch** (Oberelsafs mit Beiträgen betr. Unterelsafs und Lothringen), von **Amthor** u. **Meyering** (Unterelsafs). (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 347—439. Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

Ergebnisse *der Moststatistik für 1905. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamt* (vgl. vorsteh. Referat). Beiträge haben geliefert: **von der Heide** (Geisenheim a. Rh.) für Preufsen. — Bayern: **Th. Omeis** (Würzburg) für den Bezirk Unterfranken und Aschaffenburg, **Halenke** (Speyer) für den Bezirk Pfalz. — Sachsen: **Renk** (Dresden) für die Bezirke Niederlöfsnitz und Meifsen. — Württemberg: **R. Meissner** (Weinsberg). — Baden: **J. Behrens** (Augustenberg). — Hessen: **Mayrhofer** (Mainz) für den Bezirk Rheinhessen; **Weller** (Darmstadt) für die Bezirke Bergstrafse, Odenwald, Neckartal und Oberhessen. — Elsafs-Lothringen: **Kulisch** (Kolmar i. Els.) für die Bezirke Oberelsafs und Lothringen, auch einige Mitteilungen für Unterelsafs; **Amthor** und **H. Meyering** (Strafsburg i. E.) für den Bezirk Unterelsafs.

In einem Anhange werden Daten über die *Weinmosternte im Jahre 1905* (entnommen aus Vierteljahrsheften z. Stat. d. D. Reiches **1906**. Heft 1) mitgeteilt. (Arbb. Kais. Ges.-A. **24**. 440—551. Berlin.) PROSKAUER.

W. Hoffmann, *Löslichkeit des Eisens in Essig.* Eisen ist so erheblich in Essig l., dafs es nicht unbedenklich ist, Essig auch nur kurze Zeit in Berührung mit eisernen Gegenständen zu lassen. Die Gröfse der Löslichkeit wurde als Säure-

verlust des angewandten Essigs durch Titrationen ermittelt. Als Indikator kann hierbei nur Phenolphtaleïn benutzt werden, da Lakmus viel zu kleine Werte gibt. Bei den stark eisenhaltigen Lsgg. ist wegen des ausfallenden Eisens der Umschlag nicht zu erkennen; in solchen Fällen muſs bis zur Trockne abdestilliert werden u. das Destillat titriert werden. Auffallend ist, daſs die Lsg. des Eisens in Gärungsessig grün, die in verd. Essigessenz weingelb bis dunkelrot gefärbt ist. (Deutsche Essigindustrie **10**. 306. 21/9.) FRANZ.

A. Löb, *Abfallfette*. Der Vf. hat einige Konstanten des Fettes aus Lederabfällen, aus Wollabfällen, des Wollfettpreſskuchens und des Fettes aus Abwässern ermittelt. Diese minderwertigen Fette besitzen hohe Werte für das Unverseifbare und sehr charakteristische Gerüche, woran man sie erkennen kann, falls sie zum Verschneiden von Fetten benutzt werden. (Chem.-Ztg. **30**. 935—36. 26/9.) FRANZ.

Aus der Ceresinindustrie. Für minderwertige, stark paraffinhaltige Ceresinsorten kann man das weniger Ausbeute gebende Säureverf. dadurch ersetzen, daſs man Mischungen von Erdwachs u. Paraffin mit Magnesiumhydrosilikat u. schwarzem Entfärbungspulver behandelt. Der Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs zu Extraktionszwecken steht im Wege, daſs er sich in Ggw. von Eisen u. Wasserdampf unter B. von HCl zers., welche die eisernen App. stark angreift; gut verbleite Gefäſse sind aber zu kostspielig. (Chem.-Ztg. **30**. 938. 26/9.) FRANZ.

Lehner, *Die Kunstseide*. Schilderung der historischen Entwicklung der neuen Industrie. Nicht DE CHARDONNET ist als der eigentliche Erfinder für die Kunstseideindustrie anzusehen, sondern der Engländer SWAN. Redner beleuchtet die verschiedenen Verff. zur Darst., ferner die dem Kunstprod. noch anhaftenden Mängel. Die Kunstseide wird hauptsächlich in der Besatzindustrie zur Herst. von Borten, Litzen, Rüschen, in der Weberei, zur Erzeugung besonderer Effekte, zu Phantasiezwirnen, zu künstlichem Haar für Perrücken und Roſshaar, zur Herst. von Glühstrümpfen, zu künstlichem Stroh und Hanfbast für Hüte verwendet, die nicht denitrierten Fäden zur Umhüllung der Kartuschen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1581—85. 14/9. [7/6.* 11/6.] Zürich-Nürnberg.) BLOCH.

Otto Röhm, *Aus der Fabrikation des Leuchtgases*. (Vortrag, gehalten auf der Hauptvers. d. Ver. deutscher Chemiker zu Nürnberg am 8/6.) Die verschiedenen Änderungen in der Fabrikation des Leuchtgases liegen zum groſsen Teil auf chemischem Gebiete. — Das *Buebsche Ofensystem* mit senkrechter Retortenlage liefert hohe Gasausbeute, fast naphtalinfreies Gas, dünnen Teer, harten Koks und 50% mehr NH_3 als andere Öfen. — Zur *Entfernung des Naphtalins* bewährt sich neben guter Kühlung das Waschen des Gases mit *Anthracenöl*. Man benutzt möglichst naphtalinfreies Anthracenöl, dem man vor dem Gebrauch ca. 5% Bzl. zusetzt. Nach Unterss. des Vfs. an Naphtalinwäschern empfiehlt es sich, nicht nur das Öl, sondern auch das Gas vor und hinter den Wäschern auf seinen Naphtalingehalt zu prüfen. Man wäscht hierbei das Gas mit Pikrinsäurelsg. von bekanntem Gehalt, filtriert das Naphtalinpikrat ab und berechnet aus dem durch Titration ermittelten Pikrinsäuregehalt das Naphtalin. — Die Entfernung des H_2S aus dem Gase auf nassem Wege hat bis jetzt keinen praktischen Erfolg. — Bei Vermischung des Kohlengases mit Wassergas hat man die Möglichkeit, rasch Gas zu erzeugen. Ein Wassergenerator liefert, neu in Betrieb genommen, in einer halben Stunde Gas, während ein Retortenofen hierzu etwa 2 Tage braucht. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1585—87. 14/9. [4/6.*] Stuttgart.) BLOCH.

F. **Uppenborn**, *Mitteilung über die Wolframlampe.* Es wird die Darst. der Wolframleuchtfäden angegeben und dann das Resultat der vergleichenden Unters. von Kohlenfaden-, Tantal-, Osmium- u. Wolframglühlampen mitgeteilt. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. **49**. 756—59. 1/9. München.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12h. Nr. 174845 vom 4/5. 1905. [22/9. 1906].

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, *Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen.* Bei diesem App. wird die eine Elektrode von den Wandungen des elektrolytischen Behälters in bekannter Weise gebildet, während die andere in der Mitte des elektrolytischen Behälters angeordnete Elektrode von der ersteren durch eine übergestülpte, isolierte Glocke getrennt wird. Die erstere Elektrode ist glockenförmig ausgebildet, derart, daſs der obere Rand des elektrolytischen Behälters im geeigneten Abstand nach innen umgebogen und nach unten verlängert ist. Die Gasentw. findet lediglich an den unteren Teilen der beiden Elektroden statt, so daſs die Gase getrennt voneinander in den Glocken, bezw. glockenförmigen Räumen aufgefangen werden können, ohne daſs Gas zwischen diesen beiden Glocken entweicht.

Kl. 12i. Nr. 174847 vom 27/5. 1905. [22/9. 1906].

Ignatz Qurin, Berlin, *Vorrichtung zum Absorbieren von Kohlensäure durch Pottaschelauge.* Der App. besteht aus einer Anzahl hintereinander geschalteter Absorber, zwischen denen noch je ein geschlossenes Zwischengefäſs eingeschaltet ist, um jeglichen Kohlensäureverlust zu verhindern.

Kl. 12m. Nr. 175452 vom 16/7. 1905. [29/9. 1906].

Friedrich Bran und **Gabriel van Oordt**, Mannheim, *Verfahren zur Trennung der Beryllerde von Tonerde und eventuell Eisen.* Die Trennung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Beryllerde und der Tonerde, eventuell auch Eisenoxyd zu sauren kohlensauren Alkalien und besteht im wesentlichen darin, daſs man das Gemenge der entsprechenden Hydroxyde mit Natriumcarbonatlsg. und Kohlensäure oder mit Natriumdicarbonatlsg., mit oder ohne Kohlensäure, in solchem Verhältnis, daſs auf ein Molekül BeO mindestens ein Molekül Alkalioxyd unter möglichster Vermeidung eines Überschusses vorhanden ist, so lange behandelt, bis die *Beryllerde* in Lsg. geht, während Eisen und alle Tonerde ungelöst zurückbleiben. Doch kann man auch so verfahren, daſs man das Gemenge der Hydroxyde in Alkalilauge löst, die Lsg. so lange mit Kohlensäure behandelt, bis alle Beryllerde gelöst, Eisen und alle Tonerde aber niedergeschlagen sind.

Kl. 12k. Nr. 175480 vom 2/9. 1904. [28/9. 1906].

Gunnar Elias Cassel, Stockholm, *Verfahren zur Überführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daſs das gelöste *Nitrit*, bezw. *Nitrat* elektrolytisch zu *Ammoniak* reduziert wird. Zu dem Ende wird das durch elektrische Entladungen erhaltene Gasgemisch in Alkali eingeführt, worauf die erhaltene Lsg. von Alkalinitrat und Alkalinitrit in einem elektrolytischen App. mit unl.,

durch kein Diaphragma getrennten Elektroden elektrolytisch zers. wird. Bei dieser Elektrolyse werden die Salze zu Ammoniak reduziert, welches in Gasform entweicht u. in zweckmäfsiger Weise aufgefangen wird, während das wiedergewonnene kaustische Alkali wieder benutzt werden kann. Der bei der Elektrolyse frei gemachte *Sauerstoff* kann zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der Luft benutzt werden, aus welcher die Stickstoffsauerstoffverbb. durch elektrische Entladungen hergestellt werden. Bei dieser Elektrolyse wird die Ausbeute verhältnismäfsig klein; diese kann jedoch dadurch bedeutend erhöht werden, dafs zu der Lsg. eine kleine Menge, z. B. 0,5 % der Lsg. von einem l. Bleisalz (z. B. Bleinitrat) zugesetzt wird. Enthält die durch Einführung des Gasgemisches in kaustisches Alkali gebildete Lsg. nur eine geringe Menge von Nitrit, so ist es für die Ausbeute vorteilhaft, die Lsg. mit Alkali- oder einem anderen l. Nitrit zu versetzen. Diese Zusätze können jedoch entbehrt werden, wenn die Kathodenfläche hinreichend grofs, d. h. wenn die Stromdichte bei der Kathode klein, höchstens 1 Amp. pro qcm, gewählt wird. Die Wrkg. des oben erwähnten Zusatzes von Nitrit kann in folgender Weise erklärt werden. Bei der Elektrolyse eines Nitrats wird dieses durch den freigemachten Wasserstoff zuerst zu Nitrit reduziert. Erst wenn eine gewisse Menge von Nitrit vorhanden ist, wird es in nennenswerter Menge zu Ammoniak weiter reduziert. Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit geschieht aber nur allmählich und mit sehr geringer Ausbeute, weshalb es natürlich vorteilhaft ist, schon von Anfang an in der Lsg. fertiggebildetes Nitrit zu haben. Da für die Reduktion zu Nitrit 2 Teile Wasserstoff erforderlich sind, während die vollständige Reduktion zum Ammoniak 8 Teile Wasserstoff erfordert, so ist es einleuchtend, dafs die vom Anfange zugesetzte Nitritmenge während der vollständigen Reduktion regeneriert wird.

Kl. 12o. Nr. 174984 vom 18/4. 1905. [7/9. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe.* Das Verf. besteht darin, dafs man in der Seitenkette dihalogenisiertes β-Methylanthrachinon oder dessen Derivate mit konz. Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure behandelt. Aus *ω-Dichlor-β-methylanthrachinon* (F. 200°, hergestellt durch Einw. von Chlor auf *β-Methylanthrachinon*) wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure 66° Bé. auf 130° *β-Anthrachinonaldehyd*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot CHO$, erhalten; seine Lsg. in kalter Schwefelsäure von 66° Bé. ist gelb, auf Zusatz von Borsäure u. beim Erhitzen unverändert; die Lsg. in Anilin rotgelb; es ist in h. A. u. in h. Eg. ll., in Natronlauge unl.; bei der Oxydation entsteht *Anthrachinon-2-carbonsäure.* Der *1-Chlor-2-anthrachinonaldehyd*, ferner *1-Brom-2-anthrachinonaldehyd* u. *1-Oxy-4-brom-2-anthrachinonaldehyd* haben ähnliche Eigenschaften wie der nicht substituierte Aldehyd; die Lsg. des Oxybromanthrachinonaldehyds in Natronlauge ist violettrot. Die Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 12p. Nr. 174178 vom 29/10. 1904. [13/9. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Im Patent 162280 (C. **1905**. II. 925) ist angegeben, dafs Cyandiäthylacetylharnstoff durch Erhitzen mit konz. Säuren in Diäthylmalonursäureamid übergeht. Aus dem Patent 165225 (C. **1905**. II. 1756) geht dann weiter hervor, dafs bei dieser Rk. auch Diäthylbarbitursäure entsteht. Es wurde nun gefunden, dafs diese Entstehung von Diäthylbarbitursäure nicht auf einem teilweisen Übergang des Cyandiäthylacetylharnstoffs in Iminodiäthylbarbitursäure u. nachfolgender Abspaltung der Iminogruppe beruht, sondern dafs das zunächst entstehende *Diäthylmalonursäureamid* bei weiterer Einw. von konz. SS. in *Diäthylbarbitursäure* übergeht. Man kann also

zur Darst. dieser Verb. auch von fertigem Diäthylmalonursäureamid ausgehen, und zwar können dabei ebensogut Mineralsäuren (Schwefelsäure) als auch organische konz. SS., z. B. Benzolsulfosäuren und Naphtalintrisulfosäuren, Anwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 174380 vom 8/2. 1905. [14/9. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshaften a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Narceïn- und Homonarceïnderivaten.* Nach GREMY (Revue de Therapeutique **1905**. Nr. 1. S. 1) entsteht beim Behandeln von Narceïnalkali mit Natriumäthylsulfat der Äthylester des Narceïns, der nach FREUND (LIEBIGs Ann. **277**. 50; C. **93**. II. 928) durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf Narceïnchlorhydrat erhalten wird.

Es wurde nun gefunden, daſs *Narceïn-* u. *Homonarceïnalkalien* oder -erdalkalien oder Narceïn oder Homonarceïn in alkalischer oder erdalkalischer Lsg. bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Diäthylsulfat nicht die entsprechenden Narceïn- oder Homonarceïnmethyl- und -äthylester bilden, sondern daſs neue Narceïn- und Homonarceïnderivate entstehen, welche noch die freie Carboxylgruppe des Narceïns oder Homonarceïns enthalten und sich daher nach den üblichen Esterifizierungsmethoden, z. B. durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure, in die entsprechenden Ester u. nach den für die Salzdarstellung üblichen Methoden in Salze überführen lassen. So erhält man aus *Narceïn*, Natronlauge und Dimethylsulfat ein *Narceïnderivat*, dessen Chlorhydrat bei 242° schm., und das sich mit Äthylalkohol und Salzsäure in einen Ester überführen läſst. Das Chlorhydrat des nach bekannter Methode isolierten Esters schm. bei 214—216°; das aus diesem dargestellte Platinsalz schm. bei 220°. Das salzsaure Salz des Esters ist ll. in W. und A., unl. in Ä. Das bei Anwendung von Diäthylsulfat gewonnene *Narceïnderivat* gibt ein Chlorhydrat, F. 231°, und ein Äthylesterchlorhydrat, F. 219°. Das Chlorhydrat des mit Dimethylsulfat gewonnenen *Homonarceïnderivats* schm. rein bei 231—232°, dessen Platinsalz, aus verd. A. umkristallisiert, bei 181—182°. Das Chlorhydrat des *Methylhomonarceïnäthylesters*, das in büschelförmig gruppierten Prismen kristallisiert, schm. bei 212 bis 214°; es ist sll. in W., in absolutem A. in der Kälte wl., in der Wärme ll. und durch Ä. wieder abscheidbar. Aus *Homonarceïn* und Diäthylsulfat entsteht ein Derivat, dessen Chlorhydrat bei 211° schm.; das *Äthylhomonarceïnesterchlorhydrat* ist ll. in W. und verd. A., in Ä. wl. Die Alkalisalze der erwähnten Alkylderivate kristallisieren bei Zusatz von Ä. zur alkoh. Lsg.; sie sind ll. in W. und A., unl. in Ä.

Kl. 12p. Nr. 174941 vom 20/10. 1905. [20/9. 1906].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus o-Nitrobenzaldehyd.* Es wurde gefunden, daſs man unmittelbar zum einfachen, nicht hydrierten *Chinazolin* gelangen kann, wenn man das mittels gasförmiger Salzsäure gewonnene Kondensationsprod. von o-Nitrobenzaldehyd mit Formamid der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure unterwirft. Das aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *Formamid* durch Einw. von gasförmiger Salzsäure in glatter Weise entstehende Kondensationsprod. $C_9H_9N_3O_4$ ist *o-Nitrobenzylidendiformamid*, $(NO_2)C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot H)_2$, es kristallisiert aus h. W. in schmalen, sternförmig gruppierten Prismen, F. 177—178°; swl. in k. W., l. in 15 Tln. h. W., in A. wl., in Ä. unl. Bei der Überführung in Chinazolin durch Zinkstaub und verd. Essigsäure sorgt man durch Kühlung dafür, daſs die Temperatur nicht über 35° steigt. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(NH \cdot CO \cdot H)_2\\NO_2\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH:N\\N:CH\end{matrix} + 3H_2O + H \cdot CO \cdot NH_2.$$

Schluſs der Redaktion: den 8. Oktober 1906.