# Chemisches Central-Blatt.

**1906 Band II.** **Nr. 18.** **31. Oktober.**

## Apparate.

**Max Stein**, *Eine neue automatische Pipette.* Die Pipette, deren Handhabung aus Fig. 59 ersichtlich ist, gewährleistet grofse Genauigkeit und eignet sich wegen des Fehlens von Glashähnen besonders für den Gebrauch mit Alkalien. Ö.M.S. 94568. — Zu beziehen von W. J. Rohrbecks Nachf., Wien, u. H. Göckel, Berlin. (Chem.-Ztg. **30**. 967. 3/10.; Österr. Chem.-Ztg. [2] **9**. 276. 15/10. Wien.) Bloch.

**Hugo Haehn**, *Vakuumdestillierapparat für feste Stoffe.* Der App. (vgl. Fig. 60) gestattet, höherschmelzende Stoffe unter Wechseln der Vorlage im Vakuum zu destillieren. Das nur ca. 1 cm lange, ziemlich weite Absteigerohr des Destillierkolbens ist mittels Gummischlauches mit einem als „Wärmer" dienenden Kühler verbunden, der, von heifsem Paraffinöl durchströmt, das Erstarren des Destillats verhindert und in einen Brühlschen App. als Vorlage führt. Das Paraffinöl wird

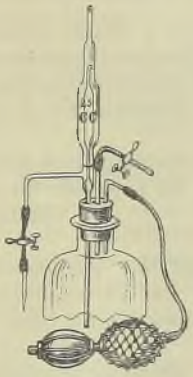


Fig. 59.

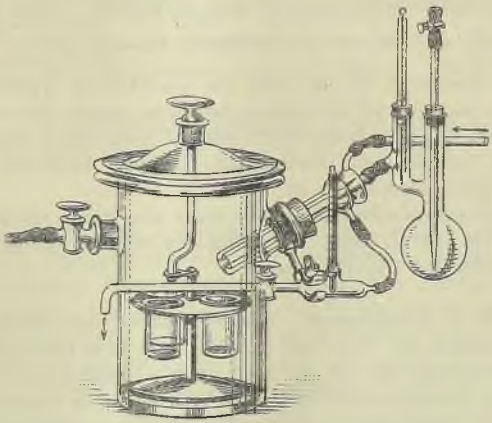


Fig. 60.

in einem Metallgefäfs erwärmt und durch den Kühler gehebert. Sobald das im T-Rohr befindliche Thermometer den F. der zu destillierenden Substanz anzeigt, kann mit der Dest. begonnen werden, wobei im Anfang etwas überhitzt werden mufs. Beispiele: Es destillierten von Diphenyl (F. 71°, Kp. 254°) 24 Tropfen in der Minute; $Kp_{14}$. 127—128° (korr.); von Resorcin (F. 118°, Kp. 274°) 20 Tropfen; $Kp_9$. 154° (korr.); von Zimtsäure (F. 133°, Kp. 300°) 36 Tropfen; $Kp_9$. 167 mm (korr.). Auch zu Sublimationen höherschmelzender Stoffe läfst sich der App., der von F. Hugershoff in Leipzig zu beziehen ist (DRGM.), gut verwenden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1669—70. 5/10. [27/7.] Königsberg i. Pr. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) Hahn.

**Karl Lichtenecker**, *Eine neue Form des Projektionsthermometers*, die unter anderen den Vorzug hat, dafs der Nullpunkt beträchtlich über dem Quecksilbergefäfs liegt, wird nach einer vom Vf. entworfenen Skizze von SCHMIDT & SCHÜBEL, Frauenwald in Thür., hergestellt. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 292—93. Sept. Prag. Physik. Inst. d. deutschen techn. Hochschule. Prof. Dr. J. TUMA.) LEIMBACH.

**J. Herweg**, *Eine billige Hochspannungsbatterie für elektrostatische Messungen.* Die von F. KRÜGER (Physikalische Ztschr. **7**. 182; C. **1906**. I. 1133) beschriebene Cd-Batterie ist für viele Zwecke zu teuer. Vf. baut in einen Paraffinklotz von der Gröfse $16 \times 27 \times 2$ cm über 300 Elemente von dem Typus $Zn—H_2O—Cu$ ein. Die Platte wird mit Paraffin übergossen, so dafs nur die beiden Enddrähte herausragen. Nach einigen Tagen erhält man eine konstante Spannung. Der Temperaturkoeffizient ist kleiner als 0,5 Volt pro Grad. Von einem Kurzschlufs von ca. 20 Minuten erholt sich die Batterie in 1 Stunde. Der Preis ist gering. (Physikalische Ztschr. 663—65. 1/10. [20/8.] Greifswald. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Abel**, *Über einen besonders einfachen Fall von Stufenreaktionen.* Es werden für den allgemeinen Fall einer vollständig verlaufenden Rk. von der Bruttoform: $A_{r_1 r_2 \ldots r_n} + nB \longrightarrow A + B_{r_1} + B_{r_2} + \ldots B_{r_n}$, deren Verlauf durch die Zunahme von $\Sigma B_r$ verfolgt wird, also z. B. die *Verseifung von n-wertigen Estern*, die Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt. Unter der Annahme direkt-totalen Ablaufs der Rk. ist die Konstante $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - z/n}$. Der gleiche Ausdruck wird aber auch für den Fall der partiellen Verseifung über $n$ Stufen erhalten, wenn man die oft diskutierte Annahme macht, dafs sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Stufen wie die Zahl der in den betreffenden Zwischenkörpern noch vorhandenen unverseiften Gruppen verhalten. Eine Konstanz von $K$ läfst also zwei Deutungen zu.

Diese Mehrdeutigkeit tritt nicht ein, wenn, wie bei der Verseifung durch Alkali, die Rk. durch Best. der Abnahme von $B$ verfolgt wird. (Z. f. physik. Ch. **56**. 558—64. 7/9. [April.] Wien.) BRILL.

**G. G. Longinescu**, *Wasserlöslichkeit der Substanzen und ihre physikalischen Konstanten* (cf. WALDEN, S. 483). Ob der Lösungsvorgang eine chemische oder physikalische Rk. ist, ist noch nicht entschieden. Polymerisierte Körper sind die besten Lösungsmittel und lösen sich auch am besten.

Das Verhältnis absoluter Kp.: Molekulargewicht ($T : M$) gibt einen ungefähren Anhalt für die Gröfse der intramolekularen Anziehung; es sinkt von W. (20,4) bis zum Tetrachlorkohlenstoff (1,1). Bleibt das Verhältnis gröfser als 5, so ist der Körper in W. ll. Sinkt es unter 3,5, so ist der Körper in W. unl. Ähnliches gilt für feste organische Körper, wenn man das Verhältnis absol. F.: Molekulargewicht berechnet. Für anorganische Stoffe gilt die Beziehung nicht, weil diese zu stark assoziiert sind. Bei den organischen Fll. sind die mit dem kleinsten Molekularvolumen die löslichsten. Ist $\frac{M}{D} > 100$, so ist der Körper unl. Besteht das Molekül aus $n$-Atomen, so wächst $M : D\sqrt{n}$ ebenfalls mit abnehmender Löslichkeit. Durch Multiplikation von $T : M$ (Molekularattraktion) und $M : D\sqrt{n}$ (Molekularatomvolumen) erhält man eine wichtige Zahlengröfse, die den Polymerisationsgrad zu

berechnen gestattet. Ist $T:D\sqrt{n} \leqq 100$, so sind die Substanzen unl. (Grofses Molekulargewicht, kleine $D$.) Einige Ausnahmen kommen vor; namentlich ist $T:M$ bei einigen festen Stoffen, die sich in hohen Temperaturen leicht zersetzen, für ihre grofse Löslichkeit zu klein. Da aber die aufgeführten, rein physikalischen Daten den Grad der Löslichkeit im ganzen gut widerspiegeln, hielt der Vf. es für sehr wahrscheinlich, dafs der Lösungsvorgang in erster Linie ein rein physikalisches Phänomen ist. (Sep. 14 S. Bukarest. 4/10.) W. A. Roth-Greifswald.

**C. Schall**, *Über die Zähigkeit von unterkühlten Lösungen.* Vf. ergänzt frühere Unterss. über die Zähigkeit unterkühlter Lsgg. in *Thymol* (Physikalische Ztschr. **3.** 62). Besondere Sorgfalt wurde auf eine gute Reinigung der benutzten Präparate angewendet, weil von dieser die Beständigkeit der unterkühlten Lösungen abhängt. Nach einer Formel von Jäger (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **103.** Abt. IIa. 245) ist, wenn die innere Reibung $\eta$ des Lösungsmittels als Funktion der Temperatur $\vartheta$ in der Form $\eta = f(\vartheta)$ gegeben ist, die innere Reibung einer Lösung $\eta = f(\vartheta + \Delta)$; $\Delta$ bedeutet hier die Gefrierpunktserniedrigung der betreffenden Lsg. Die Prüfung dieser Formel im Lösungsmittel Thymol wurde derart vorgenommen, dafs für verschiedene Temperaturen — das Intervall schwankte je nach der Natur des gel. Stoffes zwischen 15 und 50° — $\Delta$ ermittelt und mit der nach der Van't Hoffschen Gleichung berechneten Gefrierdepression verglichen wurde. Für Halogenide und Kohlenwasserstoffe ist die Konstanz und die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten $\Delta$-Werten befriedigend, bei den Estern nimmt dagegen $\Delta$ mit steigendem $\vartheta$ ab. Negative $\Delta$-Werte ergaben sich bei Pyridin und Piperidin. Ganz allgemein zeigen SS., Basen, Aldehyde und Alkohole, also chemisch wirksame Stoffe, die gröfsten Abweichungen. Am besten stimmt die Theorie für Lsgg. von Cyklohexan und Chloroform in Thymol. (Physikalische Ztschr. **7.** 645—48. 15/9. [5/8.] Phys.-chem. Inst. Leipzig.) Sackur.

**H. Borns**, *Elektrochemie.* Bericht über wissenschaftliche Forschungen u. technische Neuheiten im Jahre 1905. (Die Chem. Ind. **29.** 414—35. Aug. 462—73. Sept. 499—510. 1/10. London.) Bloch.

**Erich Müller** u. **Fritz Spitzer**, *Über anodische Oxydbildung und Passivität.* Im ersten Teil ihrer Abhandlung berichten die Vff. über Oxydanoden, im zweiten über die Klassifikation der anodischen Oxydbildung und zuletzt über Schlüsse aus dem Verhalten gewisser Oxydanoden auf die Ursachen der Passivität der Metalle (vgl. Z. f. Elektrochemie **11.** 917; C. **1906** I. 214). I. Bei Elektrolyse stark alkal. Cu-haltiger $NH_3$-Lsgg. überzieht sich eine Pt- oder Fe-Anode mit einem schwarzen Überzug eines wasserhaltigen, wenig Superoxyd einschliefsenden Oxyds des zweiwertigen Cu. Dieses entsteht dadurch, dafs an der Anode durch Verbrauch von $NH_3$ das Gleichgewicht derart verschoben wird, dafs komplexe $Cu(NH_3)_x^{\cdot\cdot}$ nicht mehr bestehen können und durch die starke $OH'$-Konzentration als Hydroxyd abgeschieden wird. Dafs nicht das blaue bekannte Hydroxyd entsteht, ist auf einen wahrscheinlich durch Endosmose veranlafsten Austrocknungsprozefs zurückzuführen. Dieser ist in anderen Fällen und z. B. bei $Mg(OH)_2$ von Babarovsky beobachtet worden. Gleichzeitig mit der bei Cu besonders stark auftretenden Endosmose scheint eine Anpressung statt zu haben. Der Cu-Nd. wird allmählich blättrig u. tritt auch in alkal. $Cu^{\cdot\cdot}$-Tartrat-Lsgg. und $Cu^{I}$-Thiosulfatlsgg. und nach Spitzer in alkal. K-$Cu^{I}$-Cyanidlsgg. auf.

Silberoxydbildung wurde in alkal. Cyanid- u. Thiosulfatlsgg. beobachtet. Ni-Oxyd erhielten die Vff. als Ndd. in Lsgg., die 2 molar an NaOH, 0,2 (0,1) molar

am Kaliumtartrat, 0,03 (0,05) molar an $Ni_2SO_4$ ($CoSO_4$) waren. NiO fällt auch aus Lsgg. von alkal. Ni-Cyankalium. Bei Elektrolyse des Kobalticyankaliums erhält man mit ausreichendem Alkali einen sehr dünnen Anodenbeschlag. Lsgg. des Kaliumkobaltioxalats geben bei mäfsigem Alkalizusatz ebenfalls Anodenbeschläge. Aus alkal. Kaliumkobaltitartratlsgg. setzen sich ebenfalls Beschläge auf der Anode ab. Alkal. Ferritartrat- u. Aluminat-Lsgg. lieferten ebenfalls Beschläge.

II. Anodische Oxydabscheidung tritt ein, wenn nahe der Anode die dem Oxyd entsprechenden Metallionen in so hoher Konzentration auftreten, dafs für das Hydroxyd das Löslichkeitsprod. überschritten ist. Begleitende Vorgänge sind Endosmose und Anpressen. In analoger Weise können basische Salze entstehen. Die anodische Oxyd-B. kann folgendermafsen eingeteilt werden:

A. Oxydbildung mit Wertigkeitsänderung des Metalles. a) Ionen entstehen durch Aufladung des Anodenmetalls. Dazu gehören Anoden der Metalle Cu, Cd, Ag, Co, Fe, Pd, Ni, Pb, Bi, Sn in alkal. Lsgg. b) Ionen entstehen durch Aufladung geringer wertiger. Das Metall ist also im Gegensatz zu a) in Lsg., die Anode unangreifbar. Beispiele sind Superoxyde des Pb, Mn aus den Lsgg. der Sulfate, Nitrate, Acetate.

B. Oxydbildung ohne Wertigkeitsänderung des Metalls. a) Die einfachen Ionen entstehen aus den Komplexen durch Oxydation des Komplexbildners. Hierher gehören die in I. erwähnten Fälle. b) Die einfachen Ionen entstehen aus ihren komplexen Sauerstoffanionen durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration an der Anode. Das Metall ist in diesem Falle befähigt, ein amphoteres Hyderoxyd zu bilden, das im einfachsten Falle nach $M^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons MOH \rightleftharpoons MO' + H^{\cdot}$ dissociiert. Beispiele sind Aluminatlsgg., alkal. PbO-Lsgg. Die theoretische Diskussion der einzelnen möglichen Fälle, insbesondere der Bildungsmöglichkeiten entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe, so dafs deswegen auf das Original verwiesen werden mufs.

III. Über die Passivität von Kobalt, Nickel und Eisen bei anodischer Polarisation in alkal. Lsgg. wurden Verss. angestellt, die es wahrscheinlich machen, dafs die Passivitätserscheinungen mit einer Oxydbildung im engsten Zusammenhang stehen. Es war der Einwand denkbar, dafs die Oxydbildung nur ein nebensächlicher Vorgang sei, und eine andere Veränderung des Grundmetalls die Passivität bedinge. Die Vff. verwandten daher Pt, das sie mit Oxyd überzogen. Es galt nachzuweisen, dafs die Überspannung des Pt durch Überziehen mit den Oxyden der drei Metalle herabgedrückt wird. Die Messungen erbrachten diesen Nachweis, und insbesondere zeigte eine Pt-Anode, in einer Eisenlösung polarisiert, ein dem Eisen analoges Verhalten bei anodischer Polarisation in NaOH-Lsg., gleichgültig, ob eine Veränderung der Pt-Fläche sichtbar war oder nicht. Auch Eisen selbst zeigte zu Beginn keinerlei sichtbare Veränderung, während nach längerer Zeit deutlich Oxyd beobachtet werden konnte. Jedenfalls kann aus der Nichtsichtbarkeit nicht auf Nichtvorhandensein von Oxyd geschlossen werden. Pt liefs sich durch Überziehen mit den Oxyden des Co, Ni, Fe so verändern, dafs es bei anodischer Polarisation in NaOH ein analoges Verhalten wie die Metalle Co, Ni, Fe, zeigte. Hierdurch ist eine Stütze für die Anschauung, dafs die Passivität der drei Metalle (für den Fall ihrer anodischen Polarisation) auf einer Oxydschicht beruht, beigebracht. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 321—54. 21/9. [15/7.] Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

**P. E. Shaw**, *Die disruptive Entladung durch dünne Flüssigkeitsschichten zwischen Iridium-Platinelektroden.* I. Fll. isolieren im allgemeinen besser als Luft; eine quantitative Unters. sollte die Widerstandsfähigkeit der technisch wichtigen isolierenden Fll. gegen die disruptive Funkenentladung feststellen. Die Potentialdifferenz zwischen der parallelen Elektrode wurde von 25—400 Volt, die Dicke der Flüssig-

keitsschicht von 0,1—10 Mikron variiert. Die verschiedenen Stoffe weichen in ihrer Widerstandsfähigkeit nicht sehr voneinander ab; diese liegt zwischen 70 und 110 Volt pro Mikron. Sie ist gröfser als die der Luft für Spannungsdifferenzen oberhalb 300 Volt, unterhalb dieses Potentials dagegen kleiner. Die Unters. einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen gibt kein Anzeichen eines Zusammenhanges zwischen Konstitution und Widerstandskraft. Die gefundenen Differenzen können auch durch sehr geringe, schwer auszuschliefsende Verunreinigungen erklärt werden. Im allgemeinen scheinen einfache Stoffe widerstandsfähiger zu sein als komplizierte. Ein Sättigungsstrom wie bei Gasen scheint nicht zu existieren, nur bei einigen Ölen und Paraffin sind bei 60 Volt Andeutungen zu beobachten. Zwischen der DE. und der Widerstandsfähigkeit konnte kein Zusammenhang beobachtet werden. (Philos. Mag. [6] **12**. 317—29. Okt.) SACKUR.

**James Walker**, *Bemerkung zur Theorie der amphoteren Elektrolyte.* Vf. polemisiert gegen LUNDÉN, (Z. f. physik. Ch. **54**. 532; C. **1906**. I. 1014), der gegen die Rechnungen des Vf. (Z. f. physik. Ch. **51**. 706; C. **1905**. I. 1686) eingewendet hatte, dafs man streng mit vier Dissociationskonstanten rechnen sollte. Vf. hat aber durch die von ihm aufgestellten 6 Gleichungen das Problem theoretisch gelöst, und was für die praktische Lösung noch fehlt ist die Kenntnis des Verhältnisses der beiden Arten des nichtdissociierten Anteils und nicht die neuer Dissociationskonstanten. In welcher Weise das elektrische Leitvermögen durch die Gröfsen $k_a$ und $k_b$ bestimmt ist, hat Vf. ohne die verwickelten Rechnungen LUNDÉNs schon früher gezeigt. (Z. f. physik. Ch. **56**. 575—76. 7/9. Dundee. Univ.-Coll.) BRILL.

**Emil Baur**, *Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissociation und Dielektrizitätskonstante.* (Cf. Z. f. Elektroch. **11**. 936; C. **1906**. I. 208.) Vf. hat in einer früheren Abhandlung wahrscheinlich gemacht, dafs sich die Ionen eines binären Elektrolyten bei seiner Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln verhalten wie die dritten Potenzen der bezüglichen Dielektrizitätskonstanten. Die neuerdings erschienenen Arbeiten von WALDEN (Z. f. physik. Ch. **54**. 129; **55**. 683; C. **1906**. I. 536; II. 483) liefern eine bemerkenswerte Bestätigung dieses Satzes; denn WALDEN findet, dafs bei gleichen Dissociationsgraden seines Normalelektrolyten die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Lösungsmittel sich verhalten wie die Kubikwurzeln aus den Verdünnungen, ferner dafs seine gesättigten Lsgg. in verschiedenen Lösungsmitteln alle im Mittel zu etwa 48 % dissociiert sind. Da gesättigte Lsgg. untereinander im Verteilungsgleichgewicht stehen, so folgt die obige Relation für gesättigte Lsgg. Daraus scheint zu folgen, dafs es für die Ionen keine spezifischen Teilungskoeffizienten gibt, sondern dafs die besondere chemische Natur jedes einzelnen durch die ungeheure elektrische Ladung verdeckt wird. Dann müssen sich auch die elektrolytischen Lösungsdrucke eines Metalls in zwei Lösungsmitteln verhalten wie die dritten Potenzen der bezüglichen Dielektrizitätskonstanten, und die Lösungsdrucke aller Metalle müssen beim Übergange von einem Lösungsmittel zu einem anderen in demselben Verhältnisse sich ändern. Diese Vermutung ist schon von SACKUR (Z. f. Elektroch. **11**. 386) gelegentlich geäufsert worden. (Z. f. Elektroch. **12**. 725—26. 28/9. [25/8.].) SACKUR.

**R. D. Kleeman**, *Über die Wiedervereinigung der durch α-, β-, γ- und X-Strahlen erzeugten Ionen.* BRAGG und KLEEMAN hatten gezeigt (Philos. Mag. [6] **11**. 466; C. **1906**. I. 1523), dafs der Strom in einem durch α-Strahlen ionisierten Gase noch nicht gesättigt ist, selbst wenn der Berechnung nach die Anzahl der durch Wiedervereinigung verschwindenden Ionen sehr klein ist. Daraus war gefolgert worden, dafs die durch α-Strahlen erzeugte Spaltung der Molekeln in Ionen keine voll-

ständige ist, aufser wenn sehr starke elektrische Felder angewendet werden, und dafs daher die anfängliche Wiedervereinigungsgeschwindigkeit der Ionen gröfser ist als im allgemeinen Falle. Die vorliegende Unters. sucht das Problem zu lösen, ob die anfängliche Wiedervereinigungsgeschwindigkeit der Ionen von der Natur der ionisierenden Strahlung abhängig ist. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann im Ref. nicht eingegangen werden. Es ergab sich, dafs für $\beta$-, $\gamma$- und X-Strahlen ein solcher Einflufs nicht vorhanden ist, sondern dafs diese eine vollständige Trennung der negativen Ionen von den Stammmolekeln erzeugen. Damit steht im Zusammenhang, dafs die von $\beta$-, $\gamma$- und X-Strahlen hervorgerufenen Sekundärstrahlen ein grofses Durchdringungsvermögen besitzen. Die Elektronen, die beim Auftreffen von $\beta$-, $\gamma$- und X-Strahlen auf Molekeln fortgeschleudert werden, scheinen alle dieselbe Geschwindigkeit zu besitzen, während die $\alpha$-Strahlen nur Elektronen von geringerer Geschwindigkeit erzeugen. Diese Eigenschaften der $\beta$-Strahlen wird auch durch eine dicke Aluminiumplatte nicht beeinträchtigt. Fallen $\alpha$- und $\gamma$-Strahlen gleichzeitig auf ein Gas, so entspricht die anfängliche Wiedervereinigungsgeschwindigkeit den beiden einzelnen Effekten. Je geringer die Geschwindigkeit der ionisierenden $\alpha$-Partikeln ist, um so schneller geht auch die anfängliche Wiedervereinigung der Ionen vor sich; daher geht die Geschwindigkeit der erzeugten Elektronen mit der Geschwindigkeit des ionisierenden Agens parallel. (Philos. Mag. [6] **12**. 273—97. Okt. [30/6.] CAVENDISH-Lab. Cambridge.) SACKUR.

**J. M. Eder**, *Die Photochemie.* Populäre Darstellung photochemischer Prozesse. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **9**. 232—33. 1/9. [2/4.*] Wien.) BLOCH.

**Walter Noel Hartley**, *Die Anwendung der Photographie zur Lösung chemischer Probleme.* Die Anwendung der Spektrographie in der Chemie erstreckt sich auf zwei Hauptgebiete, das der Analyse und das der Aufklärung von Molekularstrukturen. In erster Hinsicht ist die Unters. der Atmosphäre u. die Entdeckung der Edelgase durch RAYLEIGH und RAMSAY zu nennen. Ferner können Metalllegierungen, besonders zweckmäfsig antike Stücke, durch Aufnahme ihres Funkenspektrums analysiert werden, ebenso Mineralien in der Knallgasflamme. Von technischem Interesse ist z. B. die Spektralanalyse der Flammen, die aus der Bessemerbirne herausschlagen. Die Unters. von atmosphärischem Rauch gestattet meteorologische Rückschlüsse. Zur Analyse und Identifizierung von seltenen Elementen, besonders Erden, ist die Spektralanalyse unentbehrlich. (Chem. News **94**. 161—64. 5/10. [28/9.*] Vortr. VI. internationaler Kongrefs für angewandte Chemie in Rom.) SACKUR.

**Edward L. Nichols**, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz.* Der Vf. gibt zunächst eine eingehende Darst. all der Tatsachen, die man unter dem Namen Lumineszenz, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz zusammenfafst, also der Strahlungen, deren Ursachen nicht lediglich in der Temperaturerhöhung zu suchen sind. Ihnen kommt in jedem Falle ein spezifisches Spektrum zu, dessen Unters. jeder quantitativen Theorie zu Grunde gelegt werden mufs. Vergleicht man z. B. das Lumineszenzspektrum von Fluoresceïn mit dem einer weifsglühenden Kohle bei 1600°, so ist beiden gemeinsam ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Die Strahlung des Fluoresceïns erstreckt sich jedoch nur über ein kleines Gebiet der Wellenlänge, um das Maximum von 0,52 $\mu$ herum, während das Kohlespektrum bis etwa 4 $\mu$ reicht. Vergröfsert man jedoch den Mafsstab des Lumineszenzspektrums, so erhält man eine Kurve von ganz derselben Form wie bei dem Licht der weifsglühenden Kohle. Stets herrscht eine enge Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum eines fluoreszierenden Stoffes und seinem Lumineszenzspektrum.

Unter Phosphoreszenz im engeren Sinne versteht man das Leuchten, das nach

Aufhören des erregenden Lichtes andauert. Es nimmt mit der Zeit ab; dafs hierbei häufig ein Farbwechsel eintritt, hat zum Teil physiologische Gründe, da die Lichtempfindlichkeit der Netzhaut für die verschiedenen Farbintensitäten nicht die gleiche ist. E. BECQUEREL hatte zuerst das Gesetz aufgestellt, dafs die Intensität des Phosphoreszenzlichtes nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit abnimmt, doch haben spätere Verss. dies nicht exakt bestätigt. Zu einer besseren Darst. des zeitlichen Verlaufes gelangt man durch folgende neue Theorie. Das erregende Licht dissociiert die Molekeln des lumineszierenden Stoffes zu elektrisch geladenen Partikeln, u. deren Wiedervereinigung ruft die Lumineszenz hervor. Erfolgt diese nach demselben Gesetz wie bei den Gasionen, so mufs für die Abnahme der Intensität $J$ mit der Zeit $t$ die Gleichung $J = \frac{1}{(a + bt)^2}$ gelten. Diese Gleichung wurde zunächst für Sidotblende mit einem LUMMER-BRODHUNschen Photometer bestätigt und ebenso für eine ganze Anzahl anderer phosphoreszierender Stoffe. Zu beachten ist jedoch, dafs der normale Verlauf des Abklingens nur erfolgt, wenn das erregende Licht eine gewisse „Sättigungs"zeit eingewirkt hat. Fällt ultrarotes Licht auf einen phosphoreszierenden Stoff, so wird die zeitliche Abnahme seiner Intensität stark beschleunigt. Diese Wrkg. hört momentan mit dem Abstellen des ultraroten Lichtes wieder auf. Wahrscheinlich ist die Ursache der Phosphoreszenz in okkludierten Gasen zu suchen. (Journ. Franklin Inst. **162**. 219—38. Sept. [März.] Phys. Lab. CORNELL-Univ.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

H. v. **Wartenberg**, *Über die Dissociation von Wasserdampf. I.* Verss. nach der Durchströmungsmethode. — Wasserdampf, der mit gemessenen Mengen Knallgas vermischt werden konnte, wurde durch ein konstant geheiztes birnenförmiges Gefäfs geschickt und die durch eine gekühlte Kapillare austretenden Gase analysiert. Nach der NERNSTschen Theorie des kaltwarmen Rohrs läfst sich aus der Menge des austretenden Knallgases und aus der Strömungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht im Innern des Heizraumes berechnen. Zuerst wurden Silbergefäfse verwendet, die in Silberpulver elektrisch geglüht wurden; sie wurden aber durch den Wasserdampf angegriffen und wurden rasch bald brüchig, wahrscheinlich weil das glühende Ag Sauerstoff absorbiert. Quarzrohre erwiesen sich auch als unverwendbar, weil die Kieselsäure mit Wasserdampf sublimiert. Dagegen waren Porzellanröhren brauchbar, bestehend aus einer Kugel von 13 ccm Inhalt mit 2 langen engen Kapillaren. Die Kugel wurde elektrisch geheizt, die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt. Das Gleichgewicht wurde von 2 Seiten angestrebt, indem einmal reiner Wasserdampf, ein andermal mit bekannter Menge Knallgas vermischter Wasserdampf durchgeleitet wurde, aber der Gleichgewichtszustand wurde nicht erreicht. Eine ungefähre graphische Extrapolation ergibt für den Dissociationsgrad bei 1130° $x$ 0,007 %. Für die Best. der Dissociationsgleichgewichte haben diese Verss. nur den Wert von Vorverss. für eine II. Arbeit (cf. das folgende Ref.), aber sie erlauben nach dem Vorgang von NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Götting. **1904**. Heft 4; C. **1904**. II. 1368), die Reaktionsordnung zu bestimmen. Nach der Gleichung für eine trimolekulare Rk. berechnet sich die H-Konzentration zu 0,0078, und aus der guten Übereinstimmung mit dem obigen Wert ist zu schliefsen, dafs die Knallgasvereinigung bei ca. 1100° trimolekular verläuft.

Anhangsweise wird versucht, in gleicher Weise aus den Zahlen für die Dissociation der $CO_2$, die mit dem gleichen App. erhalten wurden (cf. das zweitfolgende

Ref.) die *Reaktionsordnung der Kohlensäuredissociation* zu berechnen. Die graphische Extrapolation ergibt für ca. 1200° x 0,1%, für die trimolekulare Rk. berechnet sich 0,13. Die Rk. verläuft also bei ca. 1200° wahrscheinlich trimolekular.

Für höhere Temperaturen wurde die Dissociation des Wasserdampfes nach der Methode von LÖWENSTEIN (Z. f. physik. Ch. **54**. 707; C. **1906**. I. 1134) bestimmt, die darauf beruht, den Partialdruck des Wasserstoffes im Heizraum mit Hilfe einer nur für H durchlässigen hocherhitzten Platinbirne direkt manometrisch zu messen. Um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, wird statt der Pt-eine Iridiumbirne benutzt, die evakuiert wird und in einer elektrisch geheizten Iridiumröhre liegt, durch die der Wasserdampf strömt. Der Druck in der Iridiumbirne wird dann mittels eines Quecksilbermanometers, die Temperatur mit einem Wannerpyrometer bestimmt. Das Iridiumgefäfs blieb bei 2000° dicht; die Verss. stimmen untereinander sehr gut überein. Die Mittelwerte für den Dissociationsgrad sind bei 1882 x 1,18%, bei 1984 x 1,77%. (Z. f. physik. Ch. **56**. 513—533. 7/9. Berlin, Phys. chem. Inst. der Univ.) BRILL.

**W. Nernst** und **H. v. Wartenberg**, *Die Dissociation von Wasserdampf. II.* (Kurzes Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. s. C. **1905**. II. 290.) Vff. beschreiben ihre endgültigen Verss., die nach der Durchleitungsmethode in Porzellanbirnen vorgenommen wurden, die in einem mit niedrig gespanntem Wechselstrom geheizten Platinrohrofen lagen. Der Wasserdampf wurde in einem Kölbchen entwickelt, das mit zwei Pt-Elektroden versehen war. Indem durch dieselben ein genau gemessener Strom geschickt wurde, konnten dem Wasserdampf bekannte Mengen Knallgas zugefügt werden. Nach dem Austritt aus der Porzellanbirne wurden die Gase in einem Eudiometer von 3 ccm Inhalt aufgefangen und kondensiert, das erlaubte, noch wenige Hundertstel ccm Knallgas zu messen. Für die Löslichkeit von $H_2$ und $O_2$ werden an den Resultaten entsprechende Korrekturen angebracht. Es wurde meist noch ein kleiner Überschufs an H gefunden, der vielleicht aus der Einw. des Wasserdampfes auf die Oxydulverbb. im Porzellan zu erklären ist. Auch für den Einflufs dieser kleinen H-Mengen auf das Dissociationsgleichgewicht wird eine kleine Korrektur angebracht.

Trägt man die bei derselben Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit gefundenen Werte von $x$ als Ordinaten, die Mengen $a$ elektrolytisch beigefügten H als Abszissen auf, so liegen die erhaltenen Punkte nahezu auf einer Geraden. Extrapoliert man diese Geraden auf dasjenige $a$, das gleich der gefundenen H-Menge ist, so ist das so erhaltene $x$ die wahre Gleichgewichtskonzentration. So wird $x$ bestimmt für 1124° zu 0,0078%, 1207° $x$ 0,0189% 1288° ca. 0,034%.

Die in dieser u. in der früheren Arbeit (cf. das vorhergehende Ref.) erhaltenen Werte für den Dissociationsgrad $x$ genügen alle sehr gut der thermodynamisch abgeleiteten Formel für die Abhängigkeit von $x$ von der Temperatur $T$:

$$\log \frac{2x^3}{(2+0{,}01x)(1-0{,}01x)^2} =$$
$$11{,}46 - \frac{250\,30}{T} + 2{,}38 \log \frac{T}{1000} - 1{,}38 \cdot 10^{-4}(T-1000) - 0{,}685 \cdot 10^7 (T^2 - 10^6).$$

Die *EMK. der Knallgaskette* ergibt sich danach für 17° zu 1,2322 Volt u. für 25° 1,225 Volt, also wesentlich höher als die direkten Messungen ergeben, bei denen wahrscheinlich die H-Elektrode gegen eine Platinoxyd- statt gegen eine wahre O-Elektrode gemessen wird. Dagegen stimmen diese Werte sehr gut mit der seither auf anderem Wege gefundenen Zahl von LEWIS (cf. Seite 3) überein (1,217 Volt bei 25°). Auf Grund des NERNSTschen Wärmetheorems (S. 397) berechnet sich diese EMK. aus den thermischen Daten für die Dissociation des Wasserdampfes bei 17°

zu 1,2318, gleichfalls in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert.

Aus den obigen Daten ergibt sich folgende Tabelle für den Dissociationsgrad des Wasserdampfes bei verschiedenen Drucken $P$ und absol. Temperaturen $T$:

| $T$ | $P = 10$ Atm. | $P = 1$ Atm. | $P = 0{,}1$ Atm | $P = 0{,}01$ Atm. |
|---|---|---|---|---|
| 1000° . . . . . | $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}00 \cdot 10^{-5}$ | $6.46 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ |
| 1500° . . . . . | $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}21 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}76 \cdot 10^{-2}$ | 0,103 |
| 2000° . . . . . | 0,273 | 0,588 | 1,26 | 2,70 |
| 2500° . . . . . | 1,98 | 3,98 | 8,16 | 16,6 |

(Z. f. physik. Ch. **56**. 534—47. 7/9. Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

**W. Nernst** und **H. v. Wartenberg**, *Über die Dissociation der Kohlensäure.* (Kurzes Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. s. C. **1905**. II. 314.) Nachzutragen ist: Für die thermodynamische Berechnung werden die Werte von HOLBORN und AUSTIN (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. Febr.: C. **1905**. I. 713) für die Molekularwärmen von $CO_2$, CO und $O_2$ zu Grunde gelegt. Die Übereinstimmung der für verschiedene Temperaturen aus dem Wert für 1000° berechneten u. der beobachteten Werte für den Dissociationsgrad $x$ ist eine sehr gute. Die folgende Tabelle gibt die für verschiedene Drucke $P$ und absol. Temperatur $T$ berechneten Werte von $x$ in %:

| $T$ | $P = 10$ Atm. | $P = 1$ Atm. | $P = 0{,}1$ Atm. | $P = 0{,}01$ Atm. |
|---|---|---|---|---|
| 1000° . . . . . | $7{,}31 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}58 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}40 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}31 \cdot 10^{-5}$ |
| 1500° . . . . . | $1{,}88 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}06 \cdot 10^{-2}$ | $8.72 \cdot 10^{-2}$ | 0,188 |
| 2000° . . . . . | 0,818 | 1,77 | 3,73 | 7,88 |
| 2500° . . . . . | 7,08 | 15,8 | 30,7 | 53 |

(Z. f. physik. Ch. **56**. 548—57. 7/9. Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

**Robert Marc**, *Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.* III. Mitteilung. (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. **48**. 393; C. **1906**. I. 1318.) Einfluſs von Beimengungen auf die Leitfähigkeit des Selens und die Einstellung des Gleichgewichts $Se_A \rightleftharpoons Se_B$. Vf. hatte früher festgestellt, daſs zwei kristallinische Formen des Se existieren, zwischen denen ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht besteht, das sich aber nur bei höheren Temperaturen mit meſsbarer Geschwindigkeit einstellt. Es war schon damals vom Vf. die Vermutung ausgesprochen worden, daſs Katalysatoren existierten, die die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigen würden. Besonders stark katalytisch hat sich das Ag erwiesen. Gleichzeitig wurde gefunden, daſs Form A praktisch keine Leitfähigkeit besitzt, und die in ihr früher beobachtete auf Ggw. von Selendioxyd zurückzuführen ist. Wenn das Se in einem langsamen Strom $N_2$ oder $CO_2$ (frei von $O_2$) umsublimiert wurde, so war der Widerstand einer Pastille mehr als $10^{10}$ Ohm bei 2 Volt Spannung. Auf Zusatz von 1% $SeO_2$ entstand gute Leitfähigkeit. Die Änderung der Leitfähigkeit des $SeO_2$ in Se mit der Temperatur wird durch die Formel $\lg \lambda = K + \xi \lg T$ ausgedrückt. In einer Tabelle des Originals sind die $\xi$- und K-Werte einer groſsen Reihe Pastillen zusammengestellt. Die Übereinstimmungen zwischen Rechnung und Messung erscheinen oberhalb 70° genügend groſs. Die Umwandlung von A in B geschah immer bei 210°. Die Leitfähigkeit eines möglichst $SeO_2$-freien Präparates war zuletzt noch etwa 10 mal kleiner

als die der früheren $SeO_2$-haltigen Proben. Nur der obere Teil der Kurven für die Form B wird durch $SeO_2$ merklich geändert. Erwärmt man gleich nach dem Abkühlen wieder, so fällt die Erwärmungskurve mit der Abkühlungskurve zusammen. Präparate mit Ag- (Selenid-) Zusatz zeigen ein Maximum der Leitfähigkeit bei ca. 120°, das, absolut genommen, bei 0,3% Ag gegen die reine Form sehr klein ist, mit wachsendem Zusatz aber stark erhöht wird. Pt war ebenfalls katalytisch wirksam, Cu wenig, Fe gar nicht.

Nachdem nun im Ag ein Mittel gefunden war, das Gleichgewicht A ⇌ B in wenigen Tagen bei Zimmertemperatur zu erreichen, wurde der Verlauf der Leitfähigkeitskurve ermittelt. Diese zeigte bei ca. 100° ein Maximum, die von oben erreichten Werte liegen stets höher.

Kritik der Resultate. Nach den experimentellen Ergebnissen mufs man drei Vorgänge bei der Veränderung der Leitfähigkeit des Se beobachten können, nämlich Veränderung der Leitfähigkeit durch Umwandlung, durch Phasenausgleich und durch Veränderung, bedingt durch den Temperaturkoeffizienten der vorliegenden Form. Hieraus läfst sich erklären, warum bei der Messung der Gleichgewichtskurve das Gleichgewicht sowohl bei abnehmender als auch bei zunehmender Temperatur scheinbar von oben erreicht wurde. (Vgl. hierzu das Original.)

Zur Frage der Lichtempfindlichkeit. BIDWELL hatte den Einflufs gewisser Metalle auf die Lichtempfindlichkeit unzweifelhaft nachgewiesen; Vf. hat gefunden, dafs die gleichen Metalle die Umwandlung $Se_B$ ⇌ $Se_A$ stark beschleunigen, und dafs nur in deren Ggw. eine dem Gleichgewicht nahestehende Form erreicht wird. Daraus kann man schliefsen, dafs am Lichte das Gleichgewicht $Se_A$ ⇌ $Se_B$ zu Gunsten des letzteren verschoben wird. Nahe dem Dunkelgleichgewicht wäre dann gröfsere Lichtempfindlichkeit und in den katalysatorhaltigen Pastillen geringere Trägheit und Ermüdung zu erwarten. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 446—64. 21/9. [28/7.] Jena. Min.-geol. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

**Gregory Paul Baxter**, *Revision des Atomgewichtes vom Brom.* Vf. stellt die bisherigen Beststs. zusammen und diskutiert die wichtigeren möglichen Fehler. Zur Nachprüfung werden die bekannten Methoden: Synthesen von AgBr aus einer gewogenen Menge Ag und Umwandlung des AgBr in AgCl durch Erhitzen in $Cl_2$, verwandt und dabei besonderes Gewicht auf die völlige Reinheit der Materialien und auf Vermeidung der bekannten möglichen Fehler gelegt.

Br läfst sich von Cl vollständig durch Dest. oder Fällung des Br aus einer Bromidlsg. befreien: Probe I wurde vollständig in $CaBr_2$-Lsg., dargestellt aus Br mit Hilfe von Kalk und $NH_3$, gel. und abdestilliert, dann unter W. durch reinen $H_2S$ (aus FeS und verd. $H_2SO_4$) in HBr verwandelt, nach Filtration mit geringen Mengen $KMnO_4$ zur Entfernung von J gekocht, endlich mit äquivalenter Menge kristallisiertem $KMnO_4$ erhitzt und abermals destilliert. Probe II wurde zuvor durch roten P und W. in HBr verwandelt, mit überschüssigem Br gekocht und destilliert, mit einer äquivalenten Menge $KMnO_4$ behandelt und abdestilliert und nochmals wie Probe I gereinigt; ein Viertel des Br diente dabei zur Darst. des $CaBr_2$. Für Probe III wurde Probe II abermals aus $CaBr_2$-Lsg. destilliert. Bei Probe IV wurde die Reduktion durch $H_2S$ und die Oxydation mit $KMnO_4$ viermal wiederholt, und der erhaltene HBr zur Entfernung des J jedesmal mit $Br_2$ gekocht. Bei Probe V wurde dieses Verfahren dreimal angewandt, ein Viertel des Prod. in $CaBr_2$ verwandelt und der Rest aus der Lsg. in diesem abdestilliert.

Ferner wurden 5 verschiedene Proben Ag angewandt, von denen einige bereits bei der Best. anderer At.-Geww. benutzt, bezw. für die die früheren Reinigungsverfahren angewandt wurden. In allen Fällen wurde das elektrolytisch abgeschiedene Ag in einem Schiffchen aus reinstem Kalk zur Entfernung der letzten Spuren

von $O_2$ in einem Porzellanrohr, durch welches elektrolytisch entwickelter $H_2$ strömte, geschmolzen, mit verd. $HNO_3$ gereinigt und bei 200° getrocknet.

Bei den Atomgewichtsbestst. wurden keine Anzeichen für irgendeine Verschiedenheit in den verwandten Materialien gefunden. Die Übereinstimmung aller Resultate untereinander, sowie mit dem Mittelwert aus den Synthesen von (STAS) 79,954 ist eine gute. Der wahrscheinlichste Wert für das At.-Gew. des Br scheint die Zahl 79,953 zu sein. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 389—402. 21/9. [18/5.]; Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1322—35. Okt. Cambridge, Mass. Lab. d. HARVARD College.) MEUSSER.

**O. F. Tower**, *Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft in Schwefelsäure.* Die Genauigkeit der LUNGEschen Methode für die Best. von Nitriten und Nitraten hängt grofsenteils von der Löslichkeit des NO in Schwefelsäure ab. Vf. untersucht dieselbe, indem er die BUNSENsche Methode benutzt, das NO hierfür nach dem Verf. von EMICH darstellt, die angewandte reine Schwefelsäure zuvor nochmals destilliert und zur Entfernung von Luft unter vermindertem Druck in einer Pipette kocht, welche so konstruiert war, dafs die S. nach dem Kochen eingeschmolzen werden und die Spitzen der Pipette unter Hg zur Überführung der S. in das Absorptionsrohr leicht abgebrochen werden konnte. Bei 98%ig. S. schwankten die Löslichkeitskoeffizienten von 0,0227—0,147, da Hg diese S. bei Ggw. von NO zu $SO_2$ reduziert und NO dann fortschreitend löslicher wird. Löslichkeit von NO bei 18° und 760 mm Druck in 90%iger S. 0,0193, 80%ig. 0,0117, 70%ig. 0,0113, 60%ig. 0,0118, 50%ig. 0,0120 im Mittel. Diese Werte sind so gering, dafs die Löslichkeit des NO gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Auch die Löslichkeit der Luft ist zu klein, um nachteilig zu wirken; Löslichkeit bei 18° und 760 mm in 98%ig. Säure 0,0173, in 90%ig. 0,0107, 80%ig. 0,0069, 70%ig. 0,0055, 60%ig. 0,0059, 50%ig. 0,0076, 70%ig. Schwefelsäure ist für die LUNGEsche Methode am besten geeignet. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 382—88. 21/9. [29/6.] Cleveland, Ohio.) MEUSSER.

**R. Abegg** und **Anna Hamburger**, *Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25°.* Nach einer Zusammenstellung der Literatur über die Polyjodide wird die von den Vff. zunächst benutzte Methode zur Feststellung der Existenzfähigkeit der *Polyjodide* des *Cäsiums*, *Rubidiums*, *Ammoniums*, *Kaliums*, *Natriums* und *Lithiums* dargelegt. Da bei leicht dissociablen festen Verbb. Tensionsmessungen besonders hierfür geeignet sind, und Bzl. praktisch nur $J_2$ und nichts von den Salzen auflöst, wurden die Jodide im OSTWALDschen Thermostaten bei 25° mit Bzl. oder mit im $J_2$ gesättigten Bzl. bis zum Eintritt des Gleichgewichts geschüttelt und titrimetrisch der J-Gehalt des Bzl. (die sogenannte „Jodtension"), sowie die Zus. der Bodenkörper bestimmt. Die Resultate sind im Original in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Es ergibt sich, dafs bei 25° Li und Na kein festes Polyjodid bildet, K nur $KJ_7$, $NH_4$ $NH_4J_3$, Rb $RbJ_3$, $RbJ_7$ und $RbJ_9$, Cs $CsJ_3$, $CsJ_9$, sowie ein Zwischenprod. ($CsJ_5$ oder $CsJ_7$). J-Tension (bezogen auf die Tension von $J_2$ = 1) von $CsJ_3$ + CsJ = 0,00331, $RbJ_3$ + RbJ = 0,0256, $NH_4J_3$ + $NH_4J$ = 0,053, $CsJ_5$ (oder $CsJ_7$) + $CsJ_3$ = 0,155, $CsJ_9$ + $CsJ_3$ = 0,514, $KJ_7$ + KJ = 0,611, $RbJ_7$ + $RbJ_3$ = 0,63, $RbJ_9$ + $RbJ_7$ = 0,732, $CsJ_9$ + $CsJ_5$ = 0,94. Löslichkeit von $J_2$ im Liter Bzl. bei 25° = 1,095 g-Atome J = 0,547 Mol. $J_2$ = 139 g $J_2$.

Die durch das Eindringen von W. verursachten Störungen veranlafsten Vff., auch die Löslichkeit in W. von 25° zu ermitteln, und zwar von $J_2$ in KJ-Lsgg. und von KJ in $J_2$-Lsgg. Sieht man von ganz verd. KJ-Lsgg. ab, so liegt die Zus. der $J_2$-gesättigten Lsgg. bis über 3-n. KJ unterhalb der Formel $KJ_3$. Zus. der konzentriertesten untersuchten Lsg. (Bodenkörper $J_2$) 5,55-n. KJ + 17,16-n. J; D. 2,75; undurchsichtig, tiefdunkelblau mit perlmutterartigem Schimmer. Auffallend ist die

verschwindend kleine Löslichkeitsbeeinflussung von KJ durch $J_2$. Löslichkeit von KJ in W. von 25° 6,15-n. oder 1002 g im Liter Lsg.; Zus. der konzentriertesten untersuchten $J_2$-haltigen Lsg. (Bodenkörper KJ und $KJ_7$) 6,24-n. KJ + 17,03-n. J. $KJ_7$ befindet sich bei 25° in Ggw. von W. im Umwandlungsintervall und wird unter Abscheidung von KJ zers.

Ferner wurden Erstarrungskurven von $J_2$ = KJ-Gemischen bis 53 Mol. % aufgenommen. Wie das Schmelzdiagramm des Originals zeigt, wird der F. des $J_2$ (112,5°) durch KJ-Zusatz erniedrigt, und zwar in ziemlich naher Übereinstimmung mit den nach VAN'T HOFF berechenbaren Erniedrigungen. Das anschliefsende Eutektikum (ca. 80,5°) ist der Zus. nach J-ärmer als $KJ_9$, was auf Nichtexistenz der Verb. $KJ_9$ hindeutet. Ein zweites Eutektikum (ca. 82°), bei gröfserem KJ-Gehalt auftretend, ist infolge des horizontalen Verlaufes der Kurve bis über 50 Mol.-% ebensowenig wie das dazwischen liegende Maximum deutlich genug ausgeprägt, um Aufschlufs über das Vorhandensein eines bestimmten Polyjodides zu geben. $KJ_7$ käme jedoch zwischen die beiden Eutektika zu liegen. Die früheren Schmelzpunktsbestimmungen für $KJ_3$ sind jedenfalls zu niedrig, da $J_2$-KJ-Gemische nicht unterhalb 80° schmelzen; ein Wassergehalt kann den F. aber bis auf ca. 30° herabsetzen.

Erstarrungskurven von $RbJ_9$ zeigten einen F. bei 81,3°.

Die Alkalimetalle geben, geordnet nach der Beständigkeit ihrer Polyjodide (erschlossen aus der Tension der Trijodide oder der Tendenz zur Polyjodidbildung schlechthin) etwa die gleiche Reihenfolge wie nach der Löslichkeit anderer swl. Alkalisalze in W. oder wie im periodischen System: Cs, Rb, $NH_4$, K, (NaLi). Die von BILTZ und WILKE-DÖRFURT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 123; C. **1905**. I. 499) für das ähnliche Verhalten der Polysulfide gegebene Erklärung billigen Vff. nicht. Da die Ausscheidung der verschiedenen Polyjodide lediglich von ihrer Löslichkeit in der Schmelze abhängt, und ihre B. innerhalb der Schmelze wesentlich eine Funktion des Anions sein wird, nehmen Vff. an, dafs die Schwerlöslichkeit der höheren Polyjodide von Li nach Cs zunimmt. Die Polyjodidionen müfsten dann stark elektroaffin sein. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 403—38. 21/9. [25/7.] Breslau. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

**A. Werner**, *Über Triamminchromisalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate. V. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms.* (Fortsetzung von S. 203.) Die Abhandlung schliefst sich früheren des Vfs. an, in denen der Nachweis erbracht wurde, dafs die Hydrate der Metallsalze als wohl definierte chemische Verbb. aufzufassen sind, und dafs sie in ihrer Konstitution den Metallsalzen entsprechen. Insbesondere hat Vf. in einer gemeinsam mit KLIEN veröffentlichten Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 277; C. **1902**. I. 561) darauf hingewiesen, dafs man bei den Chromsalzen einen schrittweisen Übergang von $[Cr(NH_3)_6]X_3$ z. B. über $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]X_3$ zu $[Cr(OH_2)_6]X_3$ wird durch Verbb. darstellen können, in den also ein $NH_3$ successive durch $(OH_2)$ ersetzt ist. Verbb. der 1. u. 2. Form sind bereits bekannt. Wie PFEIFFER nachgewiesen, aber noch nicht veröffentlicht hat, können Diaquotetramminchromsalze leicht dargestellt werden. Vf. beschreibt eine weitere Übergangsstufe, deren Salze als Triaquotriamminchromsalze zu bezeichnen sind. Tetraquoverbb. sind von Vf. und KLIEN beschrieben. Pentaquoverbb. sind die einzigen zur Vervollständigung der Reihe noch fehlenden.

Die Darst. der Triamminchromsalze ist nach einigen weniger ergebnisreichen Verss. aus der von WIEDE zuerst beschriebenen Ammoniakverb. des $CrO_4$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2180; C. **97**. II. 997), die K. A. HOFMANN als $(H_3N)_3Cr\begin{smallmatrix}O\\O\\O_2\end{smallmatrix}$ formuliert hat, gelungen. Vf. liefs auf sie konz. HCl in Eg. einwirken und erhielt

dadurch ein Gemisch von Triamminchromsalzen, in dem neben Dichloroaquodiamminchromchlorid noch andere Salze enthalten sind. Der glatte Übergang in das Triamminsalz ist also eine Bestätigung der HOFMANNschen Formulierung (Cr sechswertig); die Verb. $(NH_3)_3Cr(O_2)_4$ wird man als Dioxo-peroxo-triamminchromon [mit superoxydartig gebundenen $O_2(=O=O)$] bezeichnen müssen. Das Rohprod. der Triamminchromsalze kann durch HCl in *Dichloroaquotriamminchromichlorid* übergeführt werden. Analysenrein wird es durch Überführung in Nitrat, $[Cl_2Cr(OH_2)(NH_3)_3]NO_3$, und Rückverwandlung desselben in Chlorid und entspricht dann der Formel: $[Cl_2Cr(OH_2)(NH_3)_3]Cl$. Es ist mit dem Dichlorochlorid des Kobaltammoniaks in Parallele zu stellen, dem es nach Kristallgehalt und stark ausgeprägtem Dichroismus ähnelt. Aus nicht zu konz. HCl gefällte, federartig gestreifte Kristallagreggate zeigen eine rötlichbraune Farbe, deren Pulver und wss. Lsg. aber grünblau ist. Aus stark salzsaurer, w. Lsg. entsteht das Salz in blauschwarzen, nadeligen Kristallen. Aus der Lsg. des Chlorids wird Sulfat und Nitrat durch Zusatz der S., Jodid durch Fällen mit KJ erhalten. Die Salze sind stahlblau u. ihre B. beweist, dafs sie 2Cl intraradikal gebunden enthalten. Die dargestellten Verbb. entsprachen konstitutionell dem grünen Chromchlorid, $[Cl_2Cr(OH_2)_4]Cl + 2H_2O$, und den Dichloroaquodiamminchromsalzen, z. B. $[Cl_2Cr(OH_2)_2(NH_2)_2]Cl$. Aus dem Chlorid oder Jodid der Dichloroaquodiamminchromreihe entsteht durch Pyridin eine dunkelrote Lsg., aus der durch KJ ein blaurotes, basisches Jodid, $[Cr(OH_2)_3(NH_3)_3](J_3)\cdot OH$, fällt. Dies löst sich in W. blafsrot und zeigt somit ein den basischen Salzen von Pentammin-Tetramminmetallsalzen, z. B. $[Cr(OH_2)(NH_3)_5](OH)S_2O_6 + aq$, ähnliches Verhalten. Die Diamminchromsalze stellen sich dagegen den Hydraten der Metallsalze an die Seite. Das basische Jodid als Triaquotriamminchromisalz kann durch konz. HCl oder HBr leicht in das n. Chlorid und Bromid umgewandelt werden, dem die Formel $[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]Br_3$ zuzuschreiben ist u. des sich in W. mit Karmoisinfarbe löst. Entzieht man dem Triamminsalz durch HCl $2H_2O$, so entsteht *Dichloroaquotriamminchromchlorid*, in dem nur 1Cl als Ion vorhanden ist, ein Zeichen der mafsgebenden Rolle der $H_2O$-Mol. Triaquotriamminchromchlorid und -bromid verhalten sich, wie die entsprechenden nur W. enthaltenden Salze, was beispielsweise durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

$$[(H_2N)_3Cr(OH_2)_3]Cl_3 = 2H_2O + [(H_3N)_3Cr(Cl_2)(OH_2)]Cl,$$
$$[(H_2O)_3Cr(OH_2)_3]Cl_3 = 2H_2O + [(H_2O)_3Cr(OH_2)Cl_2]Cl.$$

Die Versuche der Darst. sind im Original ausführlich beschrieben; hier seien noch die folgenden Salze aufgezählt. *Dichloroaquotriamminchrominitrat*, $[Cl_2Cr(OH_2)\cdot(NH_3)_3]NO_3$, graublaue, verfilzte Nadeln. — *Dichloroaquotriamminchromisulfat*, $[Cl_2Cr(OH_2)(NH_3)_3]_2SO_4$, flockenartig vereinigte blaue Nadeln. — *Dichloroaquotriamminchromijodid*, $[Cl_2Cr(OH_2)(NH_3)_3]J$, blaugraues, grofskristallinisches Pulver. — Basisches *Triaquotriamminchromijodid*, $[Cr(OH_2)_3(NH_3)_3](OH)J$, blafsbläulichrote, blätterige Kriställchen. — *Triaquotriamminchromibromid*, $[Cr(OH_2)_3(NH_3)_3]Br_3$, kleinkristallinischer, hellbräunlichroter, stark hygroskopischer, in W. mit bläulichroter Farbe löslicher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2656—67. 29/9. [26/7.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

**A. Werner** und **J. v. Halban**, *Über Rhodanatochromammoniaksalze. VI. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Chromsalze.* Bei Kobalt- und Platinsalzen kennt man eine Anzahl von den Übergang zwischen Kobaltammoniaken und komplexen Salzen ermittelnden Verbb. z. B. $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$, $[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_2)_2$, $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_2$ etc. bis $[Co(NO_2)_6]R_3$. Eine ähnliche Übergangsreihe ergaben die zu beschreibenden Rhodanatochromiate auch für Cr. Hexamminchromsalze, Hexarhodanatochromiate u. Tetrarhodanatodiamminchromiate sind bereits bekannt. Die

Rhodangruppen sind in allen Verbb. n. und können durch Oxydation eliminiert werden. Aus Rhodanatopentamminchromsalzen entstanden durch Oxydation mit $HNO_3$ die bis jetzt nicht dargestellten Nitropentamminchromsalze. — *Rhodanatopentamminchromrhodanid*, $[Cr(SCN)(NH_3)_5]SCN$, aus Chloropentamminchlorid und essigsaurer konz. Lsg. von KSCN rotbraune bis orangefarbene Krusten u. blätterige Aggregate, die in k. W. ziemlich leicht, in h. W. ll. sind. — *Nitrat*, $[Cr(SCN)(NH_3)_5]NO_3$, aus Lsg. des Rhodanids durch $KNO_3$ als hellorangegelbes, kristallin. Pulver. — *Bichromat*, $[Cr(SCN)(NH_3)_5]Cr_2O_7$, wie voriges durch $K_2Cr_2O_7$ citronengelber, pulveriger Nd., der sich im Licht braun färbt. — *Chlorid*, $[Cr(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$. Bildung aus dem Rhodanid durch konz. HCl. — *Bromid*, $[Cr(SCN)(NH_3)_5]Br_2$. B. aus dem Rhodanid durch KBr, glänzende, dunkelorangefarbige Kristalle, in k. W. schwer, in h. W. ll. — *Nitratopentamminchromnitrat*, $[Cr(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2$. B. aus dem oben beschriebenen Nitrat durch Eintragen in rauch. $HNO_3$. Hellfleischfarbener, in k. W. swl. Nd., der schon in der Kälte violett wird. — *Jodid*, $[Cr(NO_3)(NH_3)_5]J_2$. Nitrat wird mit k. W. geschüttelt u. auf festes KJ filtriert. — *Trinitratotriamminchrom* und *Dirhodanatotetramminchromsalze* durch Erhitzen von Rhodanatopentamminrhodanid auf 130—140° (30—40 Stdn.). Der Rückstand wird zuerst mit k. W. behandelt und dann mit h. Das hierbei zu erhaltende Filtrat wird mit HCl gefällt. Der hellrosa gefärbte, bleibende Rückstand besteht aus dem Trirhodanatotriamminchrom. Das gefällte Prod. ist die Dirhodanatoverb. Aus den ersten Filtraten erhält man das Chlorid durch Umkristallisieren mit HCl-haltigem W. rein. $[Cr(SCN)_2(NH_3)_4]Cl$. Der Filterrückstand entspricht der Zus. $Cr(SCN)_3(NH_3)_3$, ist swl. in W., unl. in A, Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2668—73. 29/9. [26/7.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

**A. Werner**, *Über Trichlorotriamminkobalt und seine Hydrate.* Von Triamminkobaltchloriden sind bisher bekannt $\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Co(OH)_2(NH_3)_3\right]Cl$ Dichloroaquotriamminkobaltchlorid und $[ClCo(OH_2)_2(NH_3)_3]Cl_2$ Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid. Auf Grund dieser Formeln läfst sich die Existenz einer wasserfreien Form und eines Hydrats mit 3 Mol. W. erwarten, $Cl_3Co(NH_3)_3$ und $[Co(OH_2)_3(NH_3)_3]Cl_3$. Vf. hat beide aufgefunden. Erstere Verb. bildet sich durch Spaltung der Salze einer komplexen Triamminkobaltreihe mit konz. HCl und zeigt leuchtend blaugrüne, keiner anderen sonst bekannten Kobaltverb. eigentümliche Farbe. Sie entsteht auch aus Trinitratotriamminkobalt, $(O_3N)_3Co(NH_3)_3$ (JÖRGENSEN) durch konz. HCl. Trichlorotriamminkobalt löst sich in k. W. langsam unter B. hydratisierter Verbb. und gibt mit $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ Salze der Dichloroaquotriamminkobaltreihe, $[Cl_2Co(OH_2)(NH_3)_3]NO_3$ u. $[Cl_2Co(OH_2)(NH_3)_3]HSO_4$. Beim Verreiben mit konz. $HNO_3$ bleibt die Verb. $Cl_3Co(NH_3)_3$ unangegriffen, so dafs hiernach ihre Konstitution (Cl nicht ionogen) als bewiesen gelten kann. Durch VORTMANN und JÖRGENSEN ist das Salz $Co(NH_3)_3(NO_3)_3 + 3H_2O$ bekannt; ihm ist die Konstitution $[Co(OH_2)_3(NH_3)_3](NO_3)_3$, wie Vf. fand, zuzuschreiben. Durch konz. HCl(HBr) erhält man daraus das Chlorid, bezw. Bromid. $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]Cl_3$ verliert durch $AgNO_3$ alles Cl. $Cl_3CoNH_3$ ist blaugrün, $[(H_3N)_3Co(OH_2)Cl_2]Cl$ grün (stark dichroitisch), $[(H_3N)_3Co(OH_2)_2Cl]Cl_2$ blauviolett, $[(H_3N)_3Co(OH_2)_3]Cl_3$ blaurot. Mit Ausnahme des ersten sind alle mit der gleichen Farbe in W. ll., ein Zeichen für die Existenz derselben Hydrate in W. Einen weiteren Beweis kann man in der Umsetzung mit $HNO_3$, Br, $H_2SO_4$ erkennen, in dem immer die entsprechenden Verbb. entstehen.

Experimenteller Teil. Gemeinsam mit **E. Bindschedler**. Die Darst. des Ausgangsmaterials aus Dichloroaquotriamminkobaltchlorid, $[Cl_2Co(OH_2)(NH_3)_3]Cl$, geschieht dadurch, dafs man das Salz mit W. gut durchmischt u. NaOH so langsam hinzusetzt, dafs eine rote Lsg. entsteht, nur wenig $NH_3$ entwickelt wird, und die

Rk.-M. sich bis 40° erwärmt. Die beim Abkühlen zuletzt entstandene Verb. wird aus A. in verfilzten Nadeln rosaroter Farbe erhalten. — Aus der wss. Lsg. dieser Verb. erhält man durch konz. HCl *Dichloroaquotriamminkobaltchlorid.* Durch konz. HCl und dem trocknen Salz entsteht in gröfserer Masse Dichrosalz, in geringerer $Cl_3Co(NH_3)_3$, das beim Ausziehen mit W. zurückbleibt. — *Triaquotriamminkobaltchlorid*, $[Co(OH_2)_3(NH_2)_3]Cl_3$ aus $Co(NO_3)_3(NH_3)_3$ (JÖRGENSEN), das in mit Eg. angesäuertem W. stehen gelassen wird und nun, mit bei 0° gesättigter HCl versetzt, ein hellrotviolettes Kristallpulver, die gesuchte Verb. ausscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2673—79. 29/10. [26/7.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

**Arthur Müller**, *Bemerkungen über das Hydrosol des Thoriumoxydhydrats.* Man erhält sehr konz. Hydrosole des Thoriumhydroxyds, wenn man den frischgefällten, gallertigen Nd. durch einen geringen Zusatz von Thoriumnitratlsg. peptisiert. (Z. B. 2 g Thoriumnitrat zu dem aus 20 g gewonnenen Hydroxyd.) Man kann bis 10—15 g $ThO_2$ in 100 ccm erhalten. Die Lsg. ist lange unverändert haltbar u. verträgt sogar Kochen; sie opalisiert schwach. Beim Eindampfen hinterbleibt ein glänzend-spröder Lack, der mit W. allmählich wieder eine kolloidale Lsg. gibt. Das BILTZsche Hydrssol gibt trotz seiner geringer Anfangskonzentration einen unl. Rückstand. Das Präparat des Vf. ist wie das von BILTZ positiv geladen; das Hydrosol von Arsensulfid fällt beide aus. Neutralsalze fällen nicht, wohl aber Alkalien u. SS. aufser Essigsäure. Oxalsäure fällt Hydroxyd, nicht Oxalat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2857—59. 29/9. [Aug.] Freiberg i. S. Lab. von DROSSBACH & Co.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Medardo Fantuzzi**, *Erörterungen über das Radium.* Beim Zerfall des Ra-Atoms entstehen einfachere Atome (Emanation), Atombruchstücke ($\alpha$- u. $\beta$-Strahlen) und Ätherschwingrngen ($\gamma$-Strahlen, Lichtstrahlen etc.) der Vergleich mit der Umsetzung instabiler Molekeln liegt nahe, die langsame Umwandlung aber und das Mifsverhältnis zwischen Substanzmenge und Wrkg. läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs das Ra-Atom nur die Werkstatt ist, in der Ätheratome tätig sind, dafs die Energie nicht aus dem Ra stammt. Der Äther ist das Urelement; die Elektronen sind modifizierte, negativ geladene Ätherteilchen, die unter grofsem Energieverlust Molekeln bilden. Zerfällt die Molekel wieder, so wird die ungeheuere Energiemenge wieder frei, wie bei den radioaktiven Erscheinungen. In geringem Mafse radioaktiv sind wahrscheinlich alle Körper. — Schliefslich bespricht der Vf. die Leitung der Elektrizität in Gasen; in verd. $H_2$ findet man $\overset{+}{H}\cdot\overset{+}{H} + 2\ominus =$ neutrales Molekül, $\overset{+}{H}$ (positives Ion), $\ominus$ (negative Elektronen) u. $\overset{+}{H} + 2\ominus$, negative Ionen. In einer NaCl-Lsg. bleiben die beiden Elektronen beim Chlor ($\overset{+}{Cl} + 2\ominus$), das daher negativ geladen erscheint u. an der Anode ein $\ominus$ abgibt. (Sep. 9 S. Juli.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Luigi Mascarelli**, *Über die zwei Formen von Quecksilberjodid.* Die Frage, in welcher Form sich das *Quecksilberjodid* aus den verschiedenen Lsgg. abscheidet, ist trotz der vielseitigen Unterss. darüber noch nicht als vollständig gel. zu betrachten, wenn auch die Ansicht überwiegt, dafs zunächst immer die gelbe Modifikation auftritt. In aromatischen Nitroderivaten löst sich $HgJ_2$ erst bei etwas erhöhter Temperatur. Bei geringer Konzentration und bei Temperaturen nahe dem E. des Lösungsmittels scheidet sich das $HgJ_2$ mit Rotfärbung ab und bleibt so, bis der ganze Überschufs des Salzes sich abgeschieden hat. Erhöht man die Konzentration, so gelangt man zu einem Punkt, bei dem sich neben der roten noch die

gelbe Form abscheidet, welche leichter in der Fl. suspendiert bleibt, entsprechend der verschiedenen D. der beiden Formen, D. der roten 6,257, D. der gelben Form 6,06. Verstärkt man weiter die Konzentration, so gelangt man zu einem Punkte, bei dem die Kristalle erst bei ziemlich hoher Temperatur erscheinen (jedoch immer unter dem Umwandlungspunkt), und zwar stets in der gelben Form, die mit der Zeit in die rote übergeht. Löslichkeitsbestst. von $HgJ_2$ in *Nitrobenzol*, *m-Nitrotoluol*, *p-Nitrotoluol* u. *α-Nitronaphtalin* ergaben, graphisch dargestellt, eine einzige Kurve, die auch bei 130°, dem Umwandlungspunkt, ihre Richtung nicht ändert. Danach scheidet sich $HgJ_2$ aus diesen Lsgg. in einer einzigen Form ab. Da nun die Kurve, die die Löslichkeit unter 130° darstellt, die Fortsetzung der Kurve über 130° ist, d. h. derjenigen, die der gelben Form entspricht, so muſs man annehmen, daſs sich zunächst immer erst die gelbe Form abscheidet, selbst wenn die Kristalle schon sogleich rot erscheinen. In letzterem Falle tritt eben eine sofortige Umwandlung ein. Die Verss. des Vfs. bestätigten also die gegenwärtig herrschende Ansicht und die Worte OSTWALDs (Grundlinien der anorgan. Chemie 1904, S. 685), das $HgJ_2$ ist „eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, daſs die unbeständigen Formen zuerst erscheinen.“ — Zu den Verss. selbst diente wiederholt sublimiertes $HgJ_2$ u. als Lösungsmittel a) *Nitrobenzol*, E. 5,67°, Kp. 208,5°, in dem $HgJ_2$ swl. ist, b) *m-Nitrotoluol*, E. 16°, Kp. 229°, $HgJ_2$ swl., c) *p-Nitrotoluol*, E. 51,54°, $HgJ_2$ zl. in der Kälte und d) *α-Nitronaphtalin*, F. 58°; $HgJ_2$ zl. in der Kälte (etwa 1,2%). Bezüglich der Löslichkeitsangaben sei auf die Tabellen im Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 192—202. 5/8. [Juli]. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**F. Willy Hinrichsen** und **N. Sahlbom**, *Über das Atomgewicht des Tantals.* Der MARIGNACsche Wert 183 ist mit einem Fehler von mindestens 0,5 Einheiten behaftet; die MARIGNACsche Methode wird diskutiert. Die Vff. arbeiten anfangs nach derselben Methode (Analyse von $K_2TaF_7$) mit reinem Salz von SIEMENS und HALSKE. Die aus der $Ta_2O_5$-Menge berechneten Werte sind stets höher als die aus der $K_2SO_4$-Menge berechneten, obwohl das Umgekehrte zu erwarten ist. Der Grund liegt in der Hydrolyse des Fluortantalates, so daſs dem Salz immer Tatalsäure beigemischt ist. Setzt man HF zu und arbeitet bei 0°, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, und man erhält kleinere $Ta_2O_5$-Mengen, doch bleiben die Zahlen unsicher.

Die Vff. bestimmen das Verhältnis $Ta : Ta_2O_5$. In dem resultierenden Oxyd ist Nb nicht nachzuweisen; Okklusion von Gasen ist wenig wahrscheinlich. In einem ROSEschen Tiegel aus Pt wird Ta bei dunkler Rotglut im Sauerstoffstrom oxydiert. Die D.D. ($K_2TaF_7$ 5,24, Ta 16,5, $Ta_2O_5$ 7,53) machen die Reduktion aufs Vakuum überflüssig. 5 Verss. mit 0,34—0,48 g Ta geben für Ta 180,59—181,77. Als Mittel ergibt sich Ta = 181,0 (MARIGNAC 183). Eine elektrochemische Best. des Äquivalentgewichts ist nicht möglich, da sich Ta in starker Lauge nur bei sehr hohen Spannungen u. unter Lichterscheinung löst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2600—6. 29/9. [18/6.*] Aachen, Gr.-Lichterfelde u. Stockholm.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Organische Chemie.

**C. Schumow-Simanowski** u. **N. Sieber**, *Das Verhalten des Lecithins zu fettspaltenden Fermenten.* Das Lecithin wird durch Pankreas-, bezw. Magensteapsin gespalten, und zwar vom ersteren am intensivsten (vergl. auch P. MAYER, S. 493). Pflanzliche Fermente, namentlich das aus Ricinussamen dargestellte, vermögen ebenfalls Lecithin durch Abspaltung von Fermenten zu zerlegen. Durch das fett-

spaltende Ferment des Blutes oder Blutserums von verschiedenen Tieren wird dagegen das Lecithin nicht angegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 50—63. 3/10. [10/8.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kaiserl. Inst. f. exp. Med.) RONA.

**Gregori Aminoff**, *Kristallform einiger Chloroplatinate von Sulfinverbindungen.* Vf. faſst seine und STRÖMHOLMS Angaben zusammen. Zu dem in der Dissertation des letzteren (Upsala 1899) und Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 823; C. **1900**. I. 955 Gesagten ist nachzutragen: *Methyläthylnormalpropylsulfinchloroplatinat* ist rhombisch, 1,1524 : 1 : 0,8759. — *Methyläthylisobutylsulfinchloroplatinat* ist monoklin, 1,0272 : 1 : 0,8873, $\beta = 83^0 39'$. Tafeln. — *Dimethylacetalylsulfinchloroplatinat* ist monoklin, 1,311 : 1 : 1,6618, $\beta = 72^0 50'$. — *Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat* ist monoklin, 1,4438 : 1 : 1,6381, $\beta = 66^0 29'$. — *Methyldiisopropylsulfinchloroplatinat* ist rhombisch, 0,9846 : 1 : 0,7217. Tafeln. — *Methylnormalpropylisobutylsulfinchloroplatinat*, $[(CH_3)(C_3H_7)(C_4H_9)S]_2PtCl_6$, bildet monokline, dünne Prismen, 1,2594 : 1 : 1,5211, $\beta = 54^0 38'$. — *Methyldinormalpropylsulfinchloroplatinat*, $[(CH_3)(C_3H_7)_2S]_2 \cdot PtCl_6$, ist monoklin, 0,9707 : 1 : 0,9807, $\beta = 80^0 50'$. — *Methylisopropylisobutylsulfinchloroplatinat* ist monoklin, 1,2259 : 1 : 1,323, $\beta = 87^0 55'$. — *Methyläthylnormalbutylsulfinchloroplatinat*, $[(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)S]_2PtCl_6$ ist monoklin, 0,7949 : 1 : 0,6166, $\beta = 53^0 47'$. — *Tetrahydro-α-thiophensäuremethylchloroplatinat*, $(C_6H_{11}SO_2)_2 \cdot PtCl_6$. Triklin, 1,309 : 1 : 1,726, $\alpha = 62^0 33'$, $\beta = 83^0 24'$, $\gamma = 80^0 42'$. (Z. f. Kristall. **42**. 379—83. 28/9. Stockholm.) ETZOLD.

**H. Ley** und **A. Hantzsch**, *Über den Zustand der Pseudosäuren in wässeriger Lösung.* Von HANTZSCH ist früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575. 3066. 3101; **35**. 210; C. **99**. I. 869; **1900**. I. 107. 111; **1902**. I. 393) die Hydrolyse von Alkalisalzen gewisser Wasserstoffverbb. kleiner gefunden worden, als sie sich aus der Affinitätskonstante ergeben sollte. KAUFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2468; C. **1904**. II. 284) hat dann unzweifelhaft rechnerisch festgestellt, daſs eine „abnorme Hydrolyse", wie sie zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen wurde, mit dem Massenwirkungsgesetz unvereinbar ist, und nun haben Vff. den Nachweis geliefert, daſs auch so gut wie neutral reagierende Pseudosäuren, nämlich aliphatische Nitroverbb. wie *Nitromethan* in wss. Lsg. spurenweise dissociiert sind, und ihre Ionisation nie gleich Null ist, wie man früher glaubte. Die aus der Leitfähigkeit des Nitromethans abgeleitete Dissociationskonstante ist kleiner als die des Phenols und stimmt in der Gröſsenordnung mit der mittels Indikatorreaktion geschätzten des stark hydrolytisch gespaltenen Na-Salzes überein. Die Alkalisalze der Pseudosäure mit stärkerer Ionisationstendenz, wie Nitrofettsäureester, auch des Dinitroäthans reagieren z. B. gegen Phenolphtaleïn stets schwach alkalisch. Den bei den aliphatischen Nitroverbb. in Frage kommenden Erscheinungen läſst sich folgendes Schema zu Grunde legen:

$$\underset{\text{Ionen der echten S.}}{(XO)^1 + H} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{\text{undissoc. echte S.}}{X(OH)} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{\text{undissoc. Pseudosäure.}}{X{<}^{O}_{H}}$$

Geht man von den Ionen der echten S. (Na-Salz der Nitroverb. + HCl) aus, so erfolgt unter intermediärer B. der undissociierten echten S. Isomerisation zur undissociierten Pseudosäure nach Maſsgabe der Reaktionskonstanten $K_1$ und $K_2$. Geht man von der undissociierten Pseudosäure aus, so findet der umgekehrte Vorgang statt. Ein sehr wichtiges Kriterium für den Nachweis von Pseudosäuren in wss. Lsg. ist für diese Klasse von Verbb. das „zeitliche Isomerisationsphänomen", bei dem die Isomerisation mit meſsbarer Geschwindigkeit verläuft.

Nicht aufheben läſst sich der Mangel an Übereinstimmung zwischen Dissociationskonstante der S. und Hydrolyse der Alkalisalze bei den Isonitrosoketonen

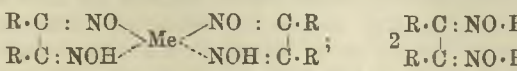
und verwandten Verbb., läfst sich aber wohl auf Grund weiteren experimentellen Materiales aus der amphoteren Natur dieser Körper erklären.

Als Wert der OSTWALDschen Konstanten wurde für das gegen Lakmustinktur, nicht aber gegen Lakmuspapier deutlich sauer reagierende *Nitromethan* aus Leitfähigkeitsmessungen $0{,}7 \cdot 10^{-11}$ gefunden, aus der Intensität der Färbung mit Phenolphtaleïn aber im Vergleich zu der durch $^1/_1$-n. Na-Acetat-Lsg. erzielten Färbung $1{,}6 \cdot 10^{-11}$. Der *Nitroessigester*, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, eine S. von stärkerer Isomerisationstendenz wurde in reinem Zustande aus dem in toluolischer Lsg. des unreinen Esters durch Einleiten von $NH_3$ erhaltenen *Ammoniumsalz* mit der berechneten Menge $H_2SO_4$ gewonnen. Die Leitfähigkeitsmessung bei 25° ergab als Wert der Konstanten im Mittel $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, woraus sich ergibt, dafs Nitroessigester etwa zehnmal so schwach ist als Essigsäure. Das *Kaliumsalz*, $C_4H_6O_4NK$, durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Kaliumacetat erhalten, kristallisiert in farblosen bei 257° unter Zers. schm. Nadeln. Der *Nitropropionsäureester*, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOC_2H_5$, ist eine S. von der Stärke der Kohlensäure. Die OSTWALDsche Konstante mit der Leitfähigkeit berechnet ist im Mittel $4 \cdot 10^{-7}$. Die Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, die an einer Mischung von $^1/_{64}$-n. HCl u. $^1/_{64}$-n. Natriumpropionsäureester vorgenommen wurde, zeigt, dafs das System am Anfang den aci-Nitropropionsäureester in erheblicher Konzentration enthält, der sich erst allmählich in Pseudosäure umwandelt. Zur Darst. des Nitropropionsäureesters wurde vom Nitromalonsäureester ausgegangen, von dem 19 g mit 30 g Jodmethyl in absol. Ä. gelöst und mit 20 g trockenem AgO in kleinen Anteilen versetzt werden. Nach stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbade läfst sich durch fraktionierte Dest. neben *Isonitrosomalonsäureester*, $Kp_{17}$. 172°, *Nitroisobernsteinsäureester*, $Kp_{10}$. 126—127°, isolieren, der in A. gelöst mit konz. Natriumcarbonatlsg. so lange erwärmt wird, bis eine Probe bei Zusatz von W. kein Öl mehr ausscheidet und ganz in Nitropropionsäureester, $Kp_{20}$. ca. 80°, verwandelt ist. Das *Na-Salz des Nitropropionsäureesters* kristallisiert in farblosen, dünnen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, F. 205° unter Zers.

*Dinitroäthan*, $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$, ist in wss. Lsg. merklich isomerisiert. Die OSTWALDsche Konstante ist etwa dreimal kleiner als die der Essigsäure, im Mittel aus Leitfähigkeiten bei 25° = $5{,}8 \cdot 10^{-6}$. Die wss., schwach gelbe Lsg. läfst sich mit Natronlauge u. Phenolphtaleïn scharf titrieren. Die Beweglichkeit des Anions, $[CH_3 \cdot C(NO_2) : NO \cdot O]^1$, des Dinitroäthankaliums berechnet sich aus der Leitfähigkeit bei 25° zu ca. 41. Die Alkalisalze sind merklich hydrolysiert, die 0,1%ig. Lsg. des mehrfach umkristallisierten K-Salzes zu 0,02%. Das zeitliche Isomerisationsphänomen ist bei dem Dinitroäthan deutlich zu beobachten. Für *m-Nitrophenylnitromethan* wurde bei 25° und $v = 600$ $\Lambda = 5{,}0$—$6{,}8$ bestimmt. Gleiche Volumina $^1/_{200}$-n. Natrium-m-nitrophenylnitromethan + $^1/_{200}$-n. HCl zeigten unmittelbar nach dem Vermischen $\Lambda_{400} = 64{,}71$, einige Zeit später $\Lambda_{400} = 9$—$10$ (25°). Nitrophenylnitromethan spaltet in wss. Lsg. sehr langsam, in saurer Lsg., ähnlich wie Dinitroäthan schon nach wenigen Minuten mefsbare Menge salpetriger S. ab. Für *Isonitrosoaceton* wurde aus der Leitfähigkeit unter der Annahme, dafs sich in der Lsg. aufser H′ und $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO)$ kein Ion befände, die ungefähre Dissociationskonstante = $0{,}5 \cdot 10^{-10}$, also wesentlich kleiner als die des Phenols berechnet. Bei der Verdünnung 32 wäre danach das Na-Salz zu 8,8% hydrolysiert, während es in der Tat zu nur 1,2% hydrolysiert gefunden worden ist. Damit stellt sich das Isonitrosoaceton im Gegensatz zu den anderen genannten Nitroverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3149—60. 29/9. [15/8.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

L. **Tschugajew**, *Über Kobaltidioximine.* IV. Mitteilung (vgl. Z. f. anorg. Ch. **46**. 160; C. **1905**. I. 960). In der letzten Abhandlung hatte Vf. über Komplexverbb.

aus $\alpha$-Dioximen u. Salzen der Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems berichtet, die er als Dioximine bezeichnete, u. denen er folgende Konstitution zuschrieb:



Auf Grund eines Analogieschlusses war von den 2 NOH des Komplexes basische, von den NO saure Funktion gefolgert worden. Vf. hat die Unterss. darüber fortgesetzt.

I. Ammoniakderivate. Zur Darst. des schon früher beschriebenen Chlorids $[Co(2NH_3)D_2H_2]Cl \cdot 5H_2O$ werden 2 g $[Co5NH_3Cl]Cl_2$, 1,8 g Dimethylglyoxim, 6 g Ammoniumacetat und 20 g W. bis zur Lsg. erwärmt, dann 10 g Ammoniumacetat hinzugesetzt. Die abfiltrierten Kristalle werden mit A. nachgewaschen. Ferner kann es aus Luteokobaltchlorid, $[Co(6NH_3)]Cl_3$ und Dioxim und aus Carbonatotetramminsulfat, $[Co(4NH_3)CO_3]_2SO_4$ erhalten werden. Endlich kann es auch aus Kobaltchlorid, Dimethylglyoxim mit überschüssigem 10%ig. $NH_3$ unter Durchleiten eines Luftstromes zur Abscheidung gebracht werden. — *Kobaltiamminchlorodimethylglyoximin*, $[Co(NH_3)ClD_2H_2]$. B. aus 4 g Dioxim, 5 g Purpureochlorid, 15 g $NH_4$-Acetat in 40 ccm W. unter Zusatz von 1—4 ccm Eg. und Erwärmen. Glänzende, dunkelbraune Nädelchen oder Prismen, wl. in k. W., ll. in h., swl. in A. Durch $H_2SO_4$ wird sie mit rosa Farbe ohne Gas-Entw. aufgelöst. Diese tritt erst bei starkem Erhitzen ein. Hieraus u. aus Leitfähigkeitsmessungen ist zu folgern, dafs das Cl nicht ionisiert ist. Durch wss. $NH_3$ wandelt sich die Verb. in Diammin $[Co(NH_3)_2D_2H_2]Cl$ um. Diese Rkk. bestätigen, dafs $D_2H_2$ 4 At.-Komplexe besetzt, u. dafs die Forderungen der WERNERschen Theorie erfüllt werden. — *Kobaltiamminnitritodimethylglyoximin*, $[Co(NH_3)(NO_2)D_2H_2]$, ist der vorhergehenden sehr ähnlich und läfst sich aus Dimethylglyoximin u. Xantho- oder Isoxanthokobaltchlorid leicht darstellen. Aus h. W. kristallisiert die Verb. in schief abgeschnittenen, gelbbraunen, in W. wl. Prismen, die in wss. Lsg. den Strom nicht leiten.

II. Aminderivate. 1. Äthylaminverbb. *Äthylaminchlorid*, $[Co(2C_2H_5 \cdot NH_2)D_2H_2]OH$, aus Kobaltchlorid, Dimethylglyoximin, Äthylamin in Lsg. und Luft in wss. Lsg. Kleine Prismen oder Täfelchen bräunlichgelber Farbe, ll. in W., geben auf Zusatz von KJ, $KNO_3$, $NaClO_3$ die entsprechenden Salze. Die freie Base konnte in Lsg. durch feuchtes AgO aus dem Chlorid oder Jodid erhalten werden. Sie ist stark alkal. und fällt aus den Salzen der Schwermetalle die Hydroxyde aus. — *Jodid*, $[Co(2C_2H_5 \cdot NH_2)D_2H_2]J$, goldgelbe, in Wasser wl. Nädelchen. — *Nitrat*, $[Co(2C_2H_5 \cdot NH_2)D_2H_2]NO_3$. — 2. Pyridinverbb. *Chlorid* aus $CoCl_2$, Dioxim, Py = Pyridin vom absol. A., Durchleiten von Luft, dunkelbraune Kristalle. Diese geben, in W. gel., auf Zusatz von Kali die freie Base als dunkelbraunen, kristallinischen Nd. Dieser ist kein Hydrat, $[Co(2Py)D_2H_2]OH$, sondern eine um 1 Mol. W. ärmere Verb. — *Nitrat*, $[Co(2Py)D_2H_2]NO_3$, aus der Base $Co(2Py)D_2H_2$ u. $HNO_3$, hellbraune, perlmutterglänzende Blättchen, die in W. ll. sind und durch doppelte Umsetzung Jodid u. Rhodanid liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2692—2702. 29/10. [18/7.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

R. Kremann, *Über die Kinetik der Abspaltung der Acylgruppen bei den Estern mehrwertiger Alkohole durch Hydroxylionen im wässerigen, homogenen System.* Vf. berichtet über Versuche zur Reaktionskinetik der Verseifung von *Glykoldiacetat* und *Triacetin.* Die Verseifung der ersten müfsten nach BALBIANO (Gaz. chim. ital. **32**. I. 265; **33**. I. 312; C. **1902**. I. 1224; **1903**. II. 225) trimolekular, die der zweiten quadrimolekular verlaufen; es zeigt sich aber, dafs die Werte für die Geschwindigkeit der Abspaltung der Acetylgruppen durch Natronlauge in äqui-

valenter Menge aus beiden in homogener, wss. Lsg. bei 0° und 19,8° nach der für bimolekulare Rkk. gültigen Formel $k = x : t(a-x)a$ bis auf einen kleinen Abfall am Ende der Rk. eine befriedigende Konstanz zeigen, während die nach den Formeln für tri- und quadrimolekulare Rkk. berechneten Werte mit fortlaufender Rk. unverhältnismäfsig zunehmen. Daraus ist zu schliefsen, dafs LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 89; C. **1900**. I. 402) recht hat, u. die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole stufenweise verläuft. Zugleich scheint aber auch daraus hervorzugehen, dafs die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Acetylgruppen nur sehr wenig verschieden sind. Der Mittelwert der Verseifungsgeschwindigkeiten für Glykoldiacetat war im üblichen Mafse 2,5, für Triacetin 3,6 bei 0°, während er für Äthylacetat 1,03 gefunden wird.

Schliefslich wurde noch der Verlauf der Verseifung bei Glykoldiacetat in 0,1- und 0,05-n. Lsg., bei Triacetin in 0,073- u. 0,485-n. Lsg. unter Anwendung äquimolekularer Mengen der beiden reagierenden Stoffe untersucht und die Ordnungszahl der Rk. nach der von NOYES abgeleiteten Formel $n = 1 + \frac{ln(t_1 : t_2)}{ln({}_2Ca : {}_1Ca)}$ bei Glykoldiacetat zu 1,92, bei Triacetin zu 1,88 bestimmt, also mit genügender Annäherung an den theoretischen Wert 2,00. Die ältere VAN'T HOPFsche Formel gab zu hohe Werte. $t_1$ und $t_2$ bedeuten in der Formel die Zeiten, in denen die Rk. zu gleichen Bruchteilen der beiden Anfangskonzentrationen ${}_2Ca$ und ${}_1Ca$ vorgeschritten ist, und wurden graphisch aus dem Zeit-Umsatzdiagramm interpoliert. Als Temperaturkoeffizienten für ein Intervall von 10° ergab sich für die Verseifung von Glykoldiacetat 2,25, von Triacetin 2,05, also nicht sehr verschieden von den Temperaturkoeffizienten der Verseifung der Ester einwertiger Alkohole, von denen z. B. der für Äthylacetat = 2,14 abgeleitet wurde. Die Einzelresultate der Unters. sind in einer gröfseren Anzahl Tabellen zusammengestellt. (Monatshefte f. Chemie **27**. 607—26. Juli. [10/5.] Graz. Chem. Inst. d. k. k. Univ.) LEIMBACH.

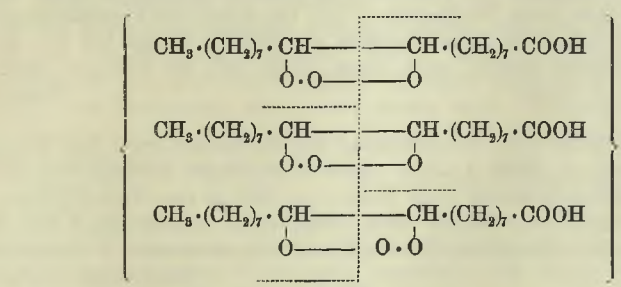
**E. Molinari** und **E. Soncini**, *Konstitution der Ölsäure und Einwirkung von Ozon auf Fette.* Auf Grund einer Mitteilung MOLINARIS (Annuario della Soc. Chim. di Milano **1903**. 507) und weiterer Mitteilungen der Vff. (Sitzungen der Chem. Ges. von Mailand vom 1/4. und 10/6. 1905 u. 10/2. 1906) weisen die Vff. auf die Priorität und die Unabhängigkeit ihrer Arbeiten von den HARRIESschen Unterss. hin. — Das aus reinem Leinöl nach einem von dem üblichen etwas abweichenden Verf. gewonnene Säuregemisch gab die Durchschnittsjodzahl 192 und enthält, da reine Linolsäure die Jodzahl 181 oder wahrscheinlich eine niedrigere aufweisen müfste, ungesättigte SS. mit dreifacher Bindung (Jodzahl 270). — Die gesättigten Fettsäuren des Leinöls binden kein *Ozon*, während die ungesättigten quantitativ $O_3$ aufnehmen. Das gebundene Ozon steht im Verhältnis zur Anzahl der Doppelbindungen. Die Vff. haben verschiedene Öle und ihre einzelnen Komponenten auf ihr Verhalten gegen $O_3$ untersucht. Die Ozonaufnahme des Öles wurde durch seine Gewichtszunahme oder die seiner Lsg. in Eg. oder Hexan (aus Petroleum) bei der Einw. von $O_3$ bestimmt. Von Leinöl, Maisöl, Ricinusöl, Olivenöl, Rüböl etc. wurde Ozon, analog dem J, in geringerer oder gröfserer Menge aufgenommen. Man kann auf diese Weise eine neue Konstante (Ozonzahl) für jedes Öl (Leinöl: ber. 32,3; gef.: 30) bestimmen. — Zur Best. des $O_3$ in ozonisierten Gasen benutzten die Vff. Oleïn als Absorptionsmittel. Seine Gewichtszunahme entspricht der absorbierten Ozonmenge.

Bei der Einw. von ozonisierter Luft auf Ölsäure oder auf ihre Lsg. in Essigsäure entsteht das *Ölsäureozonid*, $C_{18}H_{34}O_6$; es ist ein dickfl., fast farbloses, durchsichtiges Öl, schwerer als W., nimmt kein J auf, ist bis 80—90° beständig und zers. sich bei höherer Temperatur. Es reduziert nur schwach FEHLINGsche Lösung und

wird sehr leicht durch wss. Alkalien, zum Teil schon in der Kälte zers. — Läfst man das Ozonid tropfenweise in einen Fraktionierkolben fallen und destilliert es im Vakuum bei 120°, so wird neben gasförmigen Prodd. ($CO_2$, CO, $CH_4$, H) und einem geringen öligen Dest. ein dickfl., in der Kälte fettartig erstarrender Rückstand erhalten. Beim Dest. des letzteren im Vakuum bei 150° geht ein leicht bewegliches Öl (A) von saurer Rk. über und bleibt ein dickfl., in der Kälte erstarrendes Öl (B) als Rückstand. — Durch Behandeln des Öles A mit Alkalien und Aussäthern wird eine geringe Menge eines in Alkalien unl., scharf riechenden, bei ca. 190° sd. Fl. isoliert, die in gröfserer Menge bei Zers. des Ozonids oberhalb 120° entsteht. Durch Ansäuern der alkal. Lsg. wird eine zwischen 230—240° sd. Prod. erhalten, das nicht einheitlich ist, dessen Ca-Salz aber auf eine einbasische S. von der Molekulargröfse 130 hindeutet. — Das Prod. B ist ein Säuregemisch, aus dem sich ein in W. l. und ein unl. Ca-Salz gewinnen lassen.

Zur Zers. auf nassem Wege wird das Ozonid mit wss. Alkalien gekocht. Durch die Dest. der alkal. Lsg. mit Wasserdampf wird die nicht verseifbare, riechende Substanz entfernt. Nach dem Ansäuern der Lsg. geht bei der Dest. im Dampfstrom die *n. Nonylsäure*, $C_9H_{18}O_2$, über. Die rückständige warme wss. Lsg. wird von den nicht flüchtigen öligen Prodd. getrennt; aus ihr scheidet sich beim Erkalten die *Azelainsäure* ab. Das unl. Öl ist ein Gemisch zweier Fettsäuren, die sich als Ca-Salze trennen lassen. Die *S.* des in W. ll. Ca-Salzes, $C_{18}H_{32}O_6$, hat die Zus. $CO_2H \cdot C_7H_{14} \cdot \overline{CH \cdot O \cdot O \cdot CH} \cdot C_7H_{14}CO_2H$, ist ein dickfl., durchscheinendes, braunes Öl, das sich bei der Dest. im Vakuum zers. und in alkoh. Lsg. durch $KMnO_4$ zu Azelainsäure oxydiert wird. — Die aus dem unl. Ca-Salze gewonnene Säure $C_{18}H_{36}O_6$ bildet eine teigartige, feste M., schm. bei ca. 37° und geht im Vakuum bei ca. 225° über. Ihre Zus. ist $(CH_3 \cdot C_7H_{14})_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$. Sie gibt mit der zur Absättigung der COOH-Gruppe erforderlichen Menge $Na_2CO_3$ ein l. Na-Salz, mit überschüssiger NaOH eine weifse, in k. Alkalien unl. Verb., die sich in viel W. oder beim Erwärmen löst.

Aus der Unters. der Zersetzungsprodd. des Ölsäureozonids ergibt sich, dafs die Doppelbindung der Ölsäure zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom liegt, dieser also die Konstitution $CH_3 \cdot C_7H_{14} \cdot CH : CH \cdot C_7H_{14} \cdot COOH$ zukommt. Das Ozonid hat die Zus. der Formel $CH_3 \cdot C_7H_{14} \cdot \underset{\underset{O_3}{\diagup\!\diagdown}}{CH \cdot CH} \cdot C_7H_{14} \cdot CO_2H$. Die Zers. des Ozonids mit h. W. oder h. Alkalilsg. verläuft quantitativ nach folgender Gleichung:




$$= CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + O \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \,/\, O \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + (CH_3 \cdot (CH_2)_7)_2 C < OH / COOH$$

Nonylsäure — Azelainsäure — Säure mit l. Ca-Salz — Säure mit unl. Ca-Salz

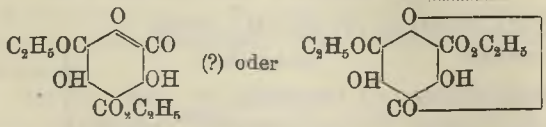
Das von den Vff. beschriebene Ölsäureozonid $C_{18}H_{34}O_5$, ist verschieden von dem HARRIESschen Ozonid, $C_{18}H_{34}O_6$. (LIEBIGs Ann. **343**. 320; C. **1906**. I. 542). Es gibt bei der Zers. keine merkliche Aldehydrk., ebensowenig eine $H_2O_2$-Rk. Bei der Zers. auf nassem und trockenem Wege entstehen dieselben Prodd. Die beiden SS. $C_{18}H_{32}O_6$ und $C_{18}H_{36}O_3$, sowie die riechende Substanz sind von HARRIES nicht gefunden worden. Die von HARRIES beobachtete Reduktion kommt der S. $C_{18}H_{32}O_6$ zu, die $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. unter B. von Azelainsäure reduziert, nicht aber Dichromatlsg. oxydiert, wie dies bei $H_2O_2$ der Fall ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2735—44. 29/9. [12/7.] Mailand. Lab. della Soc. d'Incoraggiaments d'Arti e Mestieri.) SCHMIDT.

**C. Harries** und **Carl Thieme**, *Über das Ozonid der Ölsäure.* Wie die Vff. (LIEBIGs Ann. **343**. 318; C. **1906**. I. 542) gezeigt haben, wird bei der Einw. von $O_3$ auf eine Lsg. von Ölsäure in Chlf. eine sirupöse Verb. erhalten, die durch Anlagerung von 4 Atomen O an die Elemente der Ölsäure entsteht und jetzt *Ölsäureozonidperoxyd* (I.) genannt wird. Das Peroxyd bildet nach dem Fällen seiner Essigesterlsg. mit PAe. eine wasserklare, fast glasige M., verpufft auf dem Platinbleche nur schwach u. zers. sich mit wenig W. allmählich unter B. von Azelaïnsäure. — Wäscht man das sirupöse Peroxyd mit W. u. $NaHCO_3$ u. trocknet das mit Ä. isolierte Prod., so geht es unter Abspaltung eines O-Atomes als $H_2O_2$ in das n.-*Ölsäureozonid* (II.) über, das dünnflüssiger als das Peroxyd ist. Das n. Ozonid kann

I. $C_8H_{17}\cdot\underset{\underset{O_3}{\diagup\!\!\diagdown}}{CH\cdot CH}\cdot C_7H_{14}\cdot CO_3H$ II. $C_8H_{17}\cdot\underset{\underset{O_3}{\diagup\!\!\diagdown}}{CH\cdot CH}\cdot C_7H_{14}\cdot CO_2H$

man direkt aus der Ölsäure durch Ozonisieren ihrer Eisessiglsg., Waschen mit W. u. Neutralisieren mit Bicarbonat gewinnen. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das auf dem Platinblech schwach verpufft u. sich mit wenig W. unter Abscheidung von Azelainsäure zers. Die Ausbeute an n. Ozonid ist wechselnd, da es nicht immer gelingt, beim Waschen des Peroxyds mit W. die weitergehende Spaltung in Azelainsäure u. Nonylaldehyd bezw. Nonylsäure zu vermeiden. — Die Löslichkeitsverhältnisse beider Ozonide sind ähnliche; das n. Ozonid wird indes aus seiner Essigsäurelsg. durch PAe. nicht gefällt. — Die beiden Ozonide unterscheiden sich durch ihr Verhalten beim Kochen mit W., indem das Peroxyd eine viel intensivere $H_2O_2$-Rk. als das n. Ozonid gibt. Die frühere Angabe, dafs das Peroxyd nur schwierig die $H_2O_2$-Rk. anzeigt, ist hiernach zu berichtigen. Die Spaltungsprodd. mit W. sind bei beiden Verbb. qualitativ die gleichen: Azelainsäurehalbaldehyd, bezw. Azelainsäure u. Nonylaldehyd, bezw. Nonylsäure. — Die Vff. weisen die Prioritätsaussprüche, welche MOLINARI u. SONCINI (Annuario della soc. chim. di Milano. Vol. XI. fasc. 12.) stellen, als unberechtigt zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2844—46. 29/9. [8/9.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Hermann Leuchs**, *Über die Zersetzung des Malonesterchlorids* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 857; C. **1906**. I. 1334). Beim einstündigen Erhitzen auf 125—130° geht *Malonsäureäthylesterchlorid* unter Entw. von HCl in eine Verb. $C_{13}H_{12}O_6$, eine braune Substanz und in Malonester über. Vermutlich entsteht aus 3 Mol. Malonesterchlorid unter HCl-Abspaltung Phloroglucintricarbonsäureester, u. überschüssiges Säurechlorid nimmt dann unter Malonesterbildung Alkohol heraus. — *Verb.* $C_{13}H_{12}O_6$ (I.), citronengelbe, mkr. Prismen (aus Methylalkohol), schm. bei 175—177° (178—180° korr.) zu einem roten Öl. Unl. in PAe., swl. in Ä. und W.,

I. 

zll. in w. Bzl. und A., Essigester und Eg., ll. in Aceton und Chlf. mit grüngelber Fluoreszenz, ebenso in $NH_3$ und Alkalien. — *Malonmethylesterchlorid* gibt analog die *Verb.* $C_{11}H_8O_8$, halbkugelförmige Kristallaggregate (aus Methylalkohol), F. 181 bis 182° (korr. 184—185°); verhält sich wie die Äthylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2641—43. 29/9. [23/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Ernest **Ormerod**, *Notiz über die Darstellung von Acetondicarbonsäureäthylester.* Bei einem Vers. zur Darst. von Acetondicarbonsäureester durch Fraktionierung eines nach der Methode von v. PECHMANN (LIEBIGS Ann. **261**. 160) erhaltenen Rohesters unter vermindertem Druck wurde nur eine kleine Menge flüchtiger Verb. erhalten, und diese erwies sich hauptsächlich als Acetessigester. Das Hauptprod. erstarrte beim Kühlen und war *Orcintricarbonsäureester.* Die B. dieses Esters aus Acetondicarbonsäureester geht sonst nur durch langes Stehenlassen einer mit HCl gesättigten alkoh. Lsg. vor sich. Schliefslich konnte als Grund der unerwarteten Kondensation die Ggw. einer kleinen Menge von $CaCl_2$ nachgewiesen werden, die sich in der alkoh.-äth. Lsg. aufgelöst hatte. Wird die äth. Lsg. mit trockenem Glaubersalz getrocknet, so kann unter vermindertem Druck destilliert werden, ohne dafs Kondensation eintritt. Der gleiche Grund hat offenbar DOOTSON (J. Chem. Soc. London **74**. 1196; C. **1900**. II. 963) zu der Annahme gebracht, dafs *Acetondicarbonsäuremethylester* bei der Dest. unter vermindertem Druck stets in Orcintricarbonsäuremethylester überginge, da eine Verschiedenheit zwischen Methyl- und Äthylester nicht wahrscheinlich ist. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 205—6. 18/7.) POSNER.

F. **Kutscher**, *Zur Kenntnis des Novains. Novain* wird durch Baryt langsam aber quantitativ gespalten. In einem Fraktionierkolben wurden auf 50 g festes, kristallwasserhaltiges $Ba(OH)_2$ 1,07 g Novainchlorid (gel. in 10 ccm W.) aufgetropft, dann vorsichtig erhitzt. Das Destillat wurde in konz. HCl aufgefangen. Die Dest. wurde fortgesetzt, bis der Rückstand des Kolbens zu einer wenig feuchten M. eintrocknete. Nach dem Erkalten wurden 10 ccm W. zugegeben, von neuem destilliert, bis der Baryt trocken zu werden begann. Dies wurde 12 mal wiederholt, bis mit dem Destillat keine flüchtigen Basen übergingen. — Das in HCl aufgefangene Destillat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt, mit 30% Goldchloridlsg. ausgefällt. Der reichliche Nd. wurde durch Erhitzen der Mutterlauge zur Lsg. gebracht. Beim Erkalten der Fl. schied sich *Trimethylaminchloraurat* in schönen, gelben Kristallen ab. Ausbeute 2,232 g, das ist 96% der Theorie. Die Spaltung des Novains ist demnach eine quantitative, und sein gesamter N mufste in Form von Trimethylamin austreten. Cholin und Neurin liefern als einziges Destillationsprod. ebenfalls Trimethylamin; demnach ist es nicht zweifelhaft, dafs das Novain den Cholinbasen zugerechnet werden mufs. Wahrscheinlich ist es ein höheres Homologon des Muskarins, und kommt ihm folgende Konstitutionsformel zu: $\begin{matrix} OH-N-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}$. Bei den nahen Beziehungen des Oblitins zum Novain (S. 613) ist der Zusammenhang des Oblitins mit den Cholinbasen ebenfalls erwiesen. Vf. nimmt an, dafs im Oblitin zwei miteinander verkuppelte Novainreste vorhanden sind. Den Cholinbasen zugezählt mufs ferner das *Neosin* (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 528; C. **1906**. I. 152) werden. Im Tiervers. hat es grofse Ähnlichkeit mit dem Cholin, bei Verbrennung seiner Goldsalze entwickelt es ebenfalls den charakteristischen Geruch nach Heringslake. Wahrscheinlich ist das Neosin das nächst höhere Homologe des Cholins. — Über die Herkunft der erwähnten Körper lassen sich zur Zeit noch keine Vermutungen aufstellen. — Entgegen der Vermutung von KRIMBERG (S. 1072), dafs Novain und Carnitin identisch

wären, bemerkt Vf., dafs an der von ihm für Novain aufgestellten Formel, wie auch an dem Namen dieser Base zu ändern, bisher keine Veranlassung vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 47—49. 3/10. [9/8.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**Hermann Leuchs** und **Walter Geiger**, *Über eine neue Synthese des Serins.* Die Vff. arbeiteten eine für die präparative Darst. von Serin geeignete Methode aus; sie stellten aus Chloracetal mit Na-Äthylat Äthoxylacetal her, verseiften dieses zum Äthoxylacetaldehyd, führten diesen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit $NH_3$, HCN und HCl in $\beta$-Äthoxylalanin über u. spalteten die ätherartig gebundene Äthylgruppe mit HBr ab:

$$ClCH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5OCH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5OCH_2\cdot CHO \longrightarrow$$
$$C_2H_5OCH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \longrightarrow HOCH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$

Die Reindarst. des Äthoxylacetaldehyds war nicht möglich.

Experimenteller Teil. *Äthoxylacetal;* aus 45 g Na in 800 ccm absol. A. und 200 g Chloracetal bei einstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 120, 140 und schliefslich 160°. Kp. 164—168°, $Kp_{26}$. 72—74°. — *Äthoxylacetaldehyd;* aus 100 g Äthoxylacetal bei halbstündigem Kochen unter Rückflufs mit 100 ccm W. u. 10 ccm verd. $H_2SO_4$; der Aldehyd polymerisiert u. kondensiert sich wahrscheinlich bei der Darst. — *Serin*, $C_3H_7O_3N$; man läfst 130 g rohen Äthoxylacetaldehyd mit ca. 2 Mol.-Gew. $NH_3$ in Methylalkohol 2—5 Tage stehen, gibt zur farblosen Lsg. 24 ccm wasserfreie HCN (1 Mol.-Gew.), verseift nach 2—3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur, wenn die Fl. rotbraun geworden ist, durch Eingiefsen in das gleiche Volumen durch Eis gekühlte, konz. HCl, läfst mindestens 1 Tag stehen, dampft das Filtrat im Vakuum ein und kocht den Rückstand 1 Stde. lang mit 300 ccm HBr (D. 1,49). — *$\alpha$-Oxymethyl-$\gamma$-phenylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$; aus Serin und Phenylisocyanat; man übersättigt die alkal. Lsg. der entstehenden $\beta$-Oxy-$\alpha$-phenylureïdopropionsäure stark mit verd. HCl und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne; kleine Nadeln (aus W.), F. 166—167° (korr. 168—169°), kaum l. in Ä., zll. in w. A. und Essigester. — *Carboxymethylserinäthylester*, $C_7H_{13}O_5N = CH_3O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_2OH)\cdot CO_2C_2H_5$; aus salzsaurem Serinäthylester (entstanden aus 10 g Serin, 50 ccm absol. A. und trockenem HCl), $^{10}/_1$-n. NaOH, chlorkohlensaurem Methyl u. $Na_2CO_3$; fast farblose, dicke Fl., $Kp_{12}$. 181—182°, ll. in W., A. u. Ä. — *$\beta$-Äthoxyl-$\alpha$-aminopropionsäure*, $C_5H_{11}O_3N$; mkr. kleine Nadeln (aus 95%igem w. A.), färbt sich von 230° an, F. gegen 250° (korr. 256°) unter Gasentw., sll. in W., swl. in absol. A.; die wss. Lsg. schmeckt süfs; reagiert gegen Lakmus schwach sauer u. wird durch Kochen mit $Cu_2O$ blau gefärbt; die S. gibt, trocken erhitzt, schwache Pyrrolrk.; wird durch HBr in Serin und Bromäthyl gespalten. — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$; hellblau, l. in 300 Tln. h. W. — *$\beta$-Äthoxyl-$\alpha$-phenylureïdopropionsäure*, $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5OCH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NHC_6H_5$; aus 0,9 g Äthoxylalanin in 6,8 ccm $^1/_1$-n. NaOH u. 0,8 g Phenylisocyanat bei 0°; mkr., sechsseitige Tafeln (aus 80 Tln. h. W.), F. 165—166° (korr. 167—168°), kaum l. in Ä., ll. in A. und Essigester. — *Äthoxylacetaldehydammoniak;* durch Einleiten von $NH_3$ in den Rohaldehyd bei 0°, Erhitzen zum Sd. u. Wiederabkühlen; farblose Nadeln (aus Ä.), F. 79—81°, sll. in W. und A., zerfällt an der Luft sofort in $NH_3$ und Aldehyd, bezw. gelbes Aldehydharz. — *Semicarbazon des Äthoxylacetaldehyds*, $C_5H_{11}O_2N_3$; aus salzsaurem Semicarbazid in W. und Äthoxylacetaldehydammoniak; Rhomboeder (aus W.), F. 85—86°, ll. in W. und A., Essigester und Chlf., zll. in Ä., kaum l. in PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2644—49. 29/9. [23/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

**Emil Fischer** u. **Walter A. Jacobs**, *Spaltung des racemischen Serins in die optisch-aktiven Komponenten.* Die Spaltung gelingt — die Formyl- u. Benzoylverb.

sind in W. zu sehr löslich — leicht mittels der p-Nitrobenzoylverb. Aus derselben lassen sich über das Chinin- und Brucinsalz die aktiven Formen leicht gewinnen u. aus letzteren die Nitrobenzoylgruppen ohne Schwierigkeiten abspalten. Das l-Serin ist die natürliche, in den Proteïnen vorkommende Form, denn es läfst sich mit Hilfe des Esters leicht in sein Anhydrid verwandeln, u. dieses ist identisch mit einem Prod., das bei der Hydrolyse des Seidenfibroins isoliert wurde und unzweifelhaft ein Derivat des in der Seide enthaltenen natürlichen Serins ist.

*p-Nitrobenzoyl-dl-serin*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$; aus racemischem Serin, p-Nitrobenzoylchlorid u. KOH; hellgelbe, dünne Nadeln (aus W.), mkr., meist sechsseitige Platten (aus Essigester), sintert bei 184° (korr.), F. 206—207° (korr.) unter Gasentw. zu einer braunen Fl., l. in 300—400 Tln. k. W., in weniger als 20 Tln. kochendem W., zwl. in k. A. und Eg., ll. in h. Eg. und Methylalkohol, fast unl. in Ä. und PAe., ll. in Ä. bei Ggw. von viel p-Nitrobenzoesäure. — Cu-Salz; mkr., hellblaue Plättchen. — *Chininsalz des p-Nitrobenzoyl-d-serins;* aus 45 g p-Nitrobenzoyl-dl-serin und 57,5 g Chinin in 2 l A. von 50% auf dem Wasserbad; scheidet sich beim Abkühlen ab, das Salz der l-Verb. bleibt in der Mutterlauge; farblose, meist strahlenförmig vereinigte Nadeln (aus 50%ig. A.). — *p-Nitrobenzoyl-d-serin*, aus dem Chininsalz; glänzende, schwach gelbe, rechtwinklige, oft gezahnte Plättchen (aus 10 Tln. h. W.), sintert bei 171° (korr.), F. 186° (189,5° korr.) unter Zers., leichter l. als der Racemkörper, $[\alpha]_D^{20}$ in wss.-alkal. Lsg. = −43,74° (±0,1). — *d-Serin*, $C_3H_7O_3N$; aus der p-Nitrobenzoylverb. mit 8%ig. HCl oder besser mit 16%ig. HBr bei 2½ bis 3-stünd. Kochen; ziemlich grofse Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus W.), wird gegen 207° (korr. 211°) braun und zers. sich gegen 223° (228° korr.) unter Gasentw., l. in 3—4 Tln. W. von 20—25°; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +6,87° (±0,1°); $[\alpha]_D^{25}$ in salzsaurer Lsg. = −14,32° (±0,2°), schmeckt ausgesprochen süfs. — HBr-Salz; radialartig gruppierte Nadeln. — *p-Nitrobenzoyl-l-serin;* man scheidet aus dem Chininsalz mit ¹/₁₀-n. NaOH die Verb. ab, verwandelt das unreine Prod. in das *Brucinsalz* (gelbe, strahlenförmig verwachsene Prismen aus h. W.), zers. dieses mit ¹/₁₀-n. NaOH und säuert an; Eigenschaften wie die d-Verb.; l. in 180 Tln. W. von 25°. — *l-Serin*, dargestellt aus p-Nitrobenzoyl-l-serin analog der d-Verb., Eigenschaften wie d-Serin; natürliches l-Serin schmeckt deutlich süfs mit einem faden Nachgeschmack; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = −6,83° (±0,1°), $[\alpha]_D^{25}$ in salzsaurer Lsg. = +14,45° (±0,2°). — *l-Serinmethylester*, $C_4H_9O_3N$; das HCl-Salz, $C_4H_9O_3N \cdot HCl$ [weifse, mkr. 4- oder 8-seitige, hygroskopische Blättchen, sintert gegen 163°, schm. zu einer braunen Fl., die sich gegen 167° (korr.) unter Gasentw. und Braunfärbung zers.] entsteht mittels der 30fachen Menge Methylalkohol und HCl-Gas und wird durch 2%ig. Na-Methylat zers.; farbloser, stark alkal. reagierender Sirup vom Geruch der Aminosäureester, geht bei 12-stünd. Stehen bei 25° in *l-Serinanhydrid*, $C_6H_{10}O_4N_2$, über; dünne, farblose Nadeln (aus h. W. + A.), F. 247° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{25}$ in wss. Lsg. = −67,46° (±0,5°).

Zur *Spaltung des racemischen Isoserins* haben die Vff. die beiden Formen des *Benzoylisoserins* mittels des Brucin- u. Chininsalzes gewonnen; die beiden Benzoylkörper sind in W. ll., kristallisieren leicht aus Essigester u. bilden schön kristallisierte Ba-Salze; durch Hydrolyse erhält man daraus die aktiven Isoserine; das eine zeigte in 10%ig. wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = +10,45°. — Zur *Spaltung der racemischen Diaminopropionsäure* zerlegten die Vff. das *Dibenzoylderivat* durch das Chinidin- und Chininsalz in die optischen Komponenten, die in etwas mehr als der berechneten Menge verd. NaOH zu 10% gelöst, $[\alpha]_D^{20}$ = −35,76 u. +35,9° zeigten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2942—50. 29/9. [13/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Bloch.

**Emil Fischer**, *Synthese von Polypeptiden. XV.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 453; C. **1906**. I. 1000.) Vf. verlängerte die Kette der Aminosäuren und ver-

vollkommnete den Aufbau der optisch-aktiven Polypeptide mit verschiedenen Aminosäuren. Er gelangte mittels der Synthese zu einem Dodekapeptid aus 1 Leucin- u. 11 Glykokollresten, indem er Bromisocapronyltetraglycylglycylchlorid mit Pentaglycylglycin kuppelte. Die unten beschriebenen komplizierten Prodd. enthalten wahrscheinlich die Aminosäuren mit gerade fortlaufender Kette der N- u. C-Atome aneinander gebunden, so dafs dem Dodekapeptid die Formel:

$$C_4H_9CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NHCH_2CO]_{10}\cdot NHCH_2CO_2H$$

zukommt. — Zur Herst. von optisch-aktiven Polypeptiden, besonders solchen, welche die natürlichen Aminosäuren enthalten, geht man am bequemsten von den optisch-aktiven Aminosäuren aus u. wendet, zumal bei längeren Ketten, *optisch-aktive Halogenfettsäuren* an. Zur Darst. der letzteren überträgt man vorteilhaft die „WALDENsche Umkehrung" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2795. 3146; C. **98**. I. 196. 299) auf die einfachen Aminosäuren, behandelt die so erhaltenen Bromfettsäuren mit $NH_3$ und gelangt zur optischen Antipode der ursprünglichen Aminosäure, und dasselbe findet statt bei der Synthese von Polypeptiden. Geht man z. B. vom d-Alanin aus, verwandelt dieses in die Brompropionsäure, kombiniert deren Chlorid mit Glykokoll und behandelt das Reaktionsprod. mit $NH_3$, so resultiert l-Alanylglycin. Oder führt man d-Leucin in $\alpha$-Bromisocapronylchlorid über u. kombiniert mit Diglycylglycin, so entsteht mit $NH_3$ l-Leucyldiglycylglycin. Das hierbei als Zwischenprod. entstehende aktive Bromisocapronyldiglycylglycin läfst sich ohne erhebliche Racemisierung chlorieren und kann als Ausgangsmaterial zu höher molekularen optisch-aktiven Polypeptiden Verwendung finden. Es ist auch möglich, beide Bestandteile einer racemischen Aminosäure für den Aufbau von Polypeptiden zu verwerten, z. B. spaltet man racemisches Leucin in die optischen Antipoden, stellt aus dem d-Leucin Bromisocapronsäure her, kombiniert diese mit l-Leucin und verwandelt das Bromprod. durch $NH_3$ in das Dipeptid, so erhält man ausschliefslich aus 2 Resten von natürlichem l-Leucin bestehendes l-Leucyl-l-leucin. — Ähnlich den natürlichen Proteïnen gibt die Lsg. des Dodekapeptids in warmem, sehr verd. $NH_3$ mit einer gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ einen starken Nd., der sich erst in überschüssiger $NH_3$ beim starken Verdünnen mit W. auflöst. — Die Überführung der optisch-aktiven Formen in die vielfach besser kristallisierenden racemischen Formen (Vorteil bei der Unters. der Spaltprodd. der Proteïne) gelingt bei *Dipeptiden* durch Erhitzen mit Chinolin, wobei die Dipeptide gleichzeitig in Anhydride verwandelt werden.

Experimenteller Teil. Zur Chlorierung des Carboxyls bei den komplizierteren Bromprodd. genügt die Vorbereitung der letzteren durch Umkristallisieren aus A. nicht mehr u. ist wegen der geringen Löslichkeit darin auch schwer auszuführen; man fällt deshalb aus der k. alkal. Lsg. vorsichtig mit HCl bei niederer Temperatur aus und trocknet über $P_2O_5$ im Vakuum. — Zur Umwandlung der hochmolekularen Bromkörper in die entsprechenden Peptide ist fl. $NH_3$ besser geeignet als wss. $NH_3$. — Zur Esterifizierung eines Peptids suspendiert oder löst man letzteres in trockenem Methylalkohol, leitet unter Kühlung gasförmige HCl ein, verdampft den Methylalkohol unter vermindertem Druck und zers. den salzsauren Ester entweder mit methylalkoh. $NH_3$ oder mit einer Lsg. von Na-Methylat in Methylalkohol.

*$\alpha$-Bromisocapronyltetraglycylglycylchlorid*, $C_{16}H_{25}O_6N_5ClBr = C_4H_9CHBr\cdot CO\cdot(NHCH_2CO)_4\cdot NHCH_2CO\cdot Cl$. Aus haarfein gepulvertem $\alpha$-Bromisocapronyltetraglycylglycin, Acetylchlorid und 3 Mol. $PCl_5$. — *$\alpha$-Bromisocapronylpentaglycylglycylchlorid*, $C_{18}H_{28}O_7N_6ClBr = C_4H_9CHBr\cdot CO\cdot(NHCH_2CO)_5\cdot NHCH_2COCl$. Aus haarfein pulverisiertem $\alpha$-Bromisocapronylpentaglycylglycin, Acetylchlorid und 4 Mol. $PCl_5$. Farblos. — *$\alpha$-Bromisocapronylhexaglycylglycylchlorid*, $C_{20}H_{31}O_8N_7ClBr = C_4H_9CHBr\cdot CO\cdot(NHCH_2CO)_6\cdot NHCH_2COCl$. Schwach gelb.

*α-Bromisocapronylhexaglycylglycin*, $C_{20}H_{32}O_9N_7Br = C_4H_9CHBr \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_6 \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus überschüss. Triglycylglycin u. α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid. Farbloses, lockeres Pulver; mkr. Kugeln, swl. in W., swl. in A., wird gegen 245° (korr.) gelb, dann bräunlich, F. gegen 256—259° (korr.) unter Zers. und Schwarzfärbung; gibt starke Biuretfärbung. Gibt mit wss. oder besser mit fl. $NH_3$ *Leucylhexaglycylglycin*, $C_{20}H_{34}O_9N_8 = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_6 \cdot NHCH_2CO_2H$. Fast farbloses, amorphes Pulver, mkr. Kügelchen (aus 15 Tln. h. W.); wird gegen 200° gelb, dann braun, zers. sich gegen 280—290° vollständig unter Schwarzfärbung; swl. in verd. k. HCl, ll. in verd. Alkalien, l. in $NH_3$; die alkal. Lsg. gibt die Biuretprobe. HCl-Salz, körniges Pulver, swl. in A. — *α-Bromisocapronyloktaglycylglycin*, $C_{24}H_{38}O_{11}N_9Br = C_4H_9CHBr \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_8 \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus Pentaglycylglycin, gelöst in NaOH u. α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid. Lockeres, farbloses Pulver, färbt sich zwischen 244—245° (korr.) gelb, später braun und zers. sich unter Schwarzfärbung gegen 288° (korr.), swl. in h. A. u. W. Na-Salz wl. — *Leucyloktaglycylglycin*, $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10} + H_2O = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_8 \cdot NHCH_2CO_2H + H_2O$. Aus α-Bromisocapronyloktaglycylglycin u. wss. oder besser fl. $NH_3$. Farbloses, lockeres Pulver, swl. in W., ist getrocknet hygroskopisch; färbt sich von 255° (korr.) an gelb, dann braun u. wird gegen 290° (korr.) schwarz, swl. in verd. HCl, ll. in k. rauch. HCl (D. 1,19), wl. in $NH_3$; die alkal. Lsg. gibt stark die Biuretprobe; gibt bei der Hydrolyse mit HCl salzsaures Glykokoll u. Leucin. — HCl-Salz, undeutliche Kristalle. — *α-Bromisocapronyldekaglycylglycin*, $C_{28}H_{44}O_{13}N_{11}Br = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_{10} \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus äquimolekularen Mengen von Pentaglycylglycin u. α-Bromisocapronyltetraglycylglycylchlorid. Wird gegen 230° (korr.) gelb, bei höherer Temperatur braun u. gegen 293° (korr.) fast schwarz, swl. in W. u. A., die alkal. Lsg. gibt stark die Biuretprobe. — *Leucyldekaglycylglycin*, $C_{28}H_{46}O_{13}N_{12} + H_2O = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_{10} \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus α-Bromisocapronyldekaglycylglycin und fl. $NH_3$. Gallertartiger, voluminöser Nd., trocken lockere, fast farblose M., swl. in W., die alkal. Lsg. schäumt stark u. gibt stark die Biuretprobe, ll. in k. rauch. HCl.

*Opt.-aktives α-Bromisocapronyldiglycylglycin*, $C_{12}H_{20}O_5N_3Br = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot (NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH_2CO_2H$. B. aus Diglycylglycin in NaOH u. aktivem α-Bromisocapronylchlorid (aus d-Leucin) in NaOH. Kugelige Agreggate von mkr. Nadeln aus h. W.), sintert bei 163° (korr.), F. 168—169° (korr.) zu einer gelben Fl., sll. in w. A., ll. in Aceton, swl. in Essigester. $[\alpha]_D^{20} = +31{,}98°$ ($\pm 0{,}25°$). — *l-Leucyldiglycylglycin*, $C_{12}H_{22}O_5N_4 = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO(NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus umkristallis. aktivem α-Bromisocapronyldiglycylglycin in $NH_3$ u. A. Mkr. Nädelchen oder sternförmig angeordnete Kristalle von prismatischem Typus (aus h. W. + A), färbt sich gegen 220° (korr.) gelb, F. 230—232° (korr.) unter partieller Zers. zu einer rotbraunen Fl., ll. in k. W., unl. in absol. A.; schmeckt schwach bitter; die alkal. Lsg. gibt Biuretfärbung. $[\alpha]_D^{20} = 45{,}10°$ ($\pm 0{,}1°$). — *d-α-Bromisocapronylglycin*, $C_8H_{14}O_3NBr = C_4H_9CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H$. Darst. Aus Glykokoll gelöst in NaOH und d-α-Bromisocapronylchlorid. Vierseitige, an einer Ecke abgeschnittene Blättchen (aus 12 Tln. koch. W.), sternförmig gruppierte Spiefse (aus A.), F. 84—85° (85—86° korr.), ll. in Aceton, Essigester u. Ä., wl. in Chlf., Bzl. u. PAe. $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = +62,0° ($\pm 0{,}2°$). — *l-Leucylglycin*, $C_8H_{16}O_3N_2 = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot NHCH_2CO_2H$. Aus d-α-Bromisocapronylglycin in $NH_3$ bei 25°. Feine, schwach bitter schmeckende Nädelchen (aus 5 Teilen W. + A.), sintert gegen 235° unter schwacher Gelbfärbung, F. gegen 242° (248° korr.) unter teilweisem Übergang in Anhydrid; in W. leichter l. als die Racemverb. $[\alpha]_D^{20}$ in W. = +81,5 bis +85,99°. — Cu-Salz; tiefblaue Kristalle, zll. in W. — *l-Leucylglycinanhydrid*, $C_6H_{14}O_2N_2 = C_4H_9 \cdot CH \cdot NH \cdot CO$ / $CO \cdot NH \cdot CH_2$. Darst. Aus dem salzsauren Methylester des Leucylglycins

u. methylalkoh. $NH_3$. Mkr. feine Nadeln, sintern gegen 245° unter schwacher Färbung, F. 248—249° (korr. 255—256°); leichter l. in W. als der Racemkörper, die wss. Lsg. schmeckt stark bitter, reagiert neutral; löst kein CuO; ll. in Eg. $[\alpha]_D^{20}$ in 2%ig. wss. Lsg. = +32,95° (±1°), +31,66° (±0,5°). — *Rac. Leucylglycinanhydrid.* B. aus l-Leucylglycin und der 10-fachen Menge Chinolin beim Erhitzen zum Sd. unter Luftabschlufs.

*d-α-Bromisocapronyl-d-alanin*, $C_9H_{16}O_3NBr = C_4H_9CHBr \cdot CO \cdot NHCH(CH_3)CO_2H$. B. aus 2,5 g d-Alanin, gelöst in 28 ccm 1/10-n. NaOH und 5 g d-α-Bromisocapronylchlorid in 35 ccm 1/1-n. NaOH. Feine Nadeln (aus 27 Tln. sd. W.), F. 101—103° (korr.), ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf. u. Ä., l. in Bzl., swl. in PAe. $[\alpha]_D^{20}$ in in absol. alkoh. Lsg. = ±23,3° (±0,2°); gibt mit wss. $NH_3$ l-Leucyl-d-alanin, dessen Anhydrid und eine ungesättigte Verb. — *l-Leucyl-d-alanin*, $C_9H_{18}O_3N_2 = C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot NHCH(CH_3) \cdot CO_2H$. Mkr. schmale, rechtwinklige, bitter schmeckende Platten (aus A.), F. gegen 250° (257° korr.) zu einer gelben Fl., sll. in W., swl. in absol. A., l. in Methylalkohol, $[\alpha]_D$ in 10%ig. wss. Lsg. ca. +10°; $[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol 22,9—23,5° (±0,1°). — Cu-Salz, schmale, blaue Prismen, zll. in W. — *l-Leucyl-d-alaninanhydrid*, $C_9H_{16}O_2N_2 = C_4H_9 \cdot CH \cdot NH \cdot CO$ / $CO \cdot NH \cdot CHCH_3$. Aus l-Leucyl-d-alanin bei 100° oder besser aus dem salzsauren Methylester des l-Leucyl-d-alanins u. methylalkoh. $NH_3$. Bitter schmeckende Nadeln (aus 30 Tln. h. A.), F. 251° (258° korr.), zwl. in w. W., k. A., Aceton u. Essigester, l. in Eg. $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = —28,8° bis 29,2° (±0,2°).

*d-α-Bromisocapronyl-l-leucin*, $C_{12}H_{22}O_3NBr = C_4H_9CHBr \cdot CO \cdot NHCH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. B. aus 10 g l-Leucin in 77 ccm 1/1-n. NaOH, 16,5 g d-Bromisocapronylchlorid und 115 ccm 1/1-n. NaOH. Mkr. Doppelpyramiden (aus Ä.), F. 149° (korr.), ll. in A., Aceton, Chlf. u. Ä., wl. in W. u. PAe. $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester = +16,0 bis +16,45° (±0,1°). — *l-Leucyl-l-leucin*, $C_4H_9CH(NH_2) \cdot CO \cdot NHCH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. B. aus d-α-Bromisocapronyl-l-leucin, gelöst in 25%ig. $NH_3$ bei 25°. Zugespitzte, zu Rosetten vereinigte Blättchen (aus W. oder aus 170 Tln. h. A.), F. 263° (korr. 270°) wahrscheinlich unter B. von Anhydrid. $[\alpha]_D^{20}$ in 1/10-n. NaOH = —13,36 bis —13,43° (±0,4°), $[\alpha]_D$ in W. ca. +7°. — HCl-Salz, Kristalle, sll. in W. — Cu-Salz; blaue Nadeln, wl. in W. — *Carbäthoxyl-l-leucyl-l-leucin*, $C_{15}H_{28}O_6N_2 = C_4H_9 \cdot CH(NHCO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NHCH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. B. aus l-Leucyl-l-leucin, gel. in 1/1-n. NaOH, und Chlorkohlensäureester. Schiefwinklige, sternförmig vereinigte Plättchen (aus Essigester + PAe. oder aus Ä.), F. 147—148° (149—150° korr.), zwl. in heifsem W., ll. in A., Aceton u. Essigester. — *l-Leucinanhydrid* (*l-Leucinimid*), $C_{12}H_{22}O_2N_2$. Darst. Aus dem salzsauren Methylester des l-Leucyl-l-leucins u. methylalkoh. $NH_3$. Mkr. Nadeln oder dünne Prismen (aus h. W. oder Methylalkohol), lange Nadeln (aus 15 Tln. h. A.), F. 270—271° (korr. 277°), sll. in kaltem Eg. $[\alpha]_D^{20}$ in Eg.-Lsg. = —42,5 bis —42,87° (±0,25°).

*l-Brompropionylglycylglycin*, $C_7H_{11}O_4N_2Br$. Darst. Aus Glycinanhydrid, gelöst in 2/1-n. NaOH, l-Brompropionylchlorid und 2/10-n. NaOH. Farblose, zu Drusen verwachsene Prismen (aus 2½ Tln. h. W.), F. 169° (172° korr.), zwl. in A. u. Aceton, wl. in Äther. — *l-Alanylglycylglycin*, $C_7H_{13}O_4N_3 + H_2O = NH_2CH(CH_3) \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H$. B. aus l-Brompropionylglycylglycin u. wss. $NH_3$ von 25% bei 25°. Farblose, monoklin-hemimorphe (v. Wolff) Nadeln (aus 5 Tln. w. W. + A.), verliert bei 100° das Kristallwasser, wird bei 205° gelb, F. gegen 240° (245° korr.) unter Zersetzung, sehr wenig löslich in Alkohol; gibt keine Biuretfärbung. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —29,0 bis —29,4° (±0,1°). — Phosphorwolframat; sehr dünne, 4—6-seitige, schief ausgebildete Blättchen, leicht löslich in warmem Wasser. *l-Alanylglycylglycinmethylester*, $C_8H_{15}O_4N_3$. Farblose Blättchen (aus Essigester + Ä.),

verflüssigt sich zwischen 90—95°, die Schmelze trübt sich bald wieder, ll. in W. mit alkal. Rk., ll. in A., l. in k. Essigester, wl. in Ä., fast unl. in PAe.; geht bei 100° in l-Alanyldiglycyl-l-alanylglycylglycinester u. in ein amorphes Prod. über. — $C_6H_{15}O_4N_3 \cdot HCl$; zu Büscheln vereinigte Nädelchen (aus w. Methylalkohol + Ä.), F. gegen 175° (178° korr.) unter Gasentw.; sll. in W., l. in Methylalkohol, A. u. Ä. — *l-Leucyl-l-leucinmethylester. HCl-Salz*, kleine Prismen (aus w. Bzl. + Ä.). — *l-Alanyldiglycyl-l-alanylglycylglycin*, $C_{14}H_{24}O_7N_6$ = $NH_2CH(CH_3)CO \cdot (NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH(CH_3)CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H$. Weifses, körniges Pulver (aus W. + A.), zers. sich gegen 207° unter Aufschäumen, ll. in W., äufserst wl. in A., $[\alpha]_D^{21}$ in wss. Lsg. = +12,9° (±0,3°), $[\alpha]_D^{22}$ = +13,2° (±0,2°). HCl-Salz; durchsichtig, amorph, sll. in W. $HNO_3$-Salz; durchsichtig, amorph, sll. in W. Phosphorwolframat, amorph, harzartig, in der Hitze ll. — *Methylester.* Rosa gefärbtes Pulver, sintert gegen 175°, F. 185° unter Zers., ll. in W. mit alkal. Rk., gibt starke Biuretfärbung, swl. in A., unl. in Ä. — *Triglycylglycinmethylester*, $C_9H_{16}O_5N_4$ = $NH_2CH_2CO \cdot (NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH_2CO_2CH_3$. Mkr. glänzende Nädelchen oder dünne, garbenförmig vereinigte Prismen (aus Methylalkohol), färbt sich gegen 200° gelb, zers. sich bei 240° unter Schwarzfärbung, ll. in W. mit alkal. Rk., gibt starke Biuretfärbung, zll. in h. Methylalkohol, l. in A., fast unl. in Ä., beim Erhitzen bei 100° beständig. — $C_9H_{16}O_5N_4 \cdot HCl$; mkr. Blättchen, F. 198—200° (korr.) unter Schäumen. — *Triglycylglycinäthylester* (Biuretbase); wird bei 100° nicht verändert.

Darst. von aktiven *Formylleucinen* siehe im Original; nach F. v. Wolff bildet *Formyl-d-leucin* säulenförmige, rhombisch-sphenoidische Kristalle, *Formyl-l-leucin* säulenförmige oder nadelige, rhombisch-sphenoidische, *Formyl-dl-leucin* säulenförmige, rhombisch-holoedrische Kristalle. — *d-α-Bromisocapronsäure.* Darst. aus d-Leucin beim Kochen mit 20%ig. HBr u. Br im NO-Strom; farblos, $Kp_{0,8}$. 90—92°, $[\alpha]_D$ = 49,4°. — *d-α-Bromisocapronylchlorid.* Darst. aus d-α-Bromisocapronsäure und $PCl_5$ bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung; $Kp_{0,5}$. 40—42°. — *Glycinanhydrid.* Darst. aus Glykokollesterchlorhydrat in wss. Lsg. u. etwas weniger als der zur Zerlegung berechneten Menge 11,5-n. NaOH bei —5°; zeigt keine Biuretfärbung. — *Chloracetylglycylglycin;* eine verbesserte Darst. ist im Original angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2893—2931. 29/9. [11/8.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) Bloch.

**James Colquhoun Irvine** und **Agnes Marion Moodie**, *Die Addition von Alkylhaloiden an alkylierte Zucker und Glucoside.* Wenn Lsgg. der Gleichgewichtsmischung von *Tetramethylglucose* in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln von +20 bis auf —20° abgekühlt werden, erleidet die spezifische Drehung nur geringe Veränderung, und beim Wiedererwärmen auf die Anfangstemperatur werden die ursprünglich gefundenen Werte für das Rotationsvermögen genau verdoppelt. Wenn dagegen ein Alkylhaloid als Lösungsmittel benutzt wird, nimmt die spezifische Drehung mit dem Sinken der Temperatur zuerst etwas zu und wird dann bei weiterem Abkühlen schnell vermindert. Beim Wiedererwärmen bis auf 20° zeigt sich deutliche, abwärts gerichtete Multirotation, bevor der Anfangswert wieder erreicht wird. Dieselben Regelmäfsigkeiten zeigen sich bei Lsgg. molekularer Mengen von Zucker und Alkylhaloiden oder Chlorwasserstoff im $CCl_4$.

Die Resultate deuten darauf hin, dafs der Zucker beim Abkühlen Oxoniumverbb. mit den Alkylhaloiden bildet, und zwar scheint die α-Form der Aldose reaktionsfähiger zu sein als das β-Isomere. Dies wurde durch Rotationsmessungen beim Abkühlen einer Lsg. in Isopropyljodid von 20 bis 0° bewiesen: a) Schnelle Abnahme der Drehung bei 0°: Oxoniumbildung. b) Darauffolgende aufwärts gerichtete Multirotation bei 0°: Partielle Umlagerung von β-Form in α-Form des unverbundenen Zuckers. c) Beim Wiedererwärmen auf 20° infolge der Dissociation

der Oxoniumverb. schnelles Ansteigen bei konstanter Temperatur. d) Abwärts gerichtete Multirotation bei 20° bis zum anfänglichen Wert.

*Tetramethyl-α-methylglucosid* verhält sich in $C_2H_5J$-Lsg. beim Abkühlen ebenfalls anormal, aber das β-Isomere gibt kein Anzeichen für Addition des Lösungsmittels. Vergleichbare Resultate wurden mit *Tetramethylmannose* und *Tetramethyl-α-methylmannosid* erhalten, während nichtalkylierte Zucker oder Glucoside bei der Unters. in Mischungen von Methylalkohol und Alkyljodiden negative Resultate lieferten. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 204—5. 18/7.) POSNER.

**Ludwig Ramberg**, *Über die Platosalze einiger schwefelhaltigen, organischen Säuren.* I. *Dixanthogenatoplatina*, $Pt(SCSOC_2H_5)_2$, gelber Nd. aus konz., wss. Lsg. von $K_2PtCl_4$ (4,15 g) und eine solche von K-Xanthogenat (3,20 g). Gelbe Prismen aus Bzl. mit F. 129—130°, ll. in Chlf. Mol.-Gew., Best. in Äthylenbromid, ist nahe das berechnete. — II. *Diäthylthioglykolatoplatina*, $Pt(OCOCH_2SC_2H_5)_2 + 1^1/_2H_2O$. B. aus 24 g Äthylthioglykolsäure, neutralisiert mit $K_2CO_3$ in der Hitze mit $K_2PtCl_4$. Farblose, in gröfseren Stücken grünliche Kristalle. Die Verb. ist in Eg. teilweise polymerisiert, ist ll. in h. W.; F. bei schnellem Erhitzen 187—188°. Die Verb. vermag 1 u. 2 Mol. HCl, HBr, HJ unter B. ein- oder zweibasischer SS. zu addieren. — III. *Diphenylthioglykolatoplatina*, $Pt(OCOCH_2SC_6H_5)_2$. B. aus heifsen Lsgg. von $K_2PtCl_4$ und Natriumphenylthioglykolat, farblose Nadeln aus h. Eg., schmelzen bei 225—226° unter Zers., anscheinend in Eg. nicht polymerisiert. Beim Erhitzen mit W. und $NH_3$ löst sich die Verb. und scheidet beim Erkalten kleine, gelbliche Kristalle von $Pt(OCOCH_2SC_6H_5)_2 + 4H_3N$ aus — IV. *Dithiodiglykolatoplatosäure*, $(HOCOCH_2SCH_2COO)_2Pt$. B. aus den Komponenten in h. Lsg. Nach dem Umkristallisieren aus W. swl., warzenartig gruppierte, fast farblose Nädelchen.

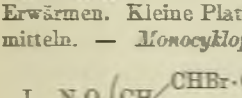
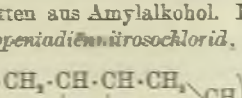
Die beschriebenen Verbb. sind in zwei Klassen zu teilen. Die einen, z. B. das Xanthogenat, haben gelbe Farbe, sind unl. in W., l. in Chlf., addieren $NH_3$ und HCl. Die anderen sind Derivate von SS. mit einem At. S im Mol., sind mehr oder weniger grünlich, lösen sich in W., nicht in Chlf. und addieren $NH_3$ und HCl. (Z. f. anorg. Ch. **50**. 439—45. 21/10. [31/7.] Lund. Univ.-Lab.) MEUSSER.

**N. Menschutkin sen.**, *Die Geschwindigkeit chemischer Umsetzung in der Pentamethylenreihe.* Die Hauptresultate der Untersuchung sind folgende: 1. Die Bildung des geschlossenen *Polymethylenringes* aus einer offenen gesättigten Kette normaler Struktur geht mit zunehmender Geschwindigkeit vor sich. Die Maximalzunahme wurde bei der Bildung des *Pentamethylen*ringes beobachtet. Beim *Hexamethylenring* ist die Zunahme geringer, beim *Heptamethylenring* am geringsten. — 2. Die Geschwindigkeitszunahme beim Ringschlufs einer offenen Kette ist keine spezifische Eigenschaft des Polymethylenringes, sondern ein Phänomen, das bei der B. aller geschlossenen, alicyklischen und heterocyklischen, Ketten beobachtet wird. — 3. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen in demselben Mafse ab, wie die Anzahl der Methylengruppen im Polymethylenring zunimmt. Die Abnahme ist von derselben Ordnung, wie sie bei den homologen Reihen offener, gesättigter, normaler Kohlenstoffketten beobachtet wird. — 4. Die sekundären Polymethylenalkohole, in denen die Hydroxylgruppe an einem Ringkohlenstoff steht, sind typische sekundäre Alkohole. Ihre Veresterungskonstanten sind höher als diejenigen der gesättigten, normalen, sekundären Alkohole. Die Polymethylenalkohole haben also von allen untersuchten sekundären Alkoholen die höchsten Konstanten, und zwar zeigen die *Cyklopentanole* die höchsten, *Cyklohexanol* bedeutend niedrigere und *Cyklopentanol* noch niedrigere Werte.

5. Die Veresterungskonstanten tertiärer Polymethylenalkohole, d. h. solcher, welche an dem hydroxylierten Kohlenstoffatom noch eine Seitenkette besitzen, sind

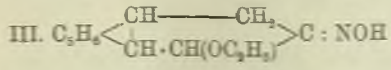
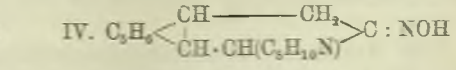
sehr niedrig, aber die Veresterung verläuft normal. Dies ist bei gesättigten tertiären Alkoholen nicht der Fall, sondern ist ein Charakteristikum der Phenole. — 6. Befinden sich Seitenketten in der o- oder in den Di-o-Stellungen, so zeigt sich eine starke Abnahme der Veresterungskonstanten. Diese Wrkg., die gewöhnlich dem Benzolring allein zugeschrieben wird, ist eine allgemeine Eigenschaft aller Klassen von Ketten, gleichgültig, ob offen oder geschlossen und ob nur Kohlenstoffatome oder auch andere Elemente enthaltend. — 7. Befindet sich die Seitenkette in 3- oder 4-Stellung im Polymethylenring, so zeigt sich eine Zunahme der Veresterungskonstanten, und zwar so stark, dafs in der Hexamethylenreihe der Wert der Konstanten den des ersten Gliedes der Reihe übersteigt. — 8. Diese Eigenschaft ist nicht auf den Polymethylenring beschränkt, sondern kommt allgemein allen alicyklischen und heterocyklischen Ringen zu, ist aber ein wichtiges Charakteristikum geschlossener Ketten, da Verbb. mit offener Kette keine solche Geschwindigkeitszunahme zeigen. — 9. Wird ein Hexamethylenring in die offene Kette eines Alkohols eingeführt, so ist die Abnahme der Veresterungskonstante viel gröfser als bei Einführung eines Benzolringes. — 10. Hexamethylen und Hexan üben, wenn sie als Lösungsmittel bei diesen Rkk. benutzt werden, einen beträchtlich verzögernden Einflufs aus. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 203—4. 18/7.) POSNER.

**Alexander Rule**, *Einige neue Derivate des Dicyklopentadiëns. Dicyklopentadiënnitrosobromid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_3$ (I.), entsteht aus einer gekühlten Mischung äquimolekularer Mengen Dicyklopentadiën u. Amylnitrit in Eg. mit 50%iger HBr-Lsg. beim Stehen; sll. in h. Bzl. und Chlf.; wl. in anderen Lösungsmitteln. Kristalle aus Chlf. Zers. sich bei 157°. — *Dibromid des Dicyklopentadiënnitrosobromids*, $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_6$. Aus der Chlf.-Lsg. des Nitrosobromids mit Brom beim Stehen und Erwärmen. Kleine Platten aus Amylalkohol. F. 211°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Monocyklopentadiënnitrosochlorid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (II.). Aus 5 g Cyklo-

pentadiën, 8,8 g Amylnitrit und der berechneten Menge alkoh. HCl in einer Kältemischung. Farblose Nadeln aus A. oder Eg. Zers. sich bei 144° mit schwacher Explosion; ll. in Chlf. — *Monocyklopentadiënnitrosobromid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2Br_2$, entsteht analog. Beide letzteren Körper sind unbeständig und liefern bei den meisten Rkk. Harze.

*Äthoxyisonitrosodicyklopentadiën*, $C_{12}H_{17}O_2N$ (III.), entsteht aus dem Nitrosobromid beim Erwärmen mit überschüssiger Natriumäthylatlsg. Kristalle aus PAe.; l. in Alkali, durch $CO_2$ ölig gefällt. — *Nitrosodicyklopentadiënpyridiniumchlorid*, $C_{15}H_{17}ON_2Cl = HO \cdot N : C_{10}H_{11} \cdot C_5NH_5Cl$. Aus 10 g Nitrosochlorid mit 50 ccm Pyridin beim Kochen. Hygroskopische Kristalle. F. 211°. — *Nitrosodicyklopentadiënpyridiniumbromid*, $C_{15}H_{17}ON_2Br$, entsteht analog. Kleine Würfel aus W. Wird bei 200° dunkel. Die Pyridiniumsalze liefern in wss. Lsg. beim Behandeln mit der berechneten Menge $Ag_2O$ und Erwärmen der mit $H_2S$ behandelten und filtrierten Lösung *Dicyklopentenolonoxim* (*Oxynitrosodicyklopentadiën*). $C_{10}H_{13}O_2N$. Weifses, amorphes Prod. durch Lösen in Bzl. und Fällen mit PAe.; ll. in den meisten organischen Lösungmitteln. F. 110°. Gibt ein öliges Na-Salz. — *Dicyklopentadiënnitrolpiperidin*, $C_{15}H_{22}ON_2$ (IV.). Aus dem Nitrosochlorid mit 2 Mol. Piperidin in

Toluol beim kurzen Aufkochen. Platten. F. 157°; wl. in W.; ll. in den meisten organ.

Lösungsmitteln; l. in SS. und Alkalien. — $C_{15}H_{23}ON_2Cl$. Kristalle; wl. in W. — Pikrat, $C_{21}H_{25}O_8N_5$, entsteht in alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus W. F. 147°. Durch Reduktion mit Natrium und A. entsteht hieraus eine *Diaminbase*. Dickes Öl. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{26}N_2Cl_2$. Kristalle; sll. in W. — Chloroplatinat, $C_{15}H_{26}N_2Cl_6Pt$. Kristalle. F. 249°. (J. Chem. Soc. London **89**. 1339—45. September. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) POSNER.

**Martha Annie Whiteley**, *1,3-Diphenylbarbitursäure und einige gefärbte Derivate derselben. Synthese der 1,3-Diphenylharnsäure. 1,3-Diphenylbarbitursäure* (I.) entsteht beim Erhitzen von Malonylchlorid u. Carbanilid, oder von Malonsäure, $OPCl_3$ und Carbanilid in Chlf. Farblose prismatische Nadeln. F. 238°. — *Dimethyldiphenylbarbitursäure* (II.). Farblose Nadeln. F. 230°. Sublimiert bei etwas höherer

I. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ II. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$

Temperatur. — *Isonitrosodiphenylbarbitursäure* (*Diphenylviolursäure*) (III.). Farblose Nadeln. F. 227° unter Zers. Liefert rote oder violette Salze. — *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{10}O_3N_3\cdot OCO\cdot CH_3$. Farblose Prismen. F. 245°. — *1,3-Diphenyl-5-aminobarbitursäure* (*1,3-Diphenyluramil*) ensteht durch Reduktion der Diphenylviolursäure. Farblose Kristalle. F. 195° unter Zers. Liefert mit Kaliumcyanat *1,3-Diphenyl-ψ-harnsäure* (IV.). Farblose Prismen. F. 217° unter Zers. Hieraus entsteht beim Kochen

III. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}$ IV. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

mit HCl *1,3-Diphenylharnsäure* (V.). Farblose Nadeln. Erweicht bei 238° ist aber bei 306° noch nicht geschmolzen.

1,3-Diphenylbarbitursäure kondensiert sich leicht mit aromatischen Aldehyden und Diazoniumchloriden. — *5-Benzyliden-1,3-diphenylbarbitursäure* (VI.). Hellgelbe,

V. $\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot NH\\|\qquad\qquad\|\\CO\cdot NC_6H_5\cdot C\cdot NH\end{matrix}>CO$ VI. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C:CHC_6H_5$

prismatische Nadeln. Aus Aceton oder Essigester kristallisiert ein Gemisch von farblosen und gelben Nadeln. Beide Formen schm. bei 214° und liefern bei der Reduktion 5-Benzyl-1,3-diphenylbarbitursäure. — *5-Cinnamyliden-1,3-diphenylbarbitursäure*. Hellgelbe Nadeln. F. 268° unter Zers. — *1,3-Diphenylalloxanphenylhydrazon* (VII.). Hellgelbe Nadeln. F. 264° unter Zers. — *1,3-Diphenylalloxan-p-nitrophenylhydrazon*. Orangefarbige Prismen. F. 274°. — *1,3-Diphenylalloxanbenzyl-p-nitrophenylhydrazon* (VIII. oder IX.). Aus 5-Benzyl-1,3-diphenylbarbitursäure u. diazo-

VII. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C:N\cdot NHC_6H_5$ VIII. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_5\\N:NC_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$

tiertem p-Nitranilin. Gelbe Prismen. F. 180° unter Zers. — *Alloxanphenylmethylhydrazon* (X.). Aus Alloxan und Phenylmethylhydrazin. Rote, hexagonale Platten.

IX. $CO<\begin{matrix}NC_6H_5\cdot CO\\NC_6H_5\cdot CO\end{matrix}>C:N\cdot N<\begin{matrix}CH_3C_6H_5\\C_6H_4NO_2\end{matrix}$ X. $CO<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>C:N\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$

F. 189—190° unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 200—1. 18/7.) POSNER.

**D. Vorländer**, *Benzoldiazoniumperchlorat und Phenylakridinperchlorat*. Die Best. kleiner Mengen Perchlorsäure scheitert an dem Fehlen eines hinreichend

wl. Salzes, da auch das $KClO_4$ sich für die Abscheidung geringer Mengen der S. aus verd. Lsgg. als zu ll. erwies. Im Anschluſs an frühere Verss. (LIEBIGS Ann. **310.** 369; C. **1900.** I. 843) hat der Vf. nach anderen wl. Verbb. der Perchlorsäure gesucht. — Eine heiſs gesättigte u. nach dem Erkalten filtrierte Lsg. von N-Phenylakridin (BERNTHSEN, LIEBIGS Ann. **224.** 13) in 2—3%ig. $H_2SO_4$ gibt mit einer Perchloratlsg. (1 : 100) einen voluminösen, aus gelben Nadeln bestehenden Nd. von *Phenylakridinperchlorat.* Aus verdünnteren Lsgg. (1 : 1000) scheiden sich die Kristalle erst nach vorangegangener Trübung ab. Das Reagens wird durch Lösen des Phenylakridins in wss. A. empfindlicher. Die Ggw. einiger anderer SS., namentlich $HNO_3$, beeinträchtigt die Rk. durch B. swl. Ndd. Unterchlorige S. u. Chlorsäure geben in nicht zu konz. Lsgg. mit schwefelsaurem Phenylakridin keinen Nd. — Auch das Akridinperchlorat wurde geprüft. — Unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit von Diazobenzolsalzen mit Alkalisalzen wurde das *Benzoldiazoniumperchlorat*, $C_6H_5N_2 \cdot ClO_4$ durch Diazotieren von Anilin in 20%ig. Perchlorsäurelsg. mittels $NaNO_2$ in W. bei 0—5° oder durch Mischen einer 10%ig. Diabenzolchloridlsg. mit verd. Perchlorsäurelsg. (4 : 100) dargestellt; prismatische Nadeln; explodiert nicht beim Erhitzen mit der Mutterlauge oder mit verd. $H_2SO_4$; zwl. in Perchloratlsg.; wird von W. so leicht gelöst, daſs es zum Nachweis von Perchlorsäure ungeeignet ist. Es explodiert in nassem Zustande beim Reiben und Stoſsen auf Stein oder Eisen, ist in trockenem Zustande noch explosiver, aber sowohl feucht wie trocken haltbarer als Diazobenzolnitrat. — Eine wss. Lsg. von Überjodsäure gab mit Diazochloridlsg. keine Fällung. — Etwas schwerer l. als das Diazoperchlorat aus Anilin sind die entsprechenden Verb. aus *p-Toluidin*, *p-Nitranilin*, *p-Aminobenzoesäure*, *p-Chlor-* u. *p-Bromanilin.* Die Explosivität erscheint in den Diazoperchloraten mit besetzter p-Stellung vermindert, u. die Haltbarkeit ist groſs. — *p-Chlordiazobenzolperchlorat.* Nadeln. — Die *Diazoperchlorate* aus *m-* u. *o-Chloranilin* sowie aus *m-* u. *o-Aminobenzoesäure* sind weniger haltbar als die p-Verbb. u. färben sich bald bräunlich. — In ähnlicher Weise unterscheiden sich die *Diazoperchlorate* aus *o-* u. *p-Anisidin.* Zersetzlich u. in W. verhältnismäſsig ll. ist das *Bisdiazoperchlorat aus Benzidin.* — Ein in W. wl., zur Fällung von Perchlorsäure geeignetes organisches Perchlorat ist nicht gefunden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39.** 2713—15. 29/9. [30/7.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**K. A. Hofmann** und **H. Arnoldi**, *Diazoniumperchlorate.* Für die Darst. von wl. Diazoniumsalzen haben die Vff. im Hinblick auf die Analogie der Diazoniumsalze mit den K-Salzen (HANTZSCH, DAVIDSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 1612; C. **98.** II. 405) die Überchlorsäure als Fällungsmittel verwendet. Die Perchlorate des Diazobenzols, -toluols u. -naphtalins kristallisieren gut u. sind wl. — Diazotiert man Anilin in W. in Ggw. von konz. HCl u. Überchlorsäure mittels $NaNO_2$ unter Eiskühlung, so scheidet sich das *Benzoldiazoniumperchlorat*, $C_6H_5N_2 \cdot ClO_4$, in stark doppelbrechenden Nadeln aus; 1 Tl. löst sich in 70 Tln. W. von 0°; in Ggw. freier Überchlorsäure sinkt die Löslichkeit um ca. 50%. Das trockene Salz explodiert sehr heftig bei leichtem Stoſs. — Das auf analoge Weise aus o-Toluidin dargestellte *Perchlorat des o-Diazoniumtoluols* wird in Nadeln erhalten; 1 Tl. löst sich in 122 Tln. W. von 0°; explodiert schon in ätherfeuchtem Zustande bei leisem Druck sehr heftig. — Beim Diazotieren einer Lsg. von p-Toluidin in W. u. wenig HCl in Ggw. von Überchlorsäure scheidet sich das *Perchlorat des p-Diazoniumtoluols* in mkr. rechteckigen Tafeln von starker Doppelbrechung aus; leichter l. in W. u. weniger explosiv als die entsprechenden Verbb. aus o-Toluidin u. Anilin. — $\alpha$- u. $\beta$-Naphtylamin geben beim Diazotieren in Ggw. von $HClO_4$ sehr kleine doppelbrechende Kriställchen, die in trockenem Zustande sehr heftig explodieren und sich durch

Kuppelungsrkk. als n. Diazoniumsalzen charakterisieren lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3146—48. 29/9. [9/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissens.) SCHMIDT.

**Heinrich Goldschmidt** und **Moritz Eckardt**, *Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen.* Diese Reduktion verläuft viel komplizierter als die mit $H_2S$ (Z. f. Elektroch. **9**. 725; C. **1903**. II. 785) oder die von GOLDSCHMIDT und SUNDE (cf. S. 1056) untersuchte Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lsg. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der alkal. Zinnoxydullsgg. mufsten alle Verss. in indifferenter Gasatmosphäre vorgenommen werden.

I. Verss. über die Beschaffenheit alkalischer Zinnoxydullsgg. Aus den Löslichkeitsverss. geht hervor, dafs das Zinnoxydul in diesen Lsgg. hauptsächlich als *Mononatriumsalz*, $SnO_2HNa$, vorhanden ist. Die Löslichkeit des Zinnhydroxyduls in W. beträgt 0,000 0135 g-Mol. pro Liter, die hydrolytische Konstante des Mononatriumsalzes 0,000 051 und danach die Affinitätskonstante des *Zinnhydroxyduls* ca. 4,10; dasselbe ist somit eine einbasische S. etwa von der Stärke des Phenols.

Um die in den Zinnlsgg. enthaltene Menge freien Alkalis dilatometrisch nach dem Verf. von KOELICHEN (Z. f. physik. Ch. **33**. 129; C. **1900**. I. 1060) zu bestimmen, mufsten elektrolytisch NaCl-freie Lsgg. hergestellt werden. Das gelang in einem im Original näher beschriebenen App., in welchem konz. Natronlauge mit einer rotierenden Zinnanode u. einer Pt-Kathode, während ein H-Strom durchgeschickt wurde, mit nicht zu grofser Stromstärke elektrolysiert wurde. Unter anderen Verhältnissen würde das Zinn leicht passiv werden. — Die dilatometrische Unters. der so hergestellten Lsgg. ergab, dafs in denselben tatsächlich nur Mononatriumsalz vorhanden ist. Bei der Oxydation solcher Lsgg. mit Sauerstoff entsteht das Salz $SnO_3Na_2$.

II. Die Reaktionsprodukte der Reduktion mit alkalischer Zinnlsg. *o-Nitrobenzoesäure* liefert unter Luftabschlufs reduziert eine grüne Fl., der Hauptmasse nach *o-Hydroxylaminbenzoesäure.* Dieselbe S. wird durch Reduktion von *o-Nitrosobenzoesäure*, welche Reduktion mit unendlich grofser Geschwindigkeit erfolgt, erhalten. — *o-Nitrobenzaldehyd* wird sehr schnell zunächst zu *Anthranil* reduziert, das aber durch das Alkali weiter verändert wird. — *m-Nitrobenzoesäure* liefert zunächst Reduktionsprodd., die in die Äthylester übergeführt, eine Kristallmasse vom F. 92—93° geben, und danach als Gemenge von *m-Azo-* und *m-Azoxybenzoesäure* erkannt werden. Erst die weitere Reduktion, die etwa 100 mal langsamer vor sich geht, liefert *Hydrazoverbb.* — *p-Nitrobenzoesäure* liefert gleichfalls zunächst ein Gemisch aus *p-Azobenzoesäure* und p-Azoxybenzoesäure, worin die erstere Verb. vorherrscht. Die Vermutung, als ob diese Azoverbb. auf dem Umweg über Hydroxylaminverbb. durch Einw. des Alkalis entstehen, erwies sich hier als irrig. — *m-Nitrobenzolsulfosäure* gibt gelbgefärbte Azoverbb., daneben aber auch *m-Hydroxylaminbenzolsulfosäure.* — *o-Nitrobenzolsulfosäure* gibt unter Verbrauch von 2 Mol. Zinnhydroxydul eine gelbe Lsg. — *p-Nitrobenzolsulfosäure* gibt eine gelbe Lsg., die leicht, wenn auch langsamer zur *Hydrazoverb.* weiter reduziert wird. — *p-Nitrophenolsulfosäure* gibt auch eine gelbe Lsg.; bei der Titration des noch vorhandenen Zinns mit Jod zeigt sich ein Nachbläuen, das auf die B. einer Hydroxylaminverb. bei der Reduktion deutet, die dann mit J u. HCl eine Nitrosoverb. bilden dürfte. — *m-Nitrophenol* wird dunkelrot, was auf B. von Azo-, resp. Azoxyverbb. deutet. — *m-Nitroanilin* gibt orangegelbe Kristalle, F. 145°, wahrscheinlich ein Gemenge von *m-Azoanilin* und *m-Azoxyanilin.*

III. Geschwindigkeitsmessungen wurden für die Reduktion eine Reihe dieser Verbb. vorgenommen, indem durch Titration mit Jod und Thiosulfat die jeweilig noch vorhandene Zinnkonzentration bestimmt wurde. *p-Nitrophenolnatrium,*

*o-Nitrophenolnatrium*, *o-Nitroanilin* u. *p-Nitroanilin* werden je durch drei Moleküle Zinnoxydul zu den *Aminoderivaten* reduziert. Dagegen verbrauchen *m-Nitrophenolnatrium*, *m-Nitroanilin*, *o-nitrobenzoesaures K*, *m-nitrobenzoesaures Na*, *p-nitrobenzoesaures Na*, *m-nitrobenzolsulfosaures K*, *o-nitrobenzolsulfosaures K*, *p-nitrobenzolsulfosaures K* u. *o-Nitrobenzaldehyd* nur je zwei Moleküle Zinnhydroxydul zur Reduktion. Die Best. der Geschwindigkeit der Reduktion des *m-azoxybenzoesauren Natriums* bot Schwierigkeiten, doch konnte gezeigt werden, dafs Azoxyverbb. durch Zinnhydroxydul viel langsamer reduziert werden als Nitrokörper.

Die folgende Tabelle gibt die Geschwindigkeitskonstanten für die o-, m- und p-Verbb.:

| | ortho- | meta- | para- |
|---|---|---|---|
| Nitranilin . . . . . | 20 | 150 | 13,4 |
| Nitrophenol . . . . . | 5,72 | 40 | 1,57 |
| Nitrobenzoesäure . . . . . | 97 | 130 | 226 |
| Nitrobenzolsulfosäure . . . . | 584 | 273 | 484 |

Die Konstanten sind allgemein viel gröfser als die für die Reduktion in saurer Lsg. erhaltenen.

IV. Theoretisches. Eine Reihe der mit geringen Konzentrationen an Zinn u. Natron ausgeführten Verss. läfst sich gut durch die Gleichung für eine Rk. zweiter Ordnung wiedergeben. Die beobachtete Geschwindigkeit entspricht offenbar der Reduktion zum Nitrosokörper nach dem Schema:

$$RNO_2 + SnHO_2' = RNO + SnHO_3'.$$

Der primär entstandene Nitrosokörper wird dann durch 1—2 Mol. des Reduktionsmittels mit unendlicher Geschwindigkeit weiter reduziert. — Vergröfserung der Konzentration an NaOH oder auch der an Zinn bewirkt bei den meisten Verss. eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, dafs bei Anwesenheit gröfserer Natronmengen merkliche Mengen von *Dinatriumstannit*, $SnO_2Na_2$, in den Lsgg. enthalten sind, die zum Teil hydrolytisch zu *Mononatriumstannit* dissociieren, wobei vorausgesetzt wird, dafs das Dinatriumsalz stärker reduzierend wirkt. Indem aus einer Reihe von Verss. K, die Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion durch *Mononatriumstannit* allein und $K_1$, die Konstante für die Reduktion durch *Dinatriumstannit*, extrapoliert werden, wird die hydrolytische Konstante für das Dinatriumsalz zu 3,8 bestimmt u. danach eine Formel abgeleitet, die in der Tat guten Anschlufs an die Beobachtungen der Geschwindigkeitskonstanten liefert.

Die Entstehung der *Azoxykörper* bei vielen der untersuchten Reduktionen wird gewöhnlich durch die Einw. der in der 1. Phase der Rk. entstehenden Nitrosoverb. auf die in der 2. Phase gebildete *Hydroxylaminverb.* erklärt. Dann würden aber weniger als 2 Mol. Zinnhydroxydul verbraucht werden, u. die Vff. glauben daher, dafs sich die Azoxyverbb. vielmehr durch Zers. der Hydroxylaminverbb. durch das Alkali bilden.

Die B. der *Azokörper* hat Haber (Z. f. angew. Ch. **1900**. 434; C. **1900**. I. 1194) durch Wasserabspaltung von Hydroxylaminverbb. zu erklären versucht; das würde aber nicht das Auftreten als Hauptprod. erklären. Vff. nehmen an, dafs sich zunächst Nitrosoverbb. bilden, die durch weitere Einw. des Reduktionsmittels in einen O-freien Komplex R·N: übergehen, der durch Polymerisation Azokörper bildet nach dem Schema:

I. $R \cdot NO_2 - O = R \cdot NO$, ferner: II. $R \cdot NO - O = R \cdot N:$ u.: III. $2R \cdot N: = R \cdot N : N \cdot R$.

(Z. f. physik. Ch. **56**. 385—452. 17/8. Christiania. Univ.-Lab.) Brill.

**A. Hantzsch**, *Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 1084; C. **1906**. I. 1546). Veranlafst durch die Publikation von KAUFFMANN (s. S. 428) entwickelt Vf. seine Anschauungen über die *Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe.* Die Theorie der Chromophore und Auxochrome ist auch nach Ansicht des Vfs. noch lange notwendig, aber sie zeigt bereits Schwächen und Widersprüche; es liegen Beobachtungen vor, wonach die Auxochrome bald farbvertiefend, bald farbaufhellend wirken können. Die Chinontheorie (besser Umlagerungstheorie zu nennen, da sie auch auf zahllose Nichtbenzolderivate auszudehnen ist) steht nur in scheinbarem Gegensatz zur Auxochromtheorie; nach der Umlagerungstheorie besteht zwischen Chromophor und Auxochrom eine Wrkg., durch welche eine chemische Veränderung (Umlagerung) herbeigeführt werden kann.

Dafs hochmolekulare Nitrokohlenwasserstoffe farbig sein können, hat Vf. nicht bestritten, sind doch selbst nichtnitrierte hochmolekulare KW-stoffe bekannt, welche farbig sind. Vf. hat nur behauptet, dafs konstitutiv unveränderliche Nitrobenzolderivate (im Gegensatz zu den konstitutiv veränderlichen Nitrophenolen) farblos sind. Dieser Satz wird durch KAUFFMANNs Angaben über die Farbe des *Nitrohydrochinondimethyläthers* nicht widerlegt. Dieser Äther ist nach Unters. des Vfs. sehr zersetzlich und nicht in reinem Zustande erhältlich.

Die von KAUFFMANN angefochtenen Formeln von Derivaten des Succinylobernsteinsäureesters, welche von HANTZSCH und HERRMANN vor 18 Jahren aufgestellt wurden, bedürfen in der Tat einer Umformung (vergl. das folgende Referat), aber nicht deshalb, weil sie nicht chinoid sind; können doch sogar offene einfache Diketone, wie Diacetyl, farbig sein.

Was die Absorptionserscheinungen im Ultraviolett betrifft, so wird gerade durch die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete von BALY (J. Chem. Soc. London **89**. 518; C. **1906**. I. 1232. 1820) die Theorie des Vfs. bestätigt. Die Absorptionskurven der farblosen Alkohollsgg. von p-Nitrophenol und p-Nitroanisol fallen auch im äufsersten Ultraviolett zusammen, dagegen liegt die Absorptionskurve des dunkelgelben aci-p-Nitrophenolnatriums ganz entfernt und verläuft ganz anders. Auch in der o-Reihe sind die Beobachtungen BALYs solche, wie sie nach der Theorie des Vfs. zu erwarten waren. Im sichtbaren und unsichtbaren Spektrum erweisen sich also die echten, nicht isomerisierten Nitrophenolderivate als optisch identisch und als verschieden von den aci-Formen.

Die Chromophor- und Auxochromtheorie ist nach Vf. namentlich da, wo die Farbintensität chromophorer Moleküle durch Auxochrome gewissermafsen kontinuierlich gesteigert wird, auch jetzt noch unentbehrlich; aber für die zahlreichen Stoffe, deren Körperfarbe sich bei gewissen einfachen chemischen Veränderungen (z. B. durch Salzbildung) verändert, ist die Umlagerungstheorie sicher zutreffend; die Körperfarbe ändert sich in diesen Fällen nicht kontinuierlich, sondern sie erscheint und verschwindet im Gefolge intramolekularer Umlagerung diskontinuierlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3072—80. 29/9. [14/8.].) PRAGER.

**A. Hantzsch**, *Über Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern.* Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei Nitrophenolderivaten treten auch bei zahlreichen anderen Körpern auf: die freien Wasserstoffverbb. sind häufig farblos oder schwach farbig, die Alkalisalze intensiv farbig, die Alkyl- und Acylderivate farblos. Dafs derartige Farbänderungen auf Veränderung der Konstitution beruhen, hat Vf. für die Nitrophenolderivate durch den Nachweis der Existenz isomerer Nitrophenoläther bewiesen. Den Beweis der Isomerisierbarkeit der übrigen tautomeren Verbb. erblickt Vf. in dem Vorhandensein einer Salzverschiedenheit bei diesen: eine farblose Säure, die in der Regel farbige Salze er-

zeugt, liefert mit anderen Metallen farblose Salze. So liefert der farblose Salicylaldehyd $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ das farblose Ammoniumsalz $NH_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, dagegen das farbige K-Salz $O : C_6H_4 : CH \cdot OK$.

Vom Standpunkt dieser Umlagerungstheorie hat man folgende vier Fälle zu unterscheiden. Der Fall I: Wasserstoffverbb., Alkyl- und Acylverbb., feste Salze (mit farblosen Metallen) und Ionen sämtlich farblos (oder gleichfarbig) bedeutet die absolute konstitutive Unveränderlichkeit des Säurerestes XO bei den Substitutionen XOH, $XOCH_3$, XOMe. Der Fall II: Wasserstoff- und Alkylverbb. farblos, Ionen und Salze mit farblosen Metallen farbig, bedeutet, dafs derartige Wasserstoffverbb. Pseudosäuren sind, oder dafs die Halochromie hier auf Umlagerung zurückzuführen ist (Beispiel: Trinitromethan, $(NO_2)_3CH$, farblos, aci-Trinitromethanalkali, $(NO_2)_2C : NO \cdot OMe$, dunkelgelb). Der Fall III: Wasserstoffverb. (meist schwach) farbig, Alkylverb. farblos, Salze und Ionen von derselben, aber intensiveren Farbe, wie die Wasserstoffverb., ist folgendermafsen zu deuten: die schwach farbige Wasserstoffverb. ist eine feste Lsg. von farbiger echter Säure in farbloser Pseudosäure, die farblose Alkylverb. entspricht dem Typus der Pseudosäure, die farbigen Salze entsprechen dem Typus der echten Säure. Den kompliziertesten Fall IV veranschaulicht Vf. am Anthrachinon und Alizarin folgendermafsen: Stammsubstanz (Anthrachinon), sowie deren nicht isomerisierbare Derivate (Alizarindiacetat, Alizarindimethyläther) bereits farbig (gelb), isomerisierbare Hydroxylderivate (Alizarin) intensiv farbig (rot), Salze (aus Alizarin) noch dunkler (violett). Hier sind die gelben Formen echte Dioxyanthrachinonderivate (Formel I.), das freie rote Dioxyanthrachinon erscheint als partiell, die violetten Farbstoffsalze als total chinoid isomerisiert (Formel II.).



Nomenklatur. Die bisher gebrauchte Vorsilbe *aci* für die durch Isomerisation hervorgehenden farbigen Formen ist nicht in allen Fällen zweckmäfsig, da es sich bei den Isomerisationen nicht immer um erhebliche Aciditätsunterschiede handelt. Vf. benutzt deshalb die Vorsilbe *chromo* statt aci zur Bezeichnung der farbigen Formen. Die in den schwachfarbigen Wasserstoffverbb. vorhandenen Gleichgewichte werden durch die Vorsilbe *merochromo* gekennzeichnet.

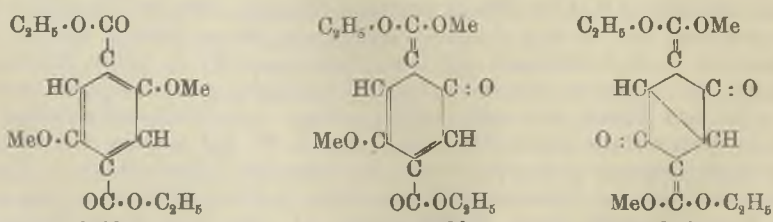
Die experimentelle Bearbeitung erstreckt sich auf die Isomerisation von Oxybenzaldehyden, aromatischen Oxyketonen und Oxybenzoesäurederivaten. Es seien hier hauptsächlich die experimentellen Ergebnisse hervorgehoben.

Isomerisation von Oxybenzaldehyden (nach Verss. von **W. Prätorius** und **Edith Morgan**). Sämtliche Salze und Ionen aus *p-Oxybenzaldehyd*, sowie die seines Monobrom- u. Dibromderivats sind farblos. Die Salze des *m-Oxybenzaldehyds* sind in festem und wasserfreiem Zustande ebenfalls farblos, geben aber gelbe wss. Lsgg. Das $NH_4$-Salz $HOC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot NH_4$ entsteht beim Überleiten von $NH_3$-Gas über den Aldehyd; es geht im Exsikkator wieder in freien Aldehyd über. Der *o-Oxybenzaldehyd* bildet folgende farblose Salze: Saures K-Salz, $C_7H_5O_2K \cdot C_7H_6O_2$, saures Na-Salz, $C_7H_5O_2Na \cdot C_7H_5O_2$, neutrales $NH_4$-Salz, $NH_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, F. 85°. In wss. Lsg. und auch in kristallwasserhaltigem, festem Zustand sind die sauren Salze gelb, z. B. kristallisiert das saure Na-Salz aus W. in gelben Blättchen mit $^1/_2 H_2O$. Die neutralen Alkalisalze des Salicylaldehyds, z. B. $C_7H_5O_2K$, ferner das Pb-, Hg- und Tl-Salz sind gelb gefärbt. *Mono-* und *Dibromsalicylaldehyd* lösen sich in nicht dissociierenden Fll. farblos, aber in W. und auch in A. gelb, Alkali- und Ammoniumsalze sind gelb, ebenso die Salze mit Trimethylamin u. Piperidin. *Resorcylaldehyd* und *Phloroglucinaldehyd* bilden farblose Alkalisalze, dagegen mit Pb, Tl und Hg gelbe Salze. Bemerkenswert ist, dafs auch *Hydrosalicylamid* in

farbloser und farbiger Form existiert. Das bekannte Hydrosalicylamid vom F. 160° ist gelb, entspricht also der Formel $N_2(:C_6H_4:CH\cdot OH)_3$, das farblose Hydrosalicylamid, $(HO\cdot C_6H_4\cdot CH:)_3N_2$, entsteht aus dem gelben beim Digerieren mit fl. $NH_3$ bei —40°; es geht bei steigender Temperatur rasch wieder in das gelbe Produkt über. Die Lsgg. von Hydrosalicylamid in verschiedenen Fll. sind verschieden stark gefärbt, enthalten also Gleichgewichte beider Formen.

Isomerisation von aromatischen Oxyketonen (nach Verss. von **M. B. Blackler**). *p-Oxybenzophenon* bildet ein gelbes Ammoniumsalz und ein gelbes K-Salz, $C_{13}H_9O_2K\cdot C_2H_6O$; letzteres Salz ist auch nach Abgabe des A. gelb. — *Monobrom-p-oxybenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)^1Br^2$, aus 4 g Keton, 100 g Eg. u. 3,1 g Br, kristallisiert aus Eg. oder Bzl. in farblosen Nadeln, F. 180—181°; ist in indifferenten Fll. farblos, in Alkalien gelb l. Das K-Salz ist gelb, aber heller als das Salz des bromfreien Ketons. — *Dibrom-p-oxybenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)^1Br_2^{2,3}$, durch Bromieren mit der doppelten Menge Br erhältlich, bildet farblose Nadeln, F. 151—152°, ist in allen Mitteln farblos löslich und bildet farblose Salze. — *2,4-Dioxyacetophenon* ist farblos und in k. Alkalien farblos l., beim Erhitzen werden die Lsgg. aber gelblich, beim Erkalten wieder farblos. — *2,4-Dioxypropiophenon* ist; entgegen einer vorhandenen Literaturangabe, farblos und bildet farblose Salze. Es kristallisiert mit $1H_2O$ und schm. als Hydrat bei 56°, wasserfrei bei 97,5°. — *m-Methyl-o-oxybenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)^2(CH_3)^5$, ist citronengelb und gibt gelbe Lsgg. Werden die Alkalisalze, in Ä. oder Chlf. suspendiert, mit Säurechloriden geschüttelt, so entstehen die farblosen Acylderivate; das *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{16}O_3$, bildet Nadeln, F. 86°. — *2,5-Dimethoxybenzophenon* wurde, entgegen einer vorliegenden Angabe, farblos erhalten. — *α-Oxynaphtyl-β-methylketon*, $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$, ist gelblich, bildet gelbliche Lsgg., tiefgelbe Alkalisalze, dagegen farblose Acylderivate. — *Acetylderivat*, $C_{14}H_{12}O_3$, Prismen oder Tafeln, F. 107,5°. *Benzoylderivat*, $C_{19}H_{14}O_3$, Prismen, F. 131°. — *α-Oxynaphtyl-β-äthylketon*, $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_2H_5$. Bildung aus α-Naphtol, Propionsäure und $ZnCl_2$ bei 160—170°. Grüngelbliche Blättchen, F. 81°, bildet gelbe Salze. *Benzoylderivat*, farblos, F. 97°. — *Bromoxynaphtylmethylketon*, $C_{12}H_9O_2Br$, durch Bromieren erhalten, bildet gelbe Nadeln, F. 126—127°; die Lsgg. sind gelb. Na-Salz, gelbe Tafeln mit $3^1/_2H_2O$. *Acetylderivat*, farblose Nadeln, F. 107°. *Benzoylderivat*, farblos, F. 133—134°. — *Bromoxynaphtyläthylketon*, gelbe Nadeln, F. 98°. *Benzoylderivat*, farblose Nadeln, F. 126°. — *Tetraoxyphenylnaphtylketon*, $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$, aus Gallussäure und α-Naphtol erhalten, ist grüngelb, bildet aber, entgegen der Literaturangabe, ein farbloses *Tetraacetat*, F. 130°.

Isomerisation von Oxybenzoesäurederivaten. Diese Isomerisation findet viel schwieriger statt, als diejenige der Oxybenzaldehyde und aromatischen Oxyketone. Die Oxybenzoesäuren selbst und ihre Derivate sind farblos; erst durch zweimalige Einführung von Hydroxyl u. Carboxäthyl in doppelte o-Stellung treten isomere Chromoverbb. und farbige Salze auf. Dies zeigt sich bei den Derivaten des *Succinylobernsteinsäureesters* und speziell des *Hydrochinondicarbonsäureesters*. Für die Metallsalze des letzteren ergeben sich die folgenden drei Typen:




farblos schwach farbig stark farbig

Die konstitutiv unveränderlichen Derivate sind auch in dieser Reihe von Verbb. farblos, so das *Dibenzoat*, $C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2(CO_2H)_2$, Nadeln, F. 172°. — *Dichlorhydrochinondicarbonsäureester*, $C_6Cl_2(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, ist farblos, bildet ein farbloses Alkoholat, in der Kälte farblose, alkoh. Lsgg., ist dagegen geschmolzen, sowie in benzolischen oder h. alkoh. Lsg. grünlichgelb. Von den sauren Salzen des Esters sind gelb: das Na-, K-, Rb-, $NH_4$- u. Methylaminsalz; schwachgelb: das Piperidin- und Dimethylaminsalz; farblos: die Trialkylaminsalze, obgleich auch diese gelbe, wss. Lsgg. liefern. Das *Diacetat*, $C_6Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, ist farblos und schmilzt bei 183°. — *Dibromhydrochinondicarbonsäureester* liefert das farblose *Dibenzoat*, $C_6Br_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, F. 183°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3080 bis 3102. 29/9. [14/8.].) PRAGER.

**L. Spiegel, N. Munblit** und **H. Kaufmann**, *Über Äther der Aminokresole und deren Derivate.* Vor einiger Zeit haben SPIEGEL und SABBATH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1938; C. **1901**. II. 219) bei den p-Aminophenoläthern den Einfluſs der $C_2H_5$-Gruppe in physiologischer Hinsicht gezeigt, insofern als von den Äthern des p-Oxyphenylcarbamids nur der Äthyläther (Dulcin) ausgesprochen süſsen Geschmack aufwies. Wie die Vff. durch Darst. von Nitro- und Aminokresoläthern und ihren Derivaten jetzt festgestellt haben, sind die Kernhomologen des Dulcins diesem nicht gleichwertig, auch läſst sich eine durch Kernsubstitution eingetretene Verschiebung durch Änderung des ätherifizierenden Alkyls nicht ausgleichen. — Das *3-Nitro-2-kresol* wird von dem Dinitrokresol durch Dest. mit Wasserdampf getrennt und aus Bzn. umkristallisiert. *K-Salz.* Scharlachrote Kristalle. — Das *5-Nitro-2-kresol* schm. nach dem Umkristallisieren aus W. oder Bzn. bei 82—85°, bezw. 79—80° (vgl. dagegen NEVILE, WINTHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2978). — *K-Salz.* Bräunlich. — Das nach WITT, NOELTING und COLLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3636) dargestellte *4-Nitro-2-kresol* wird von dem gleichzeitig gebildeten Nitroindazol durch Kochen mit überschüssiger $Na_2CO_3$-Lsg. getrennt; beim Erkalten der Lsg. scheidet sich das Nitrokresol aus. — *Na-Salz.* Rotgelb. — Die Nitrokresoläther wurden meist nach RIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 780) aus den Alkalisalzen mittels Alkylhalogenverb. erhalten. Zur Reduktion wurde fast in allen Fällen Sn + HCl verwendet.

Der *Methyläther des o-Nitrokresols* wird beim Erhitzen von o-Nitrokresolkalium mit $CH_3J$ und Methylalkohol auf 115° erhalten. — *Hydrochlorid des o-Aminokresolmethyläthers.* $C_8H_{11}ON \cdot HCl$. Kristalle aus A. durch Ä., F. 168°; sll. in W. und A.; färbt sich an der Luft bläulich. — Bei mehrstündigem Erwärmen des Hydrochlorids in W. mit Harnstoff auf dem Wasserbade entsteht das *2-Methoxytolyl-3-carbamid*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; Blättchen aus A. durch h. W., F. 150°; ll. in A. und h. W., fast unl. in k. W. — Aus dem Hydrochlorid und Rhodanammonium in wss. Lsg. wird das *2-Methoxytolyl-3-thiocarbamid*, $C_6H_9O \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, dargestellt; Kristalle aus A. durch h. W., F. 137°; ll. in A., fast unl. in W. — Durch 16-stdg. Erwärmen von o-Nitrokresolkalium mit $C_2H_5Br$ und A. auf dem Wasserbade entsteht der *3-Nitro-2-kresoläthyläther*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NO_2$; gelbes Öl, Kp. 249 bis 250°. — *3-Amino-2-kresoläthyläther*, $C_9H_{11}O \cdot NH_2$. Gelbliches Öl. — $C_9H_{13}ON \cdot HCl$. F. 189°; ll. in A. und W., unl. in Ä.; färbt sich an der Luft rötlich. — Das analog der Methoxyverb. gewonnene *2-Äthoxytolyl-3-carbamid*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, kristallisiert in Nädelchen vom F. 183°; fast unl. in k. W., ohne süſsen Geschmack. — *2-Äthoxytolyl-3-thiocarbamid*, $C_{10}H_{14}ON_2S$. In A. ll., in W. fast unl. Kristalle, F. 140°. — Durch 15-stdg. Erhitzen von o-Nitrokresolkalium und Propylbromid in Propylalkohol auf 160° wird der *3-Nitro-2-kresolpropyläther*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_3H_7) \cdot NO_2$, dargestellt; gelbliches Öl, Kp. 210—212°; unl. in W., ll. in A. und Ä. — *3-Amino-2-kresolpropyläther*, $C_{10}H_{15}O \cdot NH_2$. Öl, das sich an der Luft rötlich färbt. — $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$.

F. 178°. — *2-Propyloxytolyl-3-carbamid*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$. Nadeln aus A. durch W., sll. in A., fast unl. in W.; schmeckt nicht süfs. — *2-Propyloxytolyl-3-thiocarbamid*, $C_{11}H_{16}ON_2S$. Kristalle, F. 124°; ll. in A., swl. in W.

Der *3-Nitro-2-kresolallyläther*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_3H_5) \cdot NO_2$, entsteht bei 2-stdg. Kochen von o-Nitrokresolkalium mit Allyljodid und Allylalkohol; gelbes, in A. und Ä. ll. Ö. — *3-Amino-2-kresolallyläther*, $C_{10}H_{11}O \cdot NH_2$. Rötliches, mit Wasserdampf flüchtiges Öl, ll. in A. und Ä., wl. in W. — $C_{10}H_{13}ON \cdot HCl$. Kristalle, F. 160°; sll. in W. und A. — Aus dem Hydrochlorid und K-Isocyanat in W. wird das *2-Allyloxytolyl-3-carbamid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, erhalten; Nadeln aus h. A. durch W., F. 137°; fast unl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, l. in A. — *2-Allyloxytolyl-3-thiocarbamid*, $C_{11}H_{14}ON_2S$; Nadeln aus h. W., F. 130°; zll. in h. W. — Beim Erwärmen von o-Nitrokresolkalium mit Benzylchlorid in A. auf dem Wasserbade entsteht der *3-Nitro-2-kresolbenzyläther*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$; rötliches, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl; unl. in W., ll. in A. und Ä. — Durch Fe und 1%ig. Essigsäure wird der Nitrokörper zum *3-Amino-2-kresolbenzyläther*, $C_{14}H_{13}O \cdot NH_2$, reduziert; rötliches, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtiges Öl. — $C_{14}H_{15}ON \cdot HCl$. Kristalle aus A. durch Ä.; F. 178°; zll. in A.; wird durch W. gespalten; kann mit A. auf 80° ohne Zers. erwärmt werden. — Das Hydrochlorid in Alkohol gibt mit K-Isocyanat in W. bei 65° das *2-Benzyloxytolyl-3-carbamid*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$; Kristalle aus A. durch W., F. 113°; schmeckt nicht süfs.

Durch mehrtägiges Erhitzen von 5-Nitro-2-kresolkalium mit $C_2H_5J$ und A. auf 130° entsteht der *5-Nitro-2-kresoläthyläther*, $C_9H_{11}O_3N$, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 71°. — *5-Amino-2-kresoläthyläther*. Mit Wasserdampf flüchtiges Öl. — $C_9H_{13}ON \cdot HCl$. Kristalle, F. 210°. — Das beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Harnstoff in wss. Lsg. erhaltene *2-Äthoxytolyl-5-carbamid*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, kristallisiert aus W. oder verd. A. in Nadeln, F. 158°; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, l. in A.; hat keinen süfsen Geschmack.

Aus 4-Nitrokresolnatrium und $C_2H_5J$ in absol. A. auf dem Wasserbade wird der *4-Nitro-2-kresoläthyläther*, $C_9H_{11}O_3N$, gewonnen; fast farblose Nadeln aus A., F. 61°; zll. in A. und Ä., unl. in W.; flüchtig mit Wasserdampf. — Der aus der Nitroverb. durch $SnCl_2$ + HCl in alkoh. Lsg. dargestellte *4-Amino-2-kresoläthyläther*, $C_9H_{13}ON$, ist ein hellgelbes, an der Luft sich dunkel färbendes Öl; Kp. 249—250°; ll. in A. und Ä.; erstarrt in einer Mischung von Eis + NaCl. — $C_9H_{13}ON \cdot HCl$. Nadeln aus gleichen Teilen A. und Ä., F. 245°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — Das aus dem Hydrochlorid und K-Isocyanat dargestellte *2-Äthoxytolyl-4-carbamid*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln, F. 161°; ll. in Methylalkohol, sll. in A., unl. in W. und Ä.; geschmacklos. — *2-Äthoxytolyl-4-thiocarbamid*, $C_{10}H_{14}ON_2S$; aus dem Hydrochlorid, Rhodankalium u. wenig W. bei 120° gewonnen; Nadeln aus Methylalkohol, F. 198°; ll. in A. und Methylalkohol, wl. in W.; schmeckt intensiv bitter. — Durch Diazotieren des salzsauren Aminokresoläthers in HCl und Reduktion des Diazoniumchlorids mit $SnCl_2$ + HCl wird das *2-Äthoxytolyl-4-hydrazin*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH_2$, erhalten; Öl, verharzt leicht, färbt sich an der Luft dunkelbraun; nicht unzers. destillierbar; riecht dem Phenylhydrazin ähnlich; wl. in W., ll. in A. und Ä.; reduziert Ag- und Cu-Lsg. in der Kälte. — $C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä., schm. bei 185—186° unter Zers. — Beim Erhitzen des salzsauren Hydrazins in W. mit Traubenzucker und Na-Acetat entsteht das *2-Äthoxytolyl-4-d-glucosazon*, $C_{24}H_{34}O_6N_4$; gelbe, mkr. Kristalle, F. 168°; unl. in W., zll. in A. — Das aus dem Aminokresoläther und Chlorkohlensäureester in Ä. dargestellte *2-Äthoxytolyl-4-urethan*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, kristallisiert aus Ä. in Nadeln, F. 68°; unl. in W., sll. in A., Ä. und Aceton.

Durch 8-stdg. Kochen von 4-Nitrokresolnatrium mit Äthylenbromid in A. wird neben dem Nitrokresoläthyläther der *4-Nitrokresol-2-glykoläther*, $C_2H_4[O \cdot C_6H_3(NO_2)$

$(CH_3)]_2$, erhalten; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 202°; swl. in A. und Ä., l. in Bzl. — Durch Reduktion der Nitroverb. mit $SnCl_2 + HCl$ in A. wird der *4-Amino-2-kresolglykoläther*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$, dargestellt; Nadeln aus Bzl., F. 129°; unl. in W., zwl. in A. und Ä., l. in Bzl., nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Durch Kochen des salzsauren Aminokresolglykoläthers in wss. Lsg. mit K-Isocyanat entsteht der *2-Äthylendioxytolyl-4-harnstoff*, $C_9H_4(O \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$; gelbes Kristallpulver aus A. durch W., F. 218°; fast unl. in W., ll. in A. und Eg.; schmeckt schwach bitter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3240—51. 29/9. [4/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Pharmak. Inst.) SCHMIDT.

**M. Bakunin**, *Einwirkung von Benzylchlorid auf die Aminophenole.* (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **33**. I. 495; C. **1903**. II. 831, sowie Vf. u. Mitarbeiter, Gaz. chim. ital. **33**. II. 454 u. ff.; C. **1904**. I. 654. 655.) Die Rk. zwischen Aminophenolen u. $C_6H_5CH_2Cl$ verläuft nach den Gleichungen I. und II.:

$$\text{I.}\quad C_6H_4(NH_2)OH + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_4(NHC_7H_7HCl)OH,$$
$$\text{II.}\quad C_6H_4(NH_2)OH + 2C_6H_5CH_2Cl = C_6H_4[N(C_7H_7)_2HCl]OH + HCl$$

unter B. von Mono- u. Disubstitutionsprodd. Die Ggw. von Zn hat auf den Verlauf dieser Rkk. keinen weiteren Einflufs; in Form ihrer Chlorhydrate vermögen die Aminophenole nicht zu reagieren. Die Chlorhydrate treten jedoch bei Ggw. von Zink in Rk., wobei die intermediäre B. einer Organometallverb. anzunehmen ist. W., Alkalien und Zink setzen weit leichter in der p- als in der o-Reihe aus dem Chlorhydrat des Dibenzylaminophenols die Base in Freiheit, woraus sich auch erklärt, dafs bei der Rk. zwischen Aminophenol u. $C_6H_5CH_2Cl$ bei Ggw. von Zink nur in der p-Reihe das freie Dibenzylaminophenol entsteht, während in der o-Reihe sich zum gröfsten Teil das entsprechende Chlorhydrat bildet. Die Chlorhydrate der Monobenzylaminophenole sind beständiger gegen W. und Zink.

Experimenteller Teil. *p-Aminophenol* liefert beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit $C_6H_5CH_2Cl$ a) vorwiegend *Chlorhydrat des p-Dibenzylaminophenols*, $C_6H_4[N(C_7H_7)_2HCl]OH$, aus A. kurze, monokline Prismen, F. 224°, aber schon früher gegen 200° erweichend, fast unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf., Toluol u. Essigester, ll. in W., dabei, schneller mit Alkalien oder beim Kochen der alkoh. Lsgg. mit Zn, die freie *Base*, F. 127°, liefernd. Diese läfst sich leicht, auch durch Behandlung mit $CH_3COCl$ oder $C_6H_5COCl$, in das Chlorhydrat zurückführen. — b) *Chlorhydrat des p-Monobenzylaminophenols*, $C_6H_4(NHC_7H_7HCl)OH + H_2O$, lange, weifse Prismen, F. mit Kristallwasser gegen 130° und dann 172°, unzers. sich verflüchtigend, l. in A. und W., fast unl. in Ä., Bzl., Xylol, swl. in Chlf.; wird von W. nicht zers. Die freie *Base*, $C_6H_4(NHC_7H_7)OH$, bildet glänzende Blättchen, F. 89—90°. Bei Ggw. von Zn entsteht als Hauptprodukt bei der Reaktion das freie *p-Dibenzylaminophenol*, $C_6H_4[N(C_7H_7)_2]OH$, farblose Nadeln oder Prismen, F. 127°, zl. in A., Ä., Bzl., swl. in W., sich leicht rötend. — *o-Aminophenol* liefert mit $C_6H_5CH_2Cl$ ebenfalls das *Chlorhydrat des o-Dibenzylaminophenols*, $C_6H_4[N(C_7H_7)_2HCl]OH$, farblose, reguläre Oktaeder, F. 200—205°, fast unl. in Ä., PAe., Bzl., wl. in W., aber dagegen beständiger als die isomere p-Verb. Die freie Base u. ebenso die anderen Rk.-Prodd. liefsen sich bisher noch nicht rein gewinnen. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 211—27. 5/9. 1906. [Juli 1905.] Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**Carl Mettler**, *Die elektrolytische Reduktion aromatischer Carbonsäuren.* Bei der Reduktion der Benzoesäure entstehen, je nachdem man von der freien S. oder von ihren Alkalisalzen ausgeht, verschiedene Endprodd. Wird die S. in alkal. Lsg. durch Na-Amalgam (HERMANN, LIEBIGS Ann. **132**. 75) oder elektrolytischen H (MARIE, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1331; C. **1903**. II. 107) reduziert, so geht

sie in Tetrahydrobenzoesäure über. In mineralsaurer Lsg. entsteht durch Na-Amalgam (HERMANN) oder durch elektrolytischen H von hoher Überspannung (METTLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1745; C. **1905**. I. 1637) der Benzylalkohol; der Bzl.-Kern bleibt also intakt, und die $CO_2H$-Gruppe wird in die $CH_2OH$-Gruppe übergeführt. — Unter analogen Bedingungen werden die Phenylessigsäure, die Triphenylessigsäure und die Hexahydrobenzoesäure nicht verändert. — Substituierte Benzoesäuren, die der Vf. untersucht hat, zeigen bei der elektrolytischen Reduktion in mineralsaurer Lsg. mit Ausnahme einiger Phenolcarbonsäuren u. in o-Stellung zum $CO_2H$ disubstituierten Benzoesäuren das gleiche Verhalten wie die Benzoesäure selbst; sie geben die entsprechenden Benzylalkohole in 60—85 % Ausbeute. — Sekundäre Erscheinungen zeigen die Jodbenzoesäuren, indem die o-Verb. fast vollständig, die m-Verb. teilweise in den halogenfreien Benzylalkohol übergeführt werden. — Bei den Dicarbonsäuren nimmt die analoge Reduktion je nach der gegenseitigen Stellung der $CO_2H$-Gruppen einen verschiedenen Verlauf; die Phtal- u. die Terephtalsäure geben $\beta$-ungesättigte Dihydrosäuren, die Isophtalsäure neben geringen Mengen hydrierter Phtalsäuren den m-Xylylendialkohol. — Die o-Diphenyldicarbonsäure geht bei der Reduktion in Phenanthrenhydrochinon über.

Die SS. wurden unter Benutzung von Pb-Elektroden in einer 20—30 %ig. alkoh. $H_2SO_4$ bei 20—30° elektrolysiert. Vorteilhaft wird der A., wenn es die Lösungsverhältnisse erlauben, ganz oder teilweise durch W. ersetzt. Konzentration: 10 bis 20 g auf 100 ccm Lösungsmittel. Stromstärke 6—12 Amp. pro 100 qcm einseitiger Oberfläche. Die Verss. wurden nach Zuführung der 2—3-fachen Menge Strom unterbrochen.

Es wurden erhalten aus der o-Toluylsäure der *o-Toluylalkohol* (F. 36°), aus der p-Toluylsäure der *p-Toluylalkohol* (F. 56°) und aus der o-Methoxybenzoesäure der *o-Methoxybenzylalkohol* ($Kp_{718}$. 242—244°). — m-Methoxybenzoesäure gab den *m-Methoxybenzylalkohol* vom $Kp_{723}$. 250°. — Der Alkohol wurde in verd. wss. $H_2SO_4$ durch $K_2Cr_2O_7$ zum *m-Methoxybenzaldehyd* (Kp. 230°) oxydiert. — Die 3,5-Dichlorsalicylsäure wurde zum *3,5-Dichlorsaligenin*, $C_7H_6O_2Cl_2$, reduziert, Nadeln aus Bzl., F. 82°, wl. in W., Bzl., ll. in A. u. Ä. — Aus 3,5-Dibromsalicylsäure wurde das *3,5-Dibromsaligenin*, $C_7H_7O_2Br_2$, erhalten; Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 87 bis 88°. — Es wurden das *5-Chlorsaligenin*, $C_7H_7O_2Cl$ (AUWERS, BÜTTNER) aus 5-Chlorsalicylsäure u. das *5-Bromsaligenin*, $C_7H_7O_2Br$ (F. 109°) (AUWERS, BÜTTNER) aus 5-Bromsalicylsäure dargestellt. — Bei der Reduktion der 3,5-Dichlor-p-oxybenzoesäure entstand infolge Umsetzung des primär gebildeten Oxybenzylalkohols mit A. der *Äthyläther des 3,5-Dichlor-p-oxybenzylalkohols*, $C_8H_{10}O_2Cl_2$; Kristalle aus Bzl., F. 86°, unl. in W. und Lg., ll. in Ä. — Die $\beta$-Naphtoesäure gab bei der Reduktion ausschliefslich *$\beta$-Naphtobenzylalkohol*, die $\alpha$-Naphtoesäure nur geringe Mengen des entsprechenden Alkohols neben neutralen, wasserstoffreicheren Verbb.

Nach 12-stündigem Stehen wurde aus der alkoholischen Lösung, die bei der Reduktion der o-Diphenyldicarbonsäure gewonnen wird, durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern das *Phenanthrenchinon* isoliert und durch sein Phenylhydrazon charakterisiert. — Aus Isophtalsäure wurde durch elektrolytische Reduktion der *m-Xylylendialkohol*, $C_8H_{10}O_2$, erhalten; Kristalle aus Bzl., F. 57°. Als Nebenprod. bildete sich eine hydrierte Isophtalsäure. — Durch Elektrolyse einer Lsg. von Phtalsäure in 15 % wss. $H_2SO_4$ auf dem Wasserbade bildete sich die von v. BAEYER (LIEBIGs Ann. **269**. 193) dargestellte *$\Delta$-3,5-Dihydrophtalsäure*. — Bei der Reduktion der Terephtalsäure in wss. alkoh. $H_2SO_4$ auf dem Wasserbade entstand die *$\Delta$-2,5-Dihydroterephtalsäure*; sie wurde durch Erwärmen der mit NaOH übersättigten alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade in die *$\Delta$-1,4-Dihydroterephtalsäure* übergeführt und letztere durch ihren Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_4$, identifiziert. — Dafs die $\Delta$-2,5-Dihydroterephtalsäure das primäre Reduktionsprod. ist, ergibt sich

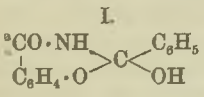
aus der fast quantitativen B. von *Δ-2,5-Dihydroterephtalsäuredimethylester* bei der elektrolyt. Reduktion des Terephtalsäuremethylesters. — α-ungesättigte aromatische Carbonsäuren gaben unter analogen Bedingungen die um 2 H-Atome reicheren gesättigten Säuren: Zimtsäure—Hydrozimtsäure, Dibenzalpropionsäure—α-Benzylphenylisokrotonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2933—42. 29/9. [8/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. Wiss.) SCHMIDT.

**James Mc Connan** und **Arthur Walsh Titherley**, *Labile Isomerie bei den Acylderivaten des Salicylamids.* Bei der Benzoylierung von Salicylamid entstehen zwei Monobenzoylverbb. Die eine, *O-Benzoylsalicylamid* (F. 144°), $BzO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$, ist labil und geht leicht in die andere beständige Verb. (F. 208°) über, die schon von GERHARDT (Ann. Chim. Phys. **46**. 169) aus Benzoylchlorid und Salicylamid erhalten worden ist. Bezüglich der Konstitution letzterer Verb. nahmen TITHERLEY und HICKS (J. Chem. Soc. London **87**. 1207; C. **1905**. II. 1335) im Gegensatz zu AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3256; C. **1905**. II. 1588) an, dafs sie nicht das einfache *N-Benzoylsalicylamid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot Bz$, sondern eine tautomere Iminohydroxydform der O-Benzoylverb. im Sinne folgender Formeln darstelle:

$$\underset{\text{Labil. F. 144°.}}{BzO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Stabil. F. 208°.}}{BzO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : NH.}$$

Nach Ansicht der Vff. steht der N-Benzoylformel hauptsächlich die Beständigkeit der Verb. gegen warmes Ammoniak entgegen, durch das sonst sekundäre Amide leicht in primäre Amide übergeführt werden. Diese Beständigkeit erklärt AUWERS aus dem hindernden Einflufs der o-ständigen Hydroxylgruppe. Andererseits sprechen verschiedene Gründe gegen die o-Benzoyliminohydroxydformel. Auf Grund der bisherigen u. neuer Beobachtungen der vorliegenden Arbeit stellen die Vff. nun eine neue Hypothese auf, nach der die GERHARDTsche Verb. als ein ringförmiger Komplex von nebensteh. Konstitution (I.) aufzufassen ist. Die ausführliche Diskussion dieser Formel und ihrer Berechtigung kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. Die Vff. kommen zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. O-Acylsalicylamide (II.) sind unbeständig und geben leicht in cyklische Verbb. (III.) über, die sich ihrerseits in N-Acylsalicylamide (IV.) umlagern können. 2. N-Acylsalicyl-

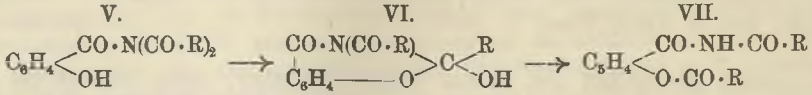
I.



$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases} CO \cdot NH_2 \\ O \cdot CO \cdot R \end{cases} \rightleftharpoons \text{III. } \begin{matrix} CO \cdot NH \\ | \\ C_6H_4 \cdot O \end{matrix} > C < \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix} \rightleftharpoons \text{IV. } C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CO \cdot R \\ OH \end{matrix}$$

amide sind ebenfalls mehr oder weniger unbeständig u. zeigen Tendenz zur Rückbildung der cyklischen Verb., welche bei der Öffnung auch O-Acylsalicylamide liefern kann. Die Beständigkeit der intermediären Ringform ist für R = Methyl geringer als für R = Phenyl und wird geringer, wenn das noch am Stickstoff stehende Wasserstoff durch eine Acylgruppe ersetzt ist. 3. Infolge der Umkehrbarkeit dieser isomeren Umwandlungen sind Acylsalicylamide im allgemeinen mehr oder weniger labil und können durch Erhitzen oder Auflösen in ionisierenden und zuweilen sogar in nicht ionisierenden Lösungsmitteln Umlagerung erleiden. Bei den Benzoylderivaten begünstigt Erhitzen mit Eg. die offene O-Benzoylformel; alkal. Medien begünstigen dagegen die offene N-Benzoylformel. Diese Phänomene werden unter dem Namen „Metoxazon-Tautomerie" zusammengefafst. 4. Die Möglichkeit der individuellen Existenz eines N-Acylsalicylamids scheint von der Natur der Acylgruppe abzuhängen. So ist N-Acetylsalicylamid beständig, während N-Benzoylsalicylamid anscheinend nur in Form von Salzen und Derivaten existiert,

während die freie Verb. tautomer ist u. individuell als die cyklische Verb. erscheint. 5. N,N-Diacylsalicylamide (V.) sind anscheinend nicht existenzfähig, sondern haben eine aufserordentlich starke Tendenz zur Umlagerung in die cyklische Form (VI.), die ihrerseits in die offene isomere Form (VII.) übergehen kann.




Experimenteller Teil. *O-Benzoylsalicylamid* entsteht aus 139 g Salicylamid in 280 g Pyridin bei —15° beim Zutropfen von 140 g Benzoylchlorid oder aus dem GERHARDTschen Benzoylsalicylamid bei vierstündigem Kochen mit der 10-fachen Menge Eg. — *Gerhardts Benzoylsalicylamid* (I.) entsteht am besten aus O-Benzoylsalicylamid beim Kochen mit 50 Tln. W. (¹/₄ Stde.). Erhitzt man dasselbe mit verd. $NH_3$ auf 120°, so geht es über in eine *Doppelverb. von Salicylamid u. Benzoesäure*, die auch direkt aus äquimolekularen Mengen ihrer Konstituenten in h. W. erhalten wird. Nadeln aus W. F. 108°; ll. in Soda. Die Lsg. fällt mit $CO_2$ Salicylamid, das Filtrat mit HCl Benzoesäure. — *O-Methyl-N-benzoylsalicylamid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, entsteht aus dem Ag-Salz der GERHARDTschen Verb. (10,5 g) mit $CH_3J$ (4,5 g) in Bzl. beim Stehen oder aus O-Methylsalicylamid durch Benzoylierung. Letztere wird ausgeführt, indem man zuerst mit Natriumamid und wenig Bzl. auf 120—130° erhitzt und dann mit einer Pyridinlsg. von Phenolbenzoat stehen läfst. Farblose Nadeln aus A. F. 144—145°; wl. in Ä.; zwl. in k. A. und Bzl.; ll. in Chlf. — *O-Acetylsalicylamid*, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$, entsteht durch Einw. von $NH_3$-Gas auf O-Acetylsalicylchlorid (aus O-Acetylsalicylsäure und Thionylchlorid) in absol. Ä. oder aus 13,7 g Salicylamid in 27 g Pyridin mit 7,9 g Acetylchlorid bei —15°. Prismatische Kristalle aus Essigester. F. 138°; wl. in Ä., k. A. und Bzl.; l. in Soda unter Verseifung, in verd. $NH_3$ oder Pyridin unter Übergang in *N-Acetylsalicylamid*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Dies entsteht auch direkt aus 13,7 g Salicylamid und 23,5 g Acetylchlorid bei 60°. Es entsteht zunächst eine Chlorverb. die durch k. W. zers. wird. Kristalle aus Bzl. F. 148°; wl. in Ä. u. k. Bzl.; zwl. in k. A. NaOH gibt zuerst ein wl., hellgelbes Salz u. hydrolysiert dann. Beim Behandeln mit HCl in Aceton entsteht die schon erwähnte *Chlorverb.*, $C_9H_8O_2NCl$. Weifses kristallinisches Pulver. Erweicht unter Zers. bei ca. 170°. Die ammoniakal. Lsg. des Amids liefert mit $AgNO_3$ ein hellgelbes Silbersalz, $C_{18}H_{17}O_6N_2Ag$; wl. in k. W. und A. Zers. sich bei 140°.

*O-Benzoyl-N-acetylsalicylamid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Entsteht sowohl aus O-Benzoylsalicylamid wie aus der GERHARDTschen Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aufserdem durch Pyridinbenzoylierung aus O- oder N-Acetylsalicylamid bei —15° u. durch Pyridinacetylierung aus GERHARDTs Verb., sowie durch Umlagerung aus dem Isomeren vom F. 124° beim Stehen in Pyridinlsg. oder aus dem Isomeren vom F. 106° durch Impfen einer übersättigten PAe.-Lsg. oder Abdampfen mit Essigsäureanhydrid. Kristallisiert aus Bzl. + PAe. mit ¹/₂ Mol. Bzl. in prismatischen Kristallen vom F. 94°, die leicht Bzl. verlieren und in das Isomere vom F. 106° übergehen. Nadeln ohne Lösungsmittel aus viel PAe. F. 96,5°; wl. in PAe. (0,45 g in 1 l bei 25°). Geht bei 90° schnell in das Isomere vom F. 106° über. Liefert mit konz. $H_2SO_4$ N-Acetylsalicylamid, mit $NH_3$ oder NaOH GERHARDTs Benzoylsalicylamid. — *N-Acetyl-2,2-phenylhydroxybenzometoxazon*, $C_{14}H_{13}O_4N$ (VIII.). Aus vorstehend beschriebenem Isomeren durch Erhitzen der Bzl.-haltigen Kristalle auf 80° oder durch Impfen einer PAe.-Lsg. F. 106°; wl. in PAe. (0,432 g in 1 l bei 25°); zwl. in k. A., Bzl. und Ä.; sll. in Chlf. Geht in warmer Bzl.-Lsg. in das vorige Isomere über. — *N-Acetyl-N-benzoylsalicylamid*, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot$

$CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Entsteht aus 1,2 g der GERHARDTschen Verb. in 3 g Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei 0°. Prismatische Nadeln aus Aceton + PAe. F. 124°; swl. in Ä. und PAe.; ll. in A., Aceton, Chlf. und h. Bzl. Liefert mit verd. $NH_3$, NaOH u. konz. $H_2SO_4$ die GERHARDTsche Verb. zurück. Beim Stehen in Pyridinlsg. entsteht O-Benzoyl-N-Acetylsalicylamid. — *2,2-Phenyl-O-benzoylhydroxybenzometoxazon*, $C_{21}H_{15}O_4N$ (IX.). Entsteht aus GERHARDTs Benzoylsalicylamid durch

Pyridinbenzoylierung bei —15° neben dem Dibenzoylsalicylamid vom F. 128°, das beim Umkristallisieren aus A. in der Mutterlauge bleibt. Nadeln aus A. F. 160°; wl. in A., Ä., Bzl.; zwl. in Chlf. Liefert mit NaOH oder $H_2SO_4$ GERHARDTs Verb. zurück. (J. Chem. Soc. London **89**. 1318—39. September. Liverpool. Organ. Lab. d. Univ.) POSNER.

**Arnaldo Piutti**, *Wirkung der Hydrate und Alkoholate der Alkalimetalle auf ungesättigte Imide.* I. Mitteilung. s- oder as-Imide von zweibasischen SS. werden durch Alkalien normal zu den entsprechenden Amidsäuren gespalten. Dagegen liefern, ebenso wie *Äthylmaleïnimid* (vgl. Gaz. chim. ital. **18**. I. 438; **26**. I. 438; **31**. I. 375; C. **1901**. II. 216), auch *p-Oxyphenylmaleïnimid*, F. 154—155°, *p-Methoxy-* u. *p-Äthoxyphenylmaleïnimid*, F. 145—146°, bezw. 127°, *p-Oxyphenyl-*, *p-Methoxyphenyl-*, *o-Methoxyphenyl-* u. *p-Äthoxyphenylcitrakonimide*, FF. 158—159°, 121—122°, 98—99°, 112,5°, sowie schliefslich *p-Oxyphenyl-*, *p-Methoxyphenyl-* und *p-Äthoxyphenylitakonimide*, FF. 104—105°, 101—102°, 99—100°, mit Alkalien intensive violette Färbungen. Imide der *Bernstein-*, *Pyrowein-*, *Kampfer-*, *Phtal-* u. *Hydrophtalsäuren* gaben keine Färbung. *p-Oxyphenylpyrocinchomeronimid*, F. 209°, u. *p-Oxyphenylcinchomeronimid*, F. 269°, gaben eine vorübergehende gelbe Färbung. Die violette Färbung ist bei Ggw. von W. unbeständig und um so haltbarer, je wasserfreier das angewandte Lösungsmittel (A., Aceton, Essigester oder Bzl.) ist. Auch feste Alkalien und ihre Carbonate liefern mit den genannten Imiden bei Schmelztemperatur die selbst bei 200° beständige violette Verb. Dagegen bewirken wss. Alkalicarbonatlsgg. keine Färbung. Lithiumhydroxyd gibt feste, in wss. oder alkoh. Lsg. stets intensiv gefärbte Ndd., ebenso verhalten sich CsOH u. RbOH, dagegen geben SrO u. BaO nur bei Ggw. von etwas W. die Farbenrk. Diese wird noch intensiver bei Zusatz von kristallisiertem $Ba(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ zur alkoh. Imidlsg. Mit CaO u. $Ca(OH)_2$ tritt die Farbenrk. nicht ein, dagegen liefert $Ca(C_2H_5O)_2$, aus elektrolytischem Ca leicht erhältlich, sofort mit absol. alkoh. Imidlsgg. die violette Verb. Alkoh. $NH_3$, Methylamin, Äthylamin gaben mit alkoh. Imidlsgg. nur schwach rosa Färbungen. — Behufs Aufklärung der Rk. hat Vf. gemeinsam mit FERRARI und PAGNIELLO durch Schmelzen von Citrakonsäureanhydrid mit Anisidin, bezw. Phenetidin in äquimolekularen Mengen bei 150° im $CO_2$-Strom das *p-Methoxyphenyl-* und *p-Äthoxyphenylcitrakonimid* (Ausbeute 88,5, bezw. 68,7 % der theoretischen) dargestellt. Diese Verbb. sind in W. fast unl., in anderen Solvenzien ll. u. aus A. umkristallisierbar. Verss. mit Na und wasserfreiem Bzl. ergaben, dafs das Na unverändert blieb und zur B. der violetten Substanz die Ggw. von Hydraten erforderlich ist. Um festzustellen, ob der A. an der Rk. beteiligt ist, hat Vf. wasserfreie Bzl.- oder Toluollsg. des Imids nach Zusatz von etwas metallischem Na mit absol. A. versetzt. Zur Entwässerung der Alkohole, Kp. unter 130°, wurden dieselben einige Zeit mit metallischem Ca stehen gelassen oder mit wasserfreiem $CuSO_4$ am Rückflufskühler gekocht; Alkohole, Kp. über 130°, wurden durch fraktionierte Dest., feste Alkohole durch Umkristallisieren aus PAe. und Trocknen im Vakuum gereinigt. Die abso-

luten Alkohole zeigten *Methylalkohol* $Kp_{767}$. 66°, *Isopropylalkohol* $Kp_{756}$. 80,5°, *Butylalkohol* $Kp_{756}$. 106—110°, *sekundärer Butylalkohol* $Kp_{756}$. 97—99°, *Isobutylalkohol* $Kp_{756}$. 107,3°, *Isoamylalkohol* $Kp_{778}$. 132°, *Heptylalkohol* $Kp_{758}$. 176°, *n-Caprylalkohol* $Kp_{751}$. 195,5°, *sekundärer Caprylalkohol* $Kp_{751}$. 180°, *Cetylalkohol* F. 46,8—47,3°, *Cuminalkohol* $Kp_{763,5}$. 247°, *Benzylalkohol* $Kp_{752}$. 205°, *Allylalkohol* $Kp_{760,5}$. 98°, *Borneol* (Naturprod.) F. 203,8° und *Menthol* (Naturprod.) F. 42,2—43°. In allen Fällen bekleidete sich unter H-Entw. das Na mit einem violetten Überzug, der sich alsdann als dunkelvioletter Nd. am Boden absetzte. *Äthylenglykol*, $Kp_{753}$. 197°, und ebenso *Glycerin*, *Mannit*, *Saccharose* u. *Laktose* gaben die Färbung nur langsam, *Glykose* und *Galaktose* überhaupt nicht, *Phenol* lieferte auch keine scharfe Rk., während *Aceton*, über Ca getrocknet, *Methylaceton*, $Kp_{763,5}$. 81°, *Methylphenylketon*, F. 20°, *Äthylphenylketon*, $Kp_{765}$. 217°, u. *Methylnonylketon*, $Kp_{766,5}$. 226—231°, alsbald einen lackartigen, deutlich kristallisierten Nd. bilden. *Kampfer* verhält sich wie die anderen Ketone, die wahrscheinlich hierbei wie tertiäre Alkohole in der Enolform reagieren, da z. B. *Benzophenon*, F. 48,2—48,8°, keine Farbenrk., vielmehr einen grünen Nd. gibt. Ebenso verhalten sich *Chinon*, *Hydrochinon*, *Aldehyde* und ihre Polymere, sowie gut gereinigte *Acetale* und *Ester*. Alkaliverbb., wie z. B. *Kaliumphtalimid*, geben mit den Imiden die violette Färbung, die aber auf Zusatz von wasserfreiem Toluol allmählich verschwindet, um auf neuen A.-Zusatz wieder hervorzutreten. (Dieser Vers. kann als Schulbeweis für die elektrolytische Dissociation dienen.) — In Ä.- statt in Bzl.-Lsg. findet die B. der violetten Verb. nur langsam statt. — Im allgemeinen entfärben sich die violetten Verbb. aus dem p-Methoxyphenylcitrakonimid beim Stehen an der Luft oder bei Behandlung mit nassen Reagenzien unter B. gelblicher Pulver, die sich teilweise mit verd. HCl zu NaCl und *p-Methoxyphenylcitrakonamidsäure*, F. 169° unter Zers., spalten. Diese S. entsteht auch beim Zusammenbringen äquimolarer Mengen von Citrakonsäureanhydrid und p-Anisidin in Bzl. + Aceton oder bei Verseifung von p-Methoxyphenylcitrakonimid mit Kaliumalkoholat bei darauffolgender Sättigung mit HCl. — Weitere Mitteilungen über die Zus. der die violette Färbung bedingenden Additionsprodd. der Imide mit Hydraten, Alkoholaten u. Acetonaten von Alkalien und Erdalkalien sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 364—72; Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2766—73. 29/9. [Febr.] Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**J. Houben** und **Walter Brassert**, *Über die Alkylierung und Arylierung der Anthranilsäure.* Gelegentlich der Darst. einiger Alkyl- und Arylanthranilsäuren haben die Vff. verschiedene Methoden miteinander verglichen. — Methylanthranilsäure. Nach WILLSTÄTTER und KAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 408; C. **1904**. I. 941) — Schütteln einer wss. Lsg. von anthranilsaurem Na unter Kühlung mit der berechneten Menge Methylsulfat — wurden statt der zu erwartenden fast quantitativen Ausbeute trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht mehr als 75 % an *Methylanthranilsäure* erhalten. — Das Verf. von HOUBEN — Kochen von Anthranilsäure in Eg.-Lsg. mit Dimethylsulfat — läfst sich durch Anwendung eines geringen Überschusses von Dimethylsulfat etwas verbessern, gibt aber kein besseres quantitatives Resultat, wie die vorige Methode. — Ein Überschufs an Dimethylsulfat bewirkt bei den beiden angeführten Methoden die B. von *Methylanthranilsäuremethylester*, der auch neben Methylanthranilsäure beim Kochen einer wss. Lsg. von anthranilsaurem Na mit Dimethylsulfat in reichlicher Menge entsteht. — Nach H. MEYER (Monatshefte f. Chemie **21**. 929; C. **1901**. I. 309) wurde durch 4-stdg. Kochen einer Lsg. von Anthranilsäure in Soda + W. mit Dimethylsulfat unter Vermeidung von überschüssigem Alkali die Methylanthranilsäure in ungefähr der gleichen Ausbeute wie nach den beiden obigen Verf. gewonnen. — Die Vff. haben gefunden, dafs die Methylierung, insbesondere von

Verbb., die gegen Alkalien empfindlich sind, durch Kochen in wss. Suspension mit Dimethylsulfat bewirkt werden kann. So gab Anthranilsäure neben Anthranilsäure- und Methylanthranilsäuremethylester ca. 30% Methylanthranilsäure. — Die *Äthylanthranilsäure* wurde durch 2-stdg. Kochen von Anthranilsäure in $K_2CO_3$ + W. mit $C_2H_5Br$ an Stelle des von H. MEYER benutzten $C_2H_5J$ in ca. 56% Ausbeute erhalten. Auch Diäthylsulfat kann zur Äthylierung verwandt werden.

Beim Kochen einer wss. Lsg. von anthranilsaurem K. mit Benzylchlorid bis zum Verschwinden des Chlorids wurde die *Benzylanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, in ca. 50% Ausbeute gewonnen; F. 173°. — Aus anthranilsaurem K. in W. u. p-Nitrobenzylchlorid entstand bei 3-stdg. Kochen die *p-Nitrobenzylanthranilsäure*, $C_{14}H_{12}O_2N \cdot NO_2$, schm. nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 214°. — Duch 8-stdg. Erhitzen von anthranilsaurem K. in W. mit Brombenzol und Naturkupfer im Rohr auf 160° wurde die *Phenylanthranilsäure* dargestellt. Die Ausbeute läfst im Vergleich mit dem GOLDBERG-schen Verf. (S. 40) zu wünschen übrig und sinkt beim Ersatz des Cu durch Hg, sowie dem des $C_6H_5Br$ durch $C_6H_5Cl$ auf ein Minimum. — Bei 8-stdg. Erhitzen von anthranilsaurem Na in W. mit $\alpha$-Naphtylbromid u. Naturkupfer im Rohr auf 145° bildete sich die *$\alpha$-Naphtylanthranilsäure*, $C_{17}H_{13}O_2N$ (DRP. 145189; C. **1903**. II. 1097); graue Blättchen aus A., F. 204—206°. — Für das Verf. von H. MEYER sind von den gesättigten Halogenverbb. nur die Jodide u. Bromide, nicht die Chloride verwendbar. Von den ungesättigten Verbb. treten auch die Chloride in Rk. — Beim Kochen von anthranilsaurem K. in W. mit Allylchlorid bis zum Verschwinden des letzteren wurde die *Allylanthranilsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, in hellbraunen, bei 115° schm. Blättern (aus A. durch W.) erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3233—40. 29/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**Treat B. Johnson** u. **Harold A. Meade**, *o-, m- und p-Jodhippursäure.* MOSSE und NEUBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 427; C. **1903**. I. 1150) haben aus dem Harn von Kaninchen nach dem Verfüttern von Jodalbumin als Ba-Salz eine Säure isoliert, die als *o-Jodhippursäure* angesehen wurde. Dies veranlafste die Vff. *o-, m-* und *p-Jodhippursäure* zu synthetisieren. Die o- u. p-Verb. wurden dargestellt durch Einw. von o-, bezw. p-Jodbenzoylchlorid auf Glykokoll in alkal. Lsg. Die m-Verb. ist schon von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1**. 190) durch Einw. von HJ auf Diazohippursäure erhalten worden. Die Darstellung der Diazohippursäure ist von GRIESS nicht näher beschrieben worden. Vff. stellten *m-Nitrohippursäure* durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf Glykokoll in alkal. Lsg. dar, reduzierten diese durch Schwefelammonium zur Aminosäure, die diazotiert u. durch Erwärmen mit KJ in m-Jodhippursäure übergeführt wurde.

Aufserdem werden noch einige neue *Derivate der 3,5-Dinitrobenzoesäure* beschrieben.

Experimentelles. *o-Jodhippursäure*, $J^2C_6H_4C^1ONHCH_2CO_2H$. Nadelkrusten (aus W.), F. 167°. Scheidet sich aus der Lsg. zuerst als Öl aus, das bei Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen nicht erstarrt. Dies ist der Grund, weshalb MOSSE u. NEUBERG (l. c.) die S. nur als Sirup erhalten haben. — *o-Jodbenzoylaminoacetonitril*, $JC_6H_4CONHCH_2CN$, entsteht in theoretischer Ausbeute, wenn 20 g Aminoacetonitrilsulfat (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1511; C. **1903**. I. 1302) u. 10 g NaOH in k. W. gelöst u. die Lsg. allmählich unter gutem Schütteln mit der ber. Menge o-Jodbenzoylchlorid versetzt wird. Prismen (aus A.), F. 158°. — Wird in eine h. alkoh. Lsg. des Nitrils 3 Stdn. lang trockener HCl eingeleitet, so entsteht *o-Jodhippursäureäthylester*, $JC_6H_4CONHCH_2CO_2C_2H_5$. Unregelmäfsige Prismen (aus Lg. + Bzl.), die bei 70° erweichen und bei 79—90° schmelzen. Sll. in A. und Bzl. — *m-Jodhippursäure*, $C_9H_8O_3NJ$, Säulen oder dünne Platten (aus W.), F. 155—156° (GRIESS, l. c., gibt keinen F. an). — *p-Jodhippursäure*, $C_9H_8O_3NJ$,

Platten (aus W.), F. 193°, wl. in k. W. — *p-Jodbenzoylaminoacetonitril*, $C_9H_7ON_2J$, entsteht analog wie die entsprechende o-Verb. Prismatische Kristalle (aus A.), F. 191—192°. In einem Falle, wo 3 g Aminoacetonitrilsulfat mit 3 Mol. NaOH in wss. Lsg. mit 5 g p-Jodbenzoylchlorid versetzt worden waren, wurde als Hauptprod. *Di-p-jodbenzoylaminoacetonitril*, $(JC_6H_4CO)_2NCH_2CN$, erhalten. Krusten von Prismen (aus A.), F. 215—216°. — *p-Jodhippursäureäthylester*, $JC_6H_4CONHCH_2CO_2C_2H_5$, Platten (aus A.), F. 128—129°.

*p-Jodbenzoylanilid*, $JC_6H_4CONHC_6H_5$, wurde aus Anilin u. p-Jodbenzoylchlorid dargestellt. Kristalle (aus 95%ig. A.), F. 210°. Analog wurden die folgenden Verbb. erhalten. — *3,5-Dinitrobenzoylanilid*, $(NO_2)_2C_6H_3CONHC_6H_5$, nadelförmige Prismen (aus A.), F. 234—235°. — *3,5-Dinitrobenzoyl-p-toluid*, $(NO_2)_2C_6H_3CONHC_6H_4CH_3$, schm. nicht unterhalb 280°, ist praktisch unl. in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — *3,5-Dinitrobenzoyl-o-toluid*, $(NO_2)_2C_6H_3CONHC_6H_4CH_3$, Kristalle (aus A.), F. 241—242°.

Mit **Walter C. Chalker.** *3,5-Dinitrobenzoylmethylanilid*, $(NO_2)_2C_6H_3CON(CH_3)C_6H_5$, prismatische Kristalle (aus A.), F. 155—156°. — *3,5-Dinitrobenzoyldiphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_3CON(C_6H_5)_2$, Prismen (aus A.), F. 180—181°. — *3,5-Dinitrobenzoyl-α-naphtalid*, $(NO_2)_2C_6H_3CONHC_{10}H_7$, F. 268°, unl. in W. und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. (Amer. Chem. J. **36**. 294—301. Sept. [15/6.] New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

**Hermann Emde**, *Über Styrylaminbasen und deren Beziehungen zum Ephedrin und Pseudoephedrin.* (Vgl. E. SCHMIDT, Arch. der Pharm. **243**. 73; C. **1905**. I. 931). Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, das Reduktionsprod. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, welches aus 100 g Styryltrimethylaminchlorid nur in einer Menge von 3 g seines Goldsalzes zu erhalten war, auf einem anderen Wege in besserer Ausbeute darzustellen. Zunächst hat Vf. Styrylamin, Styrylmethylamin, Styryltrimethylamin u. Styrylpyridin in Form der betreffenden Chloride, sowie einige Derivate u. Doppelsalze davon dargestellt. Ferner hat Vf. untersucht, wie sich die Doppelbindung des Styrylrestes $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2$— in diesen basischen Körpern bei Anlagerungsverss. verhält. — *Styrylchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$, nach RAMDOHR durch Einw. von trockenem HCl-Gas auf reine Zimtsäure, zum Schluſs bei Wasserbadtemperatur, Entfernen der unteren, milchig getrübten Schicht und Waschen der oberen, rotweinfarbigen mit einer konz., etwas Soda enthaltenden Kochsalzlsg. Tiefrote Fl. von eigenartigem, etwas scharfem Geruch.

*Styrylamin*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, dargestellt nach den Angaben von E. SCHMIDT (l. c.), isoliert nach dem Verf. von POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1858; C. **93**. II. 435); Ausbeute 15 g Chlorhydrat aus 50 g Styrylchlorid. Chlorhydrat, F. 236° unter vorheriger Bräunung. Pt-Salz, F. 217—218°. $C_9H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, tief ziegelrote Blättchen, F. 138—139°, fließt bei mehrstündigem Trocknen im Wassertrockenschranke zu einer graugelben M. zusammen. $(C_9H_{11}N \cdot HCl)_2HgCl_2$, weiſse, filzige Nadeln und Blättchen aus h. W., F. 189°. — *Styrylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NHCOCH_3$, durch zweistündiges Erwärmen von Styrylaminchlorhydrat mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückfluſskühler, Nadeln aus verd. A., F. 87,5°. — *Styrylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NHCOC_6H_5$, aus freiem Styrylamin und Benzoylchlorid, Blättchen aus 80%ig. A., F. 94—95°.

Durch mehrtägige Einw. von $CH_3J$ auf die gleiche Menge freien Styrylamins in methylalkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ausschließlich *Styryltrimethylaminjodid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, weiſse Nadeln aus absol. A + Ä., F. 178°. Ein beträchtlicher Teil des Styrylamins entzieht sich unter den angegebenen Bedingungen der Methylierung.

*Styryltrimethylaminchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$; F. des Au-Salzes 185°,

des Pt-Salzes 228—230° unter Zers. $(C_{12}H_{18}NCl)_2HgCl_2 + {}^1/_2 HgCl_2$, grofse, weifse Blättchen aus h. W., F. 171°. Pikrat, gelbe Nadeln aus h. W., F. 159°. — *Styrylmethylaminchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3) \cdot HCl$, durch achttägige Einw. von 25 g Styrylchlorid auf 75 g 33%ig. absol. alkoh. Methylaminlsg. bei gewöhnlicher Temperatur, Abdestillieren des ungebundenen Methylamins in einem $CO_2$-freien Luftstrom, Abdunsten des A., Schütteln des Rückstandes mit viel W. u. der gleichen Menge Ä. u. Eindampfen der wss. Schicht bis zur Kristallhaut. Weifse Blättchen aus viel Aceton oder aus absol. A. + Ä., F. 151,5°; Ausbeute 10 g aus 25 g Styrylchlorid. $(C_{10}H_{13}NCl)_2PtCl_4$, rötlich gelbe Nadeln, F. 212° unter Zers., zl. in W. $C_{10}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, tief goldgelbe Blättchen, F. 103°. $C_{10}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, weifse Nadeln aus W., F. 166°. Pikrat, gelbe Blättchen aus W., F. 147°, zl. in h. W. — *Styrylpyridinchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5Cl$, durch vierstündiges Erwärmen von 4 g Styrylchlorid mit 2,5 g Pyridin im Rohr im Wasserbade, etwas gelb gefärbtes Öl. $(C_{14}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, orangefarbene Nadeln und Blättchen aus viel h. W., F. 220—222° unter Zers. — $C_{14}H_{14}NCl \cdot AuCl_3$, glänzende Blättchen aus viel h. W., F. 101,5°. $HgCl_2$-Salz, zähes, weifslich trübes Öl, ll. in A., swl. in k. W., leichter in h., stark salzsäurehaltigem W. Pikrat, gelbe Nadeln aus verd., 10%ig. A., F. 146°.

Styryltrimethylaminchlorid addiert weder bei gewöhnlicher, noch bei Wasserbadtemperatur HBr in nennenswerter Weise; in geringer Menge konnte ein rotes Au-Salz vom F. 155° isoliert werden. Ebensowenig erfolgt eine Anlagerung von HJ in wesentlichem Umfange; aus den Reaktionsprod. liefsen sich in geringer Menge ein in Nadeln kristallisierendes Au-Salz vom F. 151° und anscheinend der Zus. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl \cdot AuCl_3$ u. ein aus verd. A. in Blättern kristallisierendes Au-Salz vom F. 104° isolieren. — Styrylaminchlorhydrat addiert bei der Einw. von 2%ig. Na-Amalgam keinen H, dagegen wird Styryltrimethylaminchlorid in möglichst neutraler wss. Lsg. durch Na-Amalgam in *α-Phenylpropylen*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, u. Trimethylamin gespalten. Diese Spaltung erfolgt so glatt, dafs sie zur Darst. von α-Phenylpropylen benutzt werden kann. Die Chloride der Ammoniumbasen des Ephedrins u. Pseudoephedrins, sowie das Chlorhydrin des Styryltrimethylaminchlorids sind gegen Na-Amalgam beständig.

Styrylaminchlorhydrat wird bei der Einw. von HOCl, gewonnen durch Einleiten von Cl in eine mit Eiswasser gekühlte Lsg. von 143 g krist. Soda in 1 l W., unter B. von Chlorstyrol tiefgreifend zers. Styryltrimethylaminchlorid liefert dagegen unter den gleichen Bedingungen das korrespondierende *Chlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, wobei jedoch stets ein nicht unbeträchtlicher Teil des Ausgangsmaterial unverändert bleibt. $(C_{12}H_{19}ONCl_2)_2PtCl_4$, rote Warzen u. Krusten, erweichen bei etwa 200°, färben sich dann feuerrot u. schm. bei 210—212° unter Zers. $C_{12}H_{19}ONCl_2 \cdot AuCl_3$, goldgelbe Blättchen und Nadeln aus salzsäurehaltigem W., F. 130—132°. — Die Verss., auch aus Styrylmethylaminchlorid und HOCl ein Additionsprod. darzustellen, verliefen resultatlos.

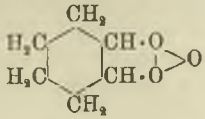
Durch Zink u. $H_2SO_4$ wird das Chlorhydrin des Styryltrimethylaminchlorids nicht oder doch nur in geringem Umfange reduziert. Na-Amalgam bewirkt dagegen eine Eliminierung des Chlors unter B. eines *Reduktionsprod.* von der Zus. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3OH$. $C_{12}H_{20}ONCl \cdot AuCl_3$, faserige Blättchen aus h. W., F. 103°. $(C_{12}H_{20}ONCl)_2PtCl_4$, rote Drusen, F. 216—218° unter Schwärzung. Zur Darst. des Reduktionsprod. bringt man Styryltrimethylaminchlorid unter Kühlung mit der berechneten Menge HOCl in wss. Lsg. zusammen, läfst die Mischung 12 Stunden im Eisschranke stehen, filtriert sie durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt sie in einer verschlossenen Flasche nach u. nach mit so viel 2%ig. Na-Amalgam, dafs mindestens 1 Stunde lang eine lebhafte H-Entw. stattfindet. Man schüttelt darauf die von Hg abgegossene wss. Lsg. zur Entfernung des α-Phenyl-

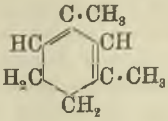
propylens mit Ä., verjagt sodann das Trimethylamin durch einen Luftstrom, säuert die Fl. mit HCl an und fällt sie durch $PtCl_4$ aus. — Dieses Reduktionsprod. scheint als freie Base durch Dest. in wss. Lsg. in ähnlicher Weise gespalten zu werden, wie die mit ihm isomeren quarternären Ammoniumbasen des Ephedrins u. Pseudoephedrins, mit denen es jedenfalls nicht identisch ist. Die Verschiedenheit dieser drei Basen dürfte auf verschiedene Struktur zurückzuführen sein und die Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ weder dem Ephedrin, noch dem Pseudoephedrin zukommen. (Arch. der Pharm. **244**. 269—99. 11/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Harries u. Heinrich Neresheimer**, *Über Ozonide hydroaromatischer Verbindungen und die Beständigkeit verschiedener Ringsysteme.* Die Ozonide der hydroaromatischen KW-stoffe, sofern sie durch Anlagerung von $O_3$ an eine im sechsgliedrigen Kern vorhandene Doppelbindung entstanden sind, unterscheiden sich scharf von den analogen Derivaten mit offener Kette und den der aromatischen Reihe durch ihre Beständigkeit gegen W. So wird das Ozonid des 1,1,3-Trimethylcyklohexens-(3) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 845; C. **1904**. I. 1045) von W. nur schwer verändert, das des Tetrahydrobenzols erst nach längerem Kochen mit W. gespalten, das des Dihydroxylols gibt keine definierbaren Prodd. Beim Limonendiozonid bleibt die eine Ozonidgruppe lange beständig, während die andere in der Propenylkette befindliche schnell zers. wird. Das Benzoltriozonid u. die Ozonide der Homologen lassen sich dagegen leicht in Dialdehyde oder Ketoaldehyde umwandeln. Ebenso stark weichen die hydroaromatischen KW-stoffe von den aliphatischen ab. Das Ozonid aus Kautschuk, $C_{10}H_{16}O_6$, zerfällt sehr leicht in Lävulinaldehyd, bezw. -säure; aus den Spaltungsprodd. und der Molekulargröfse des Diazonids ist dann auf das Vorhandensein eines Kohlenstoffachtringes im Kautschuk geschlossen worden. Nach der Leichtspaltbarkeit des Ozonids kann im Kautschuk kein hydroaromatischer Kern vorhanden sein, u. müssen höhere Ringsysteme eine geringere Festigkeit als letztere besitzen. — In ihrer Zus. weisen die Ozonide der einfach ungesättigten hydroaromatischen KW-stoffe Unregelmäfsigkeiten auf. Das Cyklogeraniolenozonid hat nach der Analyse die Zus. $C_9H_{16}O_4$, so dafs an das Cyklogeraniolen 4 Atome O angelagert zu sein scheinen, u. zeigt nach der kryoskopischen Best. die doppelte Molekulargröfse. Dasselbe Verhalten weisen die niederen Homologen des Cyklogeraniolens auf. Bei dem Tetrahydrobenzol stimmen die für das Ozonid ermittelten Werte einigermafsen für die n. Verb., das Tetrahydrotoluol verhält sich wie das Cyklogeraniolen. — Ein Hindernis, die Ozonide der hydroaromatischen KW-stoffe zur Konstitutionsbest. der letzteren zu verwenden, bildete ihre Widerstandsfähigkeit beim Kochen mit W. Hier führte ihre Reduktion (vgl. HARRIES, LIEBIGS Ann. **343**. 318; C. **1906**. I. 542) zum Ziele, wobei sie in Aldehyde, bezw. Ketone oder Alkohole übergehen.

Beim Ozonisieren des Tetrahydrobenzols in Chlf. wird das *Tetrahydrobenzolozonid* (I.) als feste, weifse Gallerte erhalten; diese verwandelt sich beim Waschen mit Äther in ein kristallinisch aussehendes, weifses Pulver, das aus klebrigen, elastischen Klümpchen besteht. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl., besitzt einen schwachen, charakteristischen Geruch, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und beim Befeuchten mit konz. $H_2SO_4$, gibt beim Kochen mit Wasser schwache $H_2O_2$-Rk. und reduziert wenig FEHLINGsche Lsg. — Bei 1—2-stündigem Kochen mit der 10-fachen Menge W. gibt das Ozonid reichliche Mengen *n. Adipinsäure* (F. 148—149°), $C_4H_8(CO_2H_2)_2$, und sehr geringe Menge Adipindialdehyd, $C_2H_4(CHO)_2$, der durch sein Bisnitrophenylhydrazon identifiziert wird. — Bei einstündiger Einw. von $O_3$ auf die Chlf.-Lsg. des aus Methylheptenon gewonnenen m-Dihydroxylols wurde das *m-Dihydroxyloldiozonid*, $C_8H_{12}O_6$, dargestellt; wasser-

heller Sirup aus Essigester durch PAe., $D^{20}$. 1,284; $n_D^{20}$ = 1,46634; ll. in A., Ä., Essigester, Chlf., Eg.; wl. in Lg.; unl. in k. W.; besitzt einen charakteristischen Geruch; relativ beständig, explodiert indes bisweilen beim Stehen an der Luft mit grofser Heftigkeit. — Die bei längerem Kochen des Diozonids mit W. erhaltene

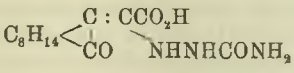
I. 

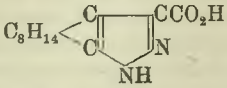
II. 

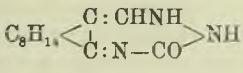
gelbe Lsg. zeigt die $H_2O_2$-Rk. und reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg.; charakterisierbare Prodd. lassen sich aus ihr nicht isolieren. — Nach seiner B. aus Methylheptenon mufste das m-Dihydroxylol ein *1,3-Dimethylcyklohexadien-(2,6)* (II.) sein, und sein Diozonid mit W. in Lävulinaldehyd und Methylglyoxal zerfallen. Da bei der Reduktion des Diozonids in Ä. mittels Aluminiumamalgam *Lävulinaldehyd* ($Kp_{15}$. 77—80°) erhalten wird, so ist unter der Annahme, dafs in dem Dihydroxylol ein Gemisch vorliegt, jedenfalls das 1,3-Dimethylcyklohexandien-(2,6) in diesem enthalten. Die anderen Reduktionsprodd., wahrscheinlich $\gamma$-Pentylenglykol u. $\alpha$-Propylenglykol, konnten nicht genauer identifiziert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2846—50. 29/9. [8/8.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

**J. Bishop Tingle** und **Charles J. Robinson**, *Fortsetzung der Untersuchung über die Einwirkung von Aminen auf Kampferoxalsäure.* (Vgl. TINGLE und HOFFMAN jr., Amer. Chem. J. **34**. 217; C. **1905**. II. 1489.) In der vorliegenden Abhandlung wird über Unterss. berichtet, welche die Einw. von *Semicarbazid, Harnstoff, methylierten Harnstoffen, Hydrazin, Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin auf Kampferoxalsäure* betreffen. Die Resultate liefern weitere Belege dafür, dafs die Kampferoxalsäure kein 1,3-Diketon, sondern eine ungesättigte Hydroxyverb. ist.

B. TINGLE und A. TINGLE (Amer. Chem. J. **23**. 224; C. **1900**. I. 905) haben bei Einw. von Semicarbazid auf Kampferoxalsäure scheinbar zwei isomere Verbb. von der Formel I. erhalten. TINGLE und HOFFMAN (l. c) erhielten unter abweichenden Versuchsbedingungen gleichfalls zwei Verbb. Verss. der Vff. haben gezeigt, dafs die für isomer angesehenen Substanzen identisch sind. Die Verschiedenheit der FF. wird nur durch die Art des Erhitzens u. sehr geringe Mengen harziger Verunreinigungen hervorgerufen. Der beobachtete F. schwankte zwischen 200,5° bei einer Steigerung um 2° in der Minute oberhalb 190 u. 217° bei einer Steigerung um 15° in der Minute An Stelle des von TINGLE u. HOFFMAN vorgeschlagenen Namens „Semicarbazinkampfoformenamincarbonsäure" halten Vff. den Namen *Carbamylkampfoformenamincarbonsäure* (I.) (Carbamyl = $-NHCONH_2$) für geeigneter, da dieser die Beziehung der Verb. zur Kampfoformenamincarbonsäure richtiger zum Ausdruck bringt. Wirkt Semicarbazid bei 125° unter Druck auf Kampferoxalsäure ein, so werden *Hydrazodicarbonamid* und *Kampfylpyrazolcarbonsäure* (II.)

I. 

II. 

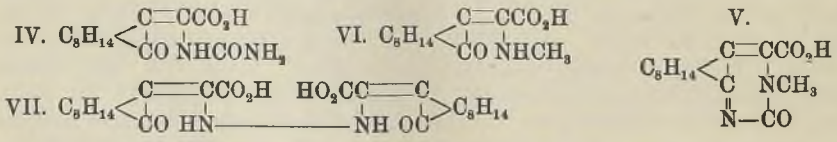
III. 

gebildet. Die B. dieser Verbb. erklärt sich daraus, dafs Semicarbazid beim Erhitzen in Hydrazodicarbonamid und Hydrazin zerfällt, welch letzteres auf die Kampferoxalsäure einwirkt. Dieselben Verbb. entstehen aus Carbamylkampfoformenamincarbonsäure beim Schmelzen. Aufserdem wird im letzteren Falle noch eine dritte Verb. gebildet, welche die Elemente von W. und $CO_2$ weniger enthält, als

Carbamylkampfoformenamincarbonsäure, und zweifellos die durch die Formel III. wiedergegebene Verb. darstellt. Sie wird als *Kampfyl-3-keto-1,2,4-heptatriazin* bezeichnet. Wirkt trockner HCl bei 0° auf Carbamylkampfoformenamincarbonsäure bei Ggw. von absol. A. ein, so wird primär der *Äthylester* (F. 191°) gebildet, der von B. und A. TINGLE (l. c.) durch Einw. von Semicarbazid auf Kampferoxalsäureäthylester erhalten worden ist. Bleibt der Ester in der alkoh. HCl stehen, so zers. er sich unter B. von *Kampfylpyrazolcarbonsäureäthylester*, der stark basisch ist u. ein beständiges Hydrochlorid bildet. Die freie S. selbst löst sich, obgleich sie in W. nahezu unl. ist, in verd. SS.

Einw. von Harnstoff und methylierten Harnstoffen auf Kampferoxalsäure. Im Gegensatz zu TINGLE u. HOFFMAN gelang es den Vff., ein Harnstoffderivat zu erhalten und ebenso Derivate mit Methylharnstoff u. symmetrischem Dimethylharnstoff. Werden Kampferoxalsäure und Harnstoff in alkoh. Lsg. im Rohr auf 135° erhitzt, so erfolgt eine einfache Kondensation unter B. von *Formamidylkampfoformenamincarbonsäure* (IV.). Werden dagegen Kampferoxalsäure und Methylharnstoff allein oder in alkoh. Lsg. auf 100° erhitzt, so werden 2 Mol. W. eliminiert, und es entsteht *1-Methyl-2-keto-4,5-kampfylmetadiazin-6-carbonsäure* (V.). Die Tatsache, dafs ein sek. Amin sich mit Kampferoxalsäure kondensiert, ist bemerkenswert und läfst sich nur durch die Annahme der ungesättigten Hydroxystruktur der letzteren erklären. Auffallend ist auch, dafs die Kondensation beim Methylharnstoff leichter erfolgt, als beim Harnstoff selbst. Symmetrischer Dimethylharnstoff und Kampferoxalsäure geben beim Erhitzen in methylalkoh. Lsg. auf 100° schwer zu trennende Prodd. Neben einer bei 104—105° schm. Verb. wurde in gröfserer Menge *Methylkampfoformenamincarbonsäure* (VI.) isoliert, die wahrscheinlich durch Spaltung des primär gebildeten Dimethylharnstoffderivats entsteht. — Aus unsymmetrischem Dimethylharnstoff u. Kampferoxalsäure konnten keine Kondensationsprodd. erhalten werden.

Einw. von Hydrazin auf Kampferoxalsäure. TINGLE und HOFFMAN vermochten beim Erhitzen von Kampferoxalsäure, Hydrazinhydrochlorid und NaOH oder $Ba(OH)_2$ in alkoh. Lsg. keine Einw. herbeizuführen. Vff. fanden, dafs die S. in methylalkoh. Lsg. mit freiem Hydrazin (dargestellt nach der Methode von LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 433) bei gewöhnlicher Temperatur unter B. dreier Prodd. reagiert. Es werden gebildet: *kampferoxalsaures Hydrazin*, *Biskampfoformenamincarbonsäure* (VII.) u. *Kampfylpyrazolcarbonsäure* (II.). Beim Er-

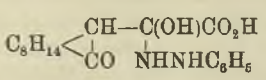



hitzen von Biskampfoformenamincarbonsäure entstehen drei Verbb., zwei isomere um 2 H-Atome ärmere SS., $C_{24}H_{30}O_6N_2$, u. eine um $H_2O$ ärmere Verb., $C_{24}H_{30}O_5N_2$. Die Konstitution dieser Verbb. ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt.

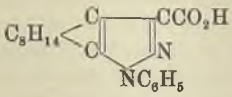
Wirkt Phenylhydrazin auf Kampferoxalsäure oder deren K-Salz bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht das *Additionsprod.* (VIII.), das im Gegensatz zu den bisher nur in geringer Anzahl dargestellten Additionsprodd. von Phenylhydrazin und Ketonen (vgl. ANSCHÜTZ und PAULY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 66; C. **95**. I. 474) ziemlich beständig ist und mit Ä., Chlf., Bzl. gekocht werden kann, ohne sich zu zers. Beim Kochen in alkoh. Lsg. oder beim Schmelzen geht es aber unter Austritt von 2 Mol. $H_2O$ in *Kampfylphenylpyrazolcarbonsäure* (IX.) über, die schon früher von TINGLE (Amer. Chem. J. **20**. 336; C. **98**. I. 1112) aus ihren Estern dargestellt worden ist.

Werden p-Bromphenylhydrazin und Kampferoxalsäure in alkoh. Lsg. zusammengebracht, so entstehen immer in wechselnden Mengenverhältnissen zwei Verbb., F. 149 und 172°. Die erstere ist, analog wie beim Phenylhydrazin, ein *Additionsprod.*, die andere eine um 1 Mol. $H_2O$ ärmere Verb., der wahrscheinlich die Formel X. zukommt. Eine der letzteren analoge Verb. konnte beim Phenyl-

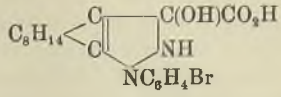
VIII.



IX.



X.



hydrazin nicht erhalten werden. Beide Verbb. gehen beim Schmelzen in *Kampfyl-p-bromphenylpyrazolcarbonsäure* über. Der *Äthylester* dieser S. besitzt im Gegensatz zum Ester der Kampfylpyrazolcarbonsäure keine basischen Eigenschaften.

Experimentelles. *Hydrazodicarbonamid*, $H_2NCONHNHCONH_2$, sehr dünne Platten (aus W.), F. 245°, l. in 150—200 Tln. W., unl. in allen organ. Lösungsmitteln, wird von verd. SS. u. Alkalien nicht angegriffen, reduziert ammoniakalische Silberlsg. — *Kampfylpyrazolcarbonsäure*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$ (II.), Krusten dicker prismatischer Kristalle (aus Aceton), F. 255—258°, sll. in A., wl. in sd. W. Wird aus einer Lsg. in Soda durch verd. SS. ausgefällt, löst sich aber im Überschufs des Fällungsmittels, hat also sowohl saure wie basische Eigenschaften. — *Kampfyl-3-keto-1,2,4-heptatriazin*, (III.), kleine, gelbe Prismen (aus A.), F. 305—306°, zl. in A., wl. in Ä., Aceton, Bzl., Lg., unl. in Sodalsg. — *Kampfylpyrazolcarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_2N_2$, grofse, monoklne Kristalle (aus Lg.), F. 91—92°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Hydrochlorid, Nadeln (aus Aceton), die bei 151° erweichen und bei 156° schmelzen.

*Formamidylkampfoformenamincarbonsäure*, $C_{13}H_{18}O_4N_2$ (IV.), amorphe M. (aus Methylalkohol), F. 192—194° unter Gasentw., ll. in A., swl. in Aceton, Essigester, Chlf., unl. in Bzl., Lg., ll. in Sodalsg. — *1-Methyl-2-keto-4,5-kampfylmetadiazin-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (V.), längliche, schwach gelbe Prismen (aus Essigester), F. 154°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., h. A., l. in Bzl., wl. in Lg. Wird von Sodalsg. in der Kälte nur sehr langsam, aber leicht in der Wärme aufgenommen und beim Ansäuern unverändert ausgefällt. — *Methylkampfoformenamincarbonsäure*, $C_{13}H_{19}O_3N$ (VI.), lange, prismatische Nadeln (aus Lg.), F. 77—78°, sll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — *Biskampfoformenamincarbonsäure*, $C_{24}H_{32}O_6N_2$ (VII.), hellgelbe Nadeln (kristallisiert aus Methylalkohol mit 2 Mol. $CH_3OH$, die bei 100° langsam abgegeben werden), beginnen bei ca. 137° sich zu zers., ohne bei 155° vollständig geschmolzen zu sein. Die vom Methylalkohol befreite Verb. ist tiefgelb gefärbt und zers. sich bei 150—155°, ohne vollständig zu schmelzen; sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg. Die 2 Mol. Methylalkohol enthaltenden Kristalle sind bedeutend schwerer l., als die alkoholfreie Substanz. — *Kampferoxalsaures Hydrazin*, $C_{24}H_{36}O_8N_2$, wurde nur einmal bei Einw. der dimolekularen Menge Hydrazin auf Kampferoxalsäure in methylalkoh. Lsg. als hellgelber Nd. erhalten. Beginnt bei 186° sich zu zers., ohne bei 245° vollkommen geschmolzen zu sein, ist sehr unbeständig und wird von Sodalsg. schon in der Kälte zers. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird Hydrazin abgespalten, das mit der CO-Gruppe der Kampferoxalsäure reagiert. In den Mutterlaugen des Hydrazinsalzes oder der Biskampfoformenamincarbonsäure ist *Kampfylpyrazolcarbonsäure* enthalten. Wird Kampfylpyrazolcarbonsäure einige Zeit auf 231° erhitzt, so wird $CO_2$ abgespalten. Das aus dem Rückstande isolierte Prod. (feines Pulver, aus A., das sich bei 275° dunkel färbt, ohne bei 288° geschmolzen zu sein) gab bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate. Es ist wahrscheinlich *Kampfylpyrazol*, doch ist der hohe F.

auffallend, da Phenylkampfylpyrazol bei 125—126° schmilzt. — Wird die M., welche zurückbleibt, wenn Biskampfoformenamincarbonsäure 15—20 Min. lang auf 150 bis 155° erhitzt wird, mit h. Bzl. extrahiert, so bleibt eine *Säure*, $C_{24}H_{30}O_6N_2$, ungelöst zurück (zu Krusten vereinigte, feine, hellgelbe Nadeln, aus Essigester, F. 222—223°, ll. in A., Aceton, wl. in Bzl., ll. in wss. Sodalsg.). Die Bzl.-Lsg. hinterläfst nach freiwilligem Verdunsten eine gelatinöse M., die nach dem Waschen mit Essigester körnig wird. Sie stellt eine zweite *Säure* $C_{24}H_{30}O_5N_2$ dar (dunkelgelbe Kristalle mit schwach rötlichem Ton, F. 232°, sll. in A., Ä., Aceton, l. in Bzl., swl. in Lg., ll. in wss. Sodalsg.). Die Essigesterwaschflüssigkeit hinterläfst bei spontanem Verdunsten einen rotbraunen Gummi, aus dem allmählich eine *Verb.*, $C_{24}H_{30}O_5N_2$, auskristallisiert. Kleine, hellgelbe Prismen (aus Essigester), F. 221°.

Verss. der Vff., die von TINGLE (l. c.) erhaltene und für kampferoxalsaures Phenylhydrazin (F. 214—215°) angesehene Verb. darzustellen, verliefen negativ. Das *Additionsprod.* $C_{18}H_{24}O_4N_2$ (VIII.) entsteht, wenn Phenylhydrazin auf Kampferoxalsäure in Chlf.-, A.-, Ä.- oder Bzl.-Lsg. einwirkt. Sehr feine Nadeln (aus Chlf.), F. 120°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., ll. in wss. Sodalsg. — *Kampfylphenylpyrazolcarbonsäure*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (IX.), kristallisiert aus A. mit 1 Mol. $C_2H_5OH$ in grofsen, farblosen, monoklinen Kristallen von würfelartigem Aussehen. Sowohl die lufttrockne, wie die von A. befreite Substanz schmilzt bei 195°, sll. in Chlf., ll. in Ä., Bzl., wl. in A., fast unl. in Lg.

*Additionsprod. aus p-Bromphenylhydrazin und Kampferoxalsäure*, $C_{18}H_{23}O_4N_2Br$, sehr schlanke, gelbe Nadeln (aus A.), F. 149° unter Gasentw., ll. in A., Aceton, Chlf., l. in Ä., Bzl., wl. in Lg. Bleibt bei 2-stdg. Kochen mit absol. A. und bei 1-stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Konz. $HNO_3$ wirkt mit fast explosiver Heftigkeit ein. — *Verb.* $C_{18}H_{21}O_3N_2Br$ (X.), orthorhombische Kristalle (aus A.), F. 172° unter Gasentw., sll. in Ä., Aceton, Chlf., ll. in A., wl. in Bzl, Lg., unl. in wss. Soda- und NaOH-Lsg. (wegen der vollkommenen Unlöslichkeit in W.). Beim Eingiefsen einer alkoh. Lsg. in wss. Sodalsg. entsteht eine klare Lsg., aus der die Verb. durch SS. unverändert ausgefällt wird. Wird von konz. $HNO_3$ langsam gelöst. — *Kampfyl-p-bromphenylpyrazolcarbonsäure*, $C_{18}H_{19}O_2N_2Br$, Krusten kleiner Nadeln (aus Bzl. oder A.), F. 215°, ll. in Ä., Aceton, Chlf., Essigester, fast unl. in Lg. — *Kampfyl-p-bromphenylpyrazolcarbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Br$, entsteht, wenn absol. A. und HCl auf das Additionsprod. F. 149° einwirken. Gut ausgebildete trikline Kristalle (aus Aceton), F. 107°, unl. in Sodalsg., sll. in Chlf., Bzl., Ä., Aceton, l. in A., wl. in Lg., unl. in verd. $H_2SO_4$. Geht beim Erhitzen auf 215—218° wahrscheinlich in Kampfyl-p-bromphenylpyrazol über. (Amer. Chem. J. **36**. 223—90. Sept. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

G. Weigel, *Über den Balsam der Hardwickia pinnata.* Der Balsam der genannten, in Ostindien einheimischen Leguminose ist mehr oder weniger dickflüssig u. im durchfallenden Licht teils rötlichbraun bis braunrot, teils himbeerrot gefärbt, während er in dünner Schicht eine ausgesprochene olivgrüne Färbung ohne auffällige Fluoreszenz zeigt. Der Geruch ist eigenartig, nicht angenehm. Der Balsam ist in den üblichen Harzlösungsmitteln in jedem Verhältnis, in Methylalkohol jedoch nur teilweise l.; D. 0,977, SZ. = 73,28, VZ. = 92,94. Mischt man 1 Tropfen Balsam mit 19 Tropfen $CS_2$ und setzt zu dieser Mischung je 1 Tropfen konz. $H_2SO_4$ und $HNO_3$ hinzu, so entsteht bei Hardwickiabalsam keine Färbung, während sich Kopaivabalsam unter den gleichen Bedingungen rotbraun, Gurjunbalsam purpurrot färbt. Die weitere Unters. des Hardwickiabalsams ergab, dafs er zu 48,5% aus äth. Öl, zu 48,3% aus Resinolsäuren (Hardwickiasäure) und zu 3,2% aus Resen (Hardwickiaresen) bestand. Das äth. Öl ist in frisch destilliertem Zustande eine farblose Fl. von angenehmem, balsamischem Geruch, D. 0,9045, Drehungsvermögen

im 100-mm-Rohr = — 8° 24′. Der Hardwickiabalsam ist also dem Kopaivabalsam in Zus. und Eigenschaften sehr ähnlich. (Pharm. Centr.-H. **47**. 773—76. 20/9. Hamburg.) DÜSTERBEHN.

**Herbert Drake Law**, *Elektrolytische Oxydation.* Zur Ausführung einer elektrolytischen Oxydation organischer Verbb. ist es vorteilhaft, ein Lösungsmittel anzuwenden, das mit W. unbegrenzt mischbar ist, die Leitfähigkeit der Lsg. möglichst wenig beeinflufst und selbst schwer oxydierbar ist. Solche Lösungsmittel sind z. B. Aceton, Eg. und Pyridin. Das bequemste unter ihnen ist Aceton, während Pyridin sehr zur Harzbildung neigt. In diesen Lösungsmitteln untersucht Vf. die elektrolytische Oxydation von Verbb. der allgemeinen Formel $X \cdot CO \cdot CH(OH)Y$. Bei der Oxydation von *Benzoin* entstehen auf diese Weise drei Prodd.: *Benzil*, *Benzaldehyd* und *Benzoesäure* nach den Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 + O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O;$$
$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 + O = C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5COOH.$$

Aufserdem entsteht immer eine gewisse Menge teerartiger Substanz. Diese Teerbildung hängt von der Höhe des Anodenpotentials ab und tritt immer bei ungesättigten Verbb. auf. Die Menge jedes einzelnen Prod. wird sehr stark von den Versuchsbedingungen beeinflufst. So befördern stark saure Lsgg. die Teerbildung. Übereinstimmend waren die Resultate bei der Oxydation analoger Verbb. *Cuminoin* lieferte: *Cuminsäure*, *Cuminol* und Teer; *Furoin* gab: *Furil* und Teer, *Benzfuroin* gab: *Benzoesäure* und Teer, während *Anisoin* und *Piperonyloin* nur harzige Massen lieferte. Aus den Resultaten mit *Benzfuroin* schliefst Vf., dafs dasselbe die Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_4H_3O$ und nicht die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$ besitzt. Im Anschlufs an die genannten Verss. wurden noch die Prodd. der elektrolytischen Oxydation folgender Verbb. untersucht: *Benzil*, *Benzoesäure*, *Benzaldehyd*, *Äthylbenzoin*, *Benzoinacetat*, *Allylalkohol*, *Crotonaldehyd*, *Akrolein*, *Menthol* und *Kampfer*. Bei den ungesättigten Verbb. wurden die Mengen der gasförmigen Prodd. (CO und $CO_2$) bestimmt. Menthol und Kampfer blieben im wesentlichen unangegriffen und lieferten keine teerartigen Prodd. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 197. 18/7.; J. Chem. Soc. London **89**. 1437—53. September.) POSNER.

**F. Straus** und **O. Ecker**, *Über Dibenzalaceton und Triphenylmethan. I.* Die Ketochloride vom Typus $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ zeigen infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit des einen Cl-Atoms Parallelen zum Verhalten des Triphenylchlormethans u. bieten eine weitere, und zwar die durchschlagendste Stütze für das Vorgehen v. BAEYERS, der beide Gruppen von Erscheinungen von vornherein im Zusammenhang betrachtete. Es bestätigt sich zugleich auch eine früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3277; C. **1904**. II. 1038) ausgesprochene Vermutung, dafs es sich bei der Fähigkeit der Carbonylgruppe des Dibenzalacetons zur B. von Mono- und Bishydrohalogeniden um eine spezifische Wrkg. der Cinnamenylgruppe $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot$ in ihrem zweifachen Einflufs auf die Ketongruppe handelt.

*Dicinnamenyldichlormethan* (Ketochlorid des Dibenzalacetons), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. aus 20 g Dibenzalaceton in 100 ccm Bzl., h. mit 18 g $PCl_5$ in 3 Tln. versetzt. Die Rk. ist lebhaft und wird durch kurzes Erhitzen zu Ende geführt. Trockenheit der Reagenzien ist unerläfsliche Bedingung. Sind die letzten Reste $PCl_5$ gel., dann wird in Eis abgekühlt u. Bzl. u. $POCl_3$ abdestilliert. Der Rückstand erstarrt zu anfangs braunen, nach Umkristallisieren u. Kochen mit Tierkohle silberglänzenden Blättern des Ketochlorids, F. 77°, ll. in $CS_2$, Chlf., Bzl., wl. in Ä., swl. in k. Lg. und PAe. Ausbeute 55—85% des Ketons. Bei Behandlung des Ketochlorids in Chlf.-Lsg. mit $Cl_2$ im direkten Sonnenlicht, bis die Cl-Farbe nicht

mehr verschwand, entstand das bei 133° unter schwacher Zers. schm. *Dichlorid*, $C_{17}H_{14}Cl_4 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Bzl.-PAe. oder Essigester radial angeordnete Nädelchen, u. auf dieselbe Weise mit $Br_2$ das *Dibromid*, $C_{17}H_{14}Cl_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Bzl.-PAe. feine, farbl. Prismen, F. 153° unter Zers., die beide mit konz. $H_2SO_4$ keine Färbung liefern.

Trockne HCl verursacht keine Gelbfärbung des Ketochlorids. Die bei Zusatz von Eg. oder absol. A. zu dem in HCl-Atmosphäre befindlichen Ketochlorid beobachtete intensive Gelbfärbung (vgl. v. Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 582; C. **1905**. I. 821 u. frühere Arbeiten) kommt also den Umsetzungsprodd. dieses mit den hydroxylhaltigen Körpern zu. Konz. $H_2SO_4$ löst das Dicinnamenyldichlormethan in sehr empfindlicher Rk. unter HCl-Entw. zu einer zunächst blauvioletten, rotviolett fluoreszierenden Fl., die nach einiger Zeit in Braunorange umschlägt. Auf Eis scheidet sich aus der rotvioletten Lsg. ein grünlichweifser, amorpher Körper aus, der keinen Ketoncharakter zeigt u. aus Ä. nur noch als Öl wiedergewonnen wird. Daneben werden geringe Mengen in Ä. swl. Kristalle erhalten, die sich bei 119—120° stürmisch zersetzen. Übergiefst man aber 2 g konz. $H_2SO_4$ mit einer Lsg. von 3 g Dicinnamenyldichlormethan in reinem $CS_2$, und saugt man die sich entwickelnde HCl von Zeit zu Zeit im Vakuum ab, so erstarrt die $H_2SO_4$-Schicht zu aufserordentlich feuchtigkeitsempfindlichen, violetten Kristallen mit 5% Cl und 55,7% $H_2SO_4$, so dafs anzunehmen ist, dafs zunächst nur ein Atom Cl durch den Schwefelsäurerest ersetzt wird unter B. der *Verb.* $C_{17}H_{14}Cl \cdot SO_4H \cdot H_2SO_4$. Mit Ä. zers. sich die violetten Kristalle sofort und liefern eine gelbbraune Lsg. mit einem chlorhaltigen Öl und Dibenzalaceton, F. 111,5—112,5°. Flüssige $SO_2$ löst das Dicinnamenyldichloraceton mit derselben Farbe wie konz. $H_2SO_4$ und zeigt dann eine beträchtliche Leitfähigkeit, wiewohl etwas schwächer wie eine Lsg. von Triphenylchlormethan in fl. $SO_2$.

Mit $SnCl_4$ in Chlf.-Lsg., selbst bei Anwendung eines starken Überschusses, lagert Dicinnamenyldichlormethan nur 1 Mol. $SnCl_4$ an sich an und liefert violette, bronzeglänzende, an der Luft rauchende Kristalle der *Verb.* $C_{17}H_{14}Cl_2 \cdot SnCl_4$, swl. in Chlf. zu einer in durchfallendem Licht blauen, in auffallendem Licht roten Lsg., ll. in Nitrobenzol bei einem Zusatz von etwas $SnCl_4$ mit einer Färbung wie die der $H_2SO_4$-Lsg. des Chlorids. Ä. zers. und gibt gelbe Lsg., die mit konz. $H_2SO_4$ und $SnCl_4$ in Nitrobenzol wie das Ketochlorid reagiert. Mit $HgCl_2$ in absol. Ä. entstehen aus dem Chlorid, ohne dafs der Ä. gefärbt wird, violettbraune, warzenförmig angeordnete Nädelchen der *Verb.* $C_{17}H_{14}Cl_2 \cdot 4HgCl_2$, die von A. momentan zersetzt werden und mit konz. NaCl-Lsg. verrieben das Ketochlorid abscheiden.

Beim Übergiefsen des Dicinnamenyldichlormethans mit Methylalkohol wurde in fast augenblicklich eintretender Rk. nur ein Cl-Atom abgespalten und, wie die Analogie mit Di-p-chlorcinnamenyldichlormethan ergibt, durch $—OCH_3$ ersetzt. Erst nach stundenlanger Dauer der Einw. bei Ggw. von Mineralsäuren wurde auch das zweite frei, nachdem wohl vorher die $—OCH_3$-Gruppe durch OH ersetzt war: $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl \cdot OCH_3 \longrightarrow (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2 \cdot CCl \cdot OH \longrightarrow (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CO$.

Lsgg. von 0,5147 g Substanz in 13 ccm $CH_3OH$ färbten sich gelb, Lsgg. mit 0,9865 g rotorange. Aus den letzteren kristallisierte ein roter Körper, der in Ä. sll. war u. beim Verdunsten amorph zurückblieb, unter sd. $CH_3OH$ aber zu einem Öl schm. Mit Na-Methylat entsteht aus dem Ketochlorid ein farbloses Öl, das sich in konz. $H_2SO_4$ ohne HCl-Entw. mit violetter Farbe löst und von Eg. u. Zn, meist aber von A. und Zn in der Wärme reduziert wird. Kochen mit methylalkoh. HCl verwandelt das Ketochlorid wieder in Dibenzylidenaceton, F. 112°. Behandeln des Ketochlorids mit Eg. tauscht auch ein Cl-Atom augenblicklich aus und führt zu einem farblosen Öl, in dem Vff. den *Essigester des Carbinols* $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ glauben annehmen zu dürfen. Auch hier löst konz.

$H_2SO_4$ ohne Cl-Entw. mit der bekannten violetten Farbe, Eg. aber in der Kälte farblos und erst beim Kochen oder bei stundenlangem Stehen mit gelber Farbe unter HCl-Entw. und B. des reinen Ketons.

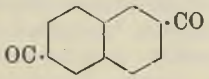
*Anhydride des Dicinnamenylchlorcarbinols*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2 \cdot CCl \cdot O \cdot CCl \cdot (CH : CH \cdot C_6H_5)_2$ (?) entstehen bei längerem Durchschütteln der Ä.-Lsg. des Dicinnamenyldichlormethans mit W., wenn das erste ölige Reaktionsprod. in Ä. aufgenommen wird u. bis zur Kristallisation stehen bleibt. Beim Umkristallisieren aus Bzl.-PAe. lassen sich trennen: 1. grofse, harte, durchsichtige *Prismen*, $C_{34}H_{28}OCl_2$, Mol.-Gew. gef. 507, die sich bei 147° stürmisch zers. u. mit Eg. auf dem Wasserbad erwärmt unter HCl-Entw. gelbschimmernde Kristalle, F. 159—161°, mit 83,72% C, 5,78% H und 7,16% Cl einer *Verb.* $C_{35}H_{29}ClO$ liefern. 2. Feine, leichte, weiche *Nädelchen*, $C_{34}H_{28}OCl_2$, Mol.-Gew. gef. 502, die sich bei 167—169° zers. u. von Eg. nur schwer angegriffen werden, schliefslich aber unter HCl-Entw. mit gelber Farbe in Lsg. gehen, um beim Erkalten ein nicht kristallisierendes Öl abzuscheiden. In kon. $H_2SO_4$ lösen sich beide Anhydride langsam mit grüner Farbe und braunroter Fluoreszenz.

*Di-p-chlorbenzylidenaceton*, $C_{17}H_{12}Cl_2O = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CO$. B. aus 30 g p-Chlorbenzaldehyd u. 5,5 g reinem Aceton in 350 g A. mit 120 ccm W. verd. auf Zusatz von 55 g 10%ig. NaOH-Lsg. Gelbe Blättchen aus Essigester. F. 193°. Die Lsg. in konz. $H_2SO_4$ ist orange, läuft rotorange ab und fluoresziert rötlich, die Eg-Lsg. wird mit $H_2SO_4$ tiefgelb. Swl. in fl. $SO_2$ mit schwach gelber Farbe. — *Di-p-chlorcinnamenyldichlormethan*, $C_{17}H_{12}Cl_4 = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 \cdot CCl_2$. B. aus 10 g Di-p-chlorbenzylidenaceton in 100 ccm Bzl. mit 7,2 g $PCl_5$ wie bei der B. des Dicinnamenyldichlormethans. Die erst gelbe Bzl.-Lsg. wird braun, dann smaragdgrün. Das sich erst braun gefärbt abscheidende Ketochlorid wird durch Behandeln mit Lg. und Ä. in dicken, farblosen Prismen, F. 102—103°, die nach dem Schm. nicht mehr wiedererstarren, erhalten. Ausbeute 50—75% an Rohprod. In konz. $H_2SO_4$ u. in fl. $SO_2$ löst sich das Ketochlorid mit indigoblauer Farbe u. blutroter Fluoreszenz und etwas schwerer als das im Kern nicht substituierte. Beim Übergiefsen des Ketochlorids mit einer gesättigten Lsg. von K-Acetat in Eg. u. 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Keton, F. 193°, zurückerhalten. 2 g Ketochlorid mit 0,3 ccm Brom versetzt, lieferten feine, warzenförmig vereinigte Nadeln, F. 124—125° des *Dibromids* $C_{17}H_{12}Cl_4Br_2 : Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Mehr Br wurde nicht aufgenommen. Mit konz. $H_2SO_4$ entstand keine Färbung. — Die *Zinnchloriddoppelverb.* $C_{17}H_{12}Cl_4 + SnCl_4$ bildet Kristallwarzen mit Metallglanz, D.< von Chlf., die sich in Nitrobenzol mit etwas $SnCl_4$ mit indigoblauer Farbe u. blutroter Fluoreszenz lösen. Feuchter Ä. zers. augenblicklich. Die äth. Lsg. reagiert mit konz. $H_2SO_4$ wie das Ketochlorid. Der *Methyläther des Di-p-chlorcinnamenylchlorcarbinols*, $C_{18}H_{15}OCl_3 = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 \cdot CCl \cdot OCH_3$, entsteht beim Mischen von 5 g Ketochlorid in wenig Bzl. mit 0,33 g Na in 130 ccm $CH_3OH$, wenn man die gelbe Lsg. ½ Stde. k. stehen läfst, dann auf dem Wasserbad bis zur Hälfte eindampft und die alkal., weinrote Fl. mit W. ausfällt. Aus der roten, äth. Lsg. erhält man nach Umkristallisieren aus $CH_3OH$ feine, weifse, warzenartig angeordnete Nädelchen, F. 95—96,5°. In konz. $H_2SO_4$ löst sich der Ä. wie das Ketochlorid, ohne HCl zu entwickeln, ebenso in Nitrobenzol mit $SnCl_4$. In fl. $SO_2$ ist er ll., aber ohne Färbung und läfst sich daraus fast unzersetzt wieder gewinnen. Derselbe Methyläther entsteht auch mit $CH_3OH$ allein, doch ist seine Gewinnung dann schwieriger, weil HCl frei wird, u. der Ä. bei Ggw. von Mineralsäuren in das Keton übergeht. Bei Reduktion des gegen Aluminiumamalgam in äth. Lsg. oder Zn-Staub und $CH_3OH$ beständigen Methyläthers durch Kochen mit Eg. und verkupfertem Zinkstaub wurde neben hochsd. Prodd. ein farbloser, aus Lg. in Warzen kristallisierender *Körper* unbekannter Zus., F. 100,5—102°, erhalten.

*Di-p-jodbenzylidenaceton*, $(J \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CO$. B. aus 40 g p-Jodbenzaldehyd und 2,6 g Aceton in 580 g 96%ig. A. u. 220 g W. auf Zusatz von 42 ccm 10%ig. NaOH in 2 Tagen. Ausbeute 37 g. Gelbe Blättchen aus Pyridin, F. 254—255°, unl. in gewöhnlichen Mitteln, l. in Xylol, Nitrobenzol und Anisol. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ ist gelbstichig rot und läuft blaurot an den Wänden ab, Eg.-Lsg. ist gelb, mit konz. $H_2SO_4$ rein orange. — *Di-p-jodcinnamenyldichlormethan*, $C_{17}H_{12}Cl_2J_2 = (J \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CCl_2$. B. aus 5 g Di-p-jodbenzylidenaceton in 50 g Bzl. u. 2,5 g $PCl_5$ in der Siedehitze während $^1/_4$ Stde. Aus Lg. und Bzl. weifse Nadeln, F. 146 bis 147° unter Braunfärbung (bei 130° beginnend) und Gasentw. Konz. $H_2SO_4$ löst unter HCl-Entw. zu grüner, blau ablaufender Fl., ganz ebenso Nitrobenzol mit $SnCl_4$ und fl. $SO_2$. Kochen mit K-Acetat in Eg. bildet das Keton zurück. — *Phosphorpentachloriddoppelverb. des Di-p-methoxycinnamenyldichlormethans*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2CCl_2 + PCl_5 + C_6H_6$. B. aus 12 g $PCl_5$ in 100 ccm trockenem Bzl. h. gelöst u. wieder abgekühlt, mit 5 g Dianisalketon in 30 ccm alkoholfreiem Chlf. versetzt. Grüne Kristallblättchen, Ausbeute 9 g. Die Mutterlauge zeigt einen eigentümlich dichroitischen Farbton. Konz. $H_2SO_4$ löst mit rein blauer Farbe, Eg. zunächst ebenso, um dann violett zu färben. Das Anisalketon zeigt sich damit von den übrigen p-disubstituierten Ketonen stark verschieden. Eine $PCl_5$-Doppelverb. wird bei keinem der anderen beobachtet. Eine *Verb.* $C_{19}H_{18}O_2Cl_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (?) entsteht, wenn man 5 g Dianisalaceton zur h. Lsg. von 12 g $PCl_5$ in 100 ccm Bzl. gibt u. $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. kocht. Es hinterbleibt beim Abdestillieren ein fester, grauer Körper, aus $CS_2$ radial angeordnete, farblose Prismen, F. 106 bis 107° unter Zers. u. Dunkelfärbung. Konz. $H_2SO_4$ löst unter HCl-Entw. mit grüngelber, nach Orange umschlagender Farbe, was in Widerspruch mit der Auffassung des Körpers als Analogon der Halogenadditionsprodd. der Ketochloride steht.

*Benzophenonchlorid*, $Kp_{26}$. 186°, liefert beim Schütteln mit Methylalkohol *Dimethoxydiphenylmethan*, F. 107°, daneben *Benzophenon*, tauscht also beide Cl-Atome gegen $-OCH_3$ aus, mit konz. $H_2SO_4$ geht es intensiv gelb in Lsg., färbt dann aber dunkelgelb, grün und schliefslich braun. Auf Eis scheidet sich Benzophenon aus. Die farblose, äth. Lsg. des Chlorids bleibt auch mit trockener HCl farblos. Die Lsg. in fl. $SO_2$ ist schwach gelb und zeigt geringe Leitfähigkeit, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt u. ein Beweis dafür ist, dafs auch hier ein Cl-Atom eine besondere Rolle spielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2977—3006. 29/9. [8/8.] Strafsburg i. Els. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

**Franz Sachs**, *Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine.* (Gemeinsam mit **Th. Sutter**, **K. Schädel**, **V. Herold**, **E. Appenzeller** u. **B. Mylo**. Vgl. DRP. 173522, S. 931, und DRP. Anm. S. 21522 vom 23/8. 1905.) Verss., durch Oxydation des 2,6-Dioxynaphtalins zu einer Verb. von nebenstehender Formel zu gelangen, führten zu einem nicht näher untersuchten, hochmolekularen Körper. Verss., ein der Verb. $C_{10}H_6O_2$ entsprechendes Chinonimid durch Oxydation des 2-Oxy-6-aminonaphtalins darzustellen, waren erfolglos. — Das für diese Verss. erforderliche 2,6-Aminonaphtol suchte der Vf., da das von JACCHIA (LIEBIGs Ann. **323**. 113; C. **1902**. II. 799) angegebene Verf. zu umständlich erschien, durch Verschmelzen von Natriumamid mit dem Na-Salz der 2,6-Naphtolsulfosäure (SCHÄFFERschen S.) zu erhalten. Tatsächlich liefsen sich hierbei über 50% eines Aminonaphtols gewinnen. Isomere Naphtolsulfosäuren gaben gleich günstige Resultate. — Da die FF. der Aminonaphtole wenig charakteristische Daten sind, wurden ihre Dibenzoylverbb. zur Identifizierung z. B. des 1,5-, 1,8- und 2,7-Aminonaphtols benutzt. — Ein abweichendes Resultat ergaben die Schmelzen bei einigen SS. Die Benzoylverb. des Aminonaphtols aus der SCHÄFFERschen S. war



identisch mit der des *1,6-(oder 5,2-)Aminonaphtols;* es war also beim Schmelzen der 2,6-Naphtolsulfosäure eine Umlagerung eingetreten. Analog gab die 2,8-Säure das 1,6-Aminonaphtol neben Isomeren, u. die 2,1-Säure ein bisher noch nicht identifiziertes Aminonaphtol. — Einen Anhaltspunkt für den Grund dieser Umlagerung lieferte die Beobachtung, dafs beim Zusammenschmelzen von SCHÄFFERscher S., Na-Amid und Naphtalin (als Verdünnungsmittel und Schutzmittel gegen Oxydation) bei 160—180° *β-Naphtol* entstand. Dieses gab mit Na-Amid bei 205—220° unter H-Entw. das *1,6-Aminonaphtol*, so dafs die B. des letzteren aus der SCHÄFFERschen S. wohl auf die intermediäre B. von β-Naphtol zurückgeführt werden kann. — Der analoge Vers. mit α-Naphtol gab *1,5-Aminonaphtol.* Bei einem quantitativen Vers. (unter Fortlassung des Naphtalins) liefs sich eine Menge H auffangen, die fast genau der Gleichung entsprach:

$$C_{10}H_7 \cdot ONa + NaNH_2 = C_{10}H_6(ONa) \cdot NHNa + H_2.$$

Derartige oxydative Schmelzen sind bei den Alkalihydroxyden lange bekannt. — Bei dem Vers., Na-Amid mit Phenol in Ggw. von Naphtalin umzusetzen, wurden auffallenderweise das *1-Naphtylamin* u. das *1,5-Naphtylendiamin*, die durch Benzoylierung oder Acetylierung getrennt werden können, unter gleichzeitiger Reduktion des Phenols zu Bzl. erhalten. Das Phenol kann durch andere O abgebende Substanzen nicht ersetzt werden. — Die Na-Amidschmelze des Azobenzols gab gröfstenteils *Hydrazobenzol* und die des Phenanthrenchinons *Diphenyl.*

Sulfosäuren der KW-stoffe. Bei 3-stdg. Erhitzen von benzolsulfosaurem Na mit Na-Amid und Naphtalin auf 160° wurden 30% *Anilin* erhalten. — Aus naphtalin-β-sulfosaurem Na entstanden bei zweistündigem Erhitzen auf 200° 32% *β-Naphtylamin.*

Phenolsulfosäuren. Die Phenol-p-sulfosäure ergab bisher kein Aminophenol. — Bezüglich der experimentellen Einzelheiten, des Einflusses von Temperatur, Zeit und Na-Amidmenge auf die Schmelze, sowie der Ermittlung des Temperaturoptimums (205—235°) s. Original unter 2,6-Naphtolsulfosäure. — Bei 2-stdg. Erhitzen von 2,6-naphtolsulfosaurem Na mit Na-Amid und Naphtalin auf 160—170° entstand *β-Naphtol* (40%), bei 40-minutenlangem Erhitzen des gleichem Gemisches auf 230 bis 240° das *1,6-(2,5-)Aminonaphtol*, $C_{10}H_6(OH) \cdot NH_2$ (FRIEDLÄNDER, KIELBANSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1979); schwach bräunliche Blättchen; F. 186°; färbt sich mit $FeCl_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolettschwarz; gibt mit Chlorkalk gelbe, sehr schnell dunkel werdende Flocken. Seine ammoniakal. Lsg. fluoresziert bläulich; es läfst sich diazotieren und kuppeln; die Azofarbstoffe mit β-Naphtol sind in A. granatrot, in h. W. blaurot gefärbt. Die Salze (HCl, $H_2SO_4$) werden aus der Lsg. der Base in verd. SS. durch Übersättigen mit konz. SS. gefällt. — Die Natriumamidschmelze des 2,7-naphtolsulfosauren Na gab bei 230° *2,7-Aminonaphtol*, als Dibenzoylverb. identifiziert, neben anderen Isomeren, unter welchen das *1,6-Aminonaphtol* nachgewiesen wurde. — Aus 2,8-naphtolsulfosaurem Na (¼ Stde., 230°) wurde ein Gemisch Isomerer erhalten, unter denen das *1,6-Aminonaphtol* (als Dibenzoylverb. isoliert) vorwaltet. — 2,1-naphtolsulfosaures Na (1 Stde., 230°) gab ein bisher noch nicht identifiziertes *Aminonaphtol*, $C_{10}H_9ON$. — Schwieriger als bei den β-Naphtolderivaten ist die Schmelze bei den α-Abkömmlingen durchzuführen, da die Reaktionsprodd. unbeständiger sind. — Es gaben das 1,5-naphtolsulfosaure Na (⅓ Stde., 230°) das *1,5-Aminonaphtol*, das 1,8-naphtolsulfosaure Na das *1,8-Aminonaphtol* (57%), das als Pikrat isoliert wurde. — Die Naphtoldisulfosäuren R und G (2,3,6 und 2,6,8) gaben keine definierbaren Prodd.

Anthrachinon-β-sulfosäure. Die Natriumamidschmelze des Na-Salzes lieferte bei 200—220° (¼ Stde.) neben Anthrachinon, das von BÖTTGER u. PETERSEN (LIEBIGs Ann. **166**. 147; vgl. dagegen GRAEBE, BLUMENFELD, Ber. Dtsch. chem.

Ges. **30**. 1115; C. **97**. II. 126) beschriebene *Aminoanthrachinon x*?, $C_{14}H_9O_2N$; rote Nadeln durch Sublimation, F. 255°, swl. in konz. HCl, ging bei längerem Liegen teilweise in β-Aminoanthrachinon über. — Das aus der Chlf.-Lsg. durch HCl-Gas erhaltene Hydrochlorid spaltet sich durch die Luftfeuchtigkeit sofort in HCl und freie Base.

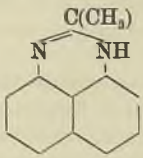
Naphtole. Bei Temperaturen unter 180° wurden keine basischen Prodd. erhalten. — β-Naphtol, bezw. sein Na-Salz gab bei 220° (2 Stdn.) ein Gemenge von *Aminonaphtolen* (56%), u. zwar das 1,6-Derivat als Hauptprod. neben der 2,7-Verb. und der aus der 2,1-Naphtolsulfosäure erhaltenen, sowie Spuren von Naphtylendiamin. — Bei 1-stdg. Erhitzen von β-Naphtol mit Na-Amid auf 200—220° im Rohr wurden 35% *1,6-Aminonaphtol* erhalten. — Aus α-Naphtol bildete sich bei 190° (1 Stde.) das *1,5-Aminonaphtol* (20%), und bei höherer Temperatur vorwiegend das *1,5-Naphtylendiamin.*

Naphtylamine. Durch ½-stdg. Erhitzen von α-Naphtylamin, Na-Amid und Naphtalin auf 230° entstand das *1,5-Naphtylendiamin.* Bei 180° fand nur eine geringe Rk. statt. Bei 230° hält die Gasentw. zwar 4½ Stdn. an, doch tritt dann die B. von *Hydronaphtalin* ein. — Aus β-Naphtylamin entstanden bei 230° innerhalb 2 Stdn. 45% Naphtylendiamine, und zwar als Hauptprod. das *2,5-Naphtylendiamin* (F. 78°) neben einem o-Diamin, vielleicht *2,3-Naphtylendiamin.* Die beiden Diamine wurden durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. ihrer Hydrochloride mittels $NH_3$ getrennt, wobei sich die 2,3-Verb. zuerst abschied. — *2,3-Naphtylendiamin*, F. 193°; gibt mit Phenanthrenchinon ein Azin. — *Diacetylverb.*, F. 262° (Literaturangabe: F. 247°). — *2,5-Diacetylaminonaphtalin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, F. 263,5°. — *2,5-Dibenzoylaminonaphtalin*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$. Viereckige Tafeln aus A. oder starker Essigsäure, F. 265°, unl. in Ä., Chlf. und Bzl. — Aus der bei der Benzoylierung erhaltenen Mutterlauge wurde eine bei 220° schm., in Stäbchen kristallisierende Verb. isoliert, die mit alkoh. KOH zu einer Base vom F. 85° verseift wurde.

Naphtalin. Beim Erhitzen von Phenol mit Na-Amid im offenen Gefäfs entstand *Benzol.* — Bei 1-stdg. Erhitzen von Naphtalin, Natriumamid und Phenol auf 220° wurden das *α-Naphtylamin* und als Hauptprod. das *1,5-Naphtylendiamin* erhalten, die sich in Form ihrer Acetylverbb. trennen liefsen. — *1-Acetnaphtalid*, $C_{12}H_{11}ON$. F. 154°; l. in Acetanhydrid + Eg.; sublimiert bei 100°. — *1,5-Diacetaminonaphtalin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. F. 358°; swl. in Acetanhydrid + Eg. — *1,5-Dibenzoylaminonaphtalin*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$. F. 350°.

Derivate der Aminophenole. *Dibenzoylverbindung des 1-Amino-2-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$ (MELDOLA, MORGAN, J. Chem. Soc. London **55**. 121. — F. 226,5°). Wird nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Nadeln aus A., F. 235,5°; l. in Aceton, h. Eg., Bzl. und Chlf. — *N-Benzoylderivat des 3-Amino-2-naphtols*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Sechsseitige Blättchen aus A., F. 233,5°, l. in Aceton u. h. Eg., swl. in Bzl., l. in Alkalien. — *Dibenzoylverb. des 4-Amino-2-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$. Gelbliche, rhombische Blättchen aus Eg., F. 309—310°; Löslichkeit wie die Dibenzoylverb. des 1-Amino-2-naphtols. — *5-Amino-2-naphtol.* Die nach SCHOTTEN-BAUMANN erhaltene *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{17}O_3N$, kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 223°. — Beim Kochen mit der berechneten Menge Alkali geht die Dibenzoylverb. in die *N-Benzoylverb.*, $C_{17}H_{13}O_3N$, über. Nädelchen aus verd. A., F. 152°, l. in Alkalien. — *N-Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_2N$ (KEHRMANN, DENK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3296; C. **1901**. II. 42). Mittels Acetanhydrid dargestellt. Nadeln aus verd. A., F. 215 bis 216°. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{13}O_3N$; bei 8-stdg. Kochen der Base mit Acetanhydrid und etwas konz. $H_2SO_4$ neben der Monoacetylverb., Kristalle aus Eg., F. 187°. — *Methyläther des 5-Acetylamino-2-naphtols*, $C_{13}H_{13}O_2N$. Aus der Acetylverb. und Dimethylsulfat. Verfilzte Nadeln aus verd. A., F. 140°. — Pikrat des 5-Aminonaphtols(-2). Gelbe Nadeln aus sehr verd. Pikrinsäurelsg., F. 183°.

*Dibenzoylverb. des 6-Amino-2-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$. Stäbchen aus Eg., F. 233,5°; l. in Aceton und h. Chlf. — *Dibenzoylverb. des 7-Amino-2-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$. Nadeln aus Eg., F. 187,5°, l. in h. Bzl. und A. — *Dibenzoylverb. des 8-Amino-2-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$. Stäbchen aus Eg., F. 208°, ll. in Aceton u. Chlf. — *Dibenzoylverb. des 4-Amino-1-naphtols*, $C_{24}H_{17}O_3N$. Rhombische Kristalle aus Bzl., F. 215°; ll. in Aceton, Eg., h. Chlf. und A. — *Dibenzoylverb. des 5-Amino-1-naphtols*, $C_{24}H_{14}O_3N$. Rhombische Blättchen aus viel Eg., F. 276°; Löslichkeit wie die vorhergehende Verb. — *1,8-Dibenzoylaminonaphtalin.* Nadeln aus Eg., F. 311—312°, l. in h. A. — Bei 1-stdg. gelindem Erwärmen des mit A. angefeuchteten 1,8-Naphtylendiamins mit Acetanhydrid entsteht das *1,8-Äthyliden-1,8-naphtylendiamin* (s. Formel); grünliche Nadeln aus 33%ig. A., schm. bei 210° unter Zers., unl. in W., wl. in Bzl., sonst ll.; gibt mit Mineralsäuren gelbe Salze (Hydrochlorid vgl. NOELTING, Chem.-Ztg. **26**. 5; C. **1902**. I. 353).




Anhang: Über die Oxydation des 2,6-Dioxynaphtalins und des 2,6-Aminonaphtols. Das 2,6-Dioxynaphtalin gibt mit $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Ammoniumpersulfat, $MnO_2 + H_2SO_4$, $KMnO_4$ u. KBrO gelblichweifse Ndd., die sich in Alkalien mit smaragdgrüner Farbe lösen. An Oxydationsmittel wird so viel verbraucht, als 3 H-Atomen entspricht. Die alkoh.-essigsaure Lsg. gibt mit Phenylhydrazin einen roten Nd. Nach der Analyse kommt dem Oxydationsprod. die Formel $(C_{10}H_6O_2)_X$ zu, die nach der Molekulargewichtsbest. zu vervierfachen wäre. — Bei der Oxydation in Ä. mittels $Ag_2O$ in Ggw. von entwässertem $Na_2SO_4$ wurden dunkelgrüne Nädelchen erhalten. — Das Sulfat des 2,6-Aminonaphtols gibt mit Oxydationsmitteln ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2O_2$, $MnO_2$, Ammoniumpersulfat, KBrO, $KMnO_4$) gefärbte Lsgg., bezw. Ndd. Mit $KNO_2$ entsteht in essigsaurer Lsg. ein grüner Nd., in $H_2SO_4$-Lsg. eine gelblichgrüne Färbung u. mit $\beta$-Naphtol bordeauxrote Kuppelung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3006—28. 29/9. [8/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Arthur George Perkin**, „*Indigogelb*". Vf. hat früher (Proceedings Chem. Soc. **20**. 172; C. **1904**. II. 453) gezeigt, dafs der im Java-Indigo vorkommende gelbe Farbstoff *Kämpferol* ist. Er hat jetzt gefunden, dafs derselbe aus einem Glucosid herrührt, das in den Blättern der Java- u. Natal-Indigopflanze (Indigofera arrecta) vorkommt und wahrscheinlich bei der Fermentierung hydrolysiert wird. Das angewandte Material waren hauptsächlich Natal-Blätter. Das *Glucosid*, für das der Name *Kämpferitrin* vorgeschlagen wird, hat die Zus. $C_{24}H_{30}O_{14}$. Lufttrocken enthält es $3^1/_2$ Mol. W. Farblose Nadeln, wl. in W., fast garnicht färbend. Sintert bei 190—192°; F. 201—203°. Durch SS. wird es nach der Gleichung:

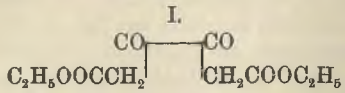
$$C_{27}H_{30}O_{14} + 4H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{14}O_6$$

in *Kämpferol* u. *Rhamnose* zerlegt. Nach der hier angewandten Methode wurden 1,5% Glucosid isoliert. In Wirklichkeit mufs aber bedeutend mehr vorhanden sein, da man durch direkte Hydrolyse des Extraktes 2% unreines Kämpferol erhält. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 199. 18/7.) POSNER.

**Treat B. Johnson** u. **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Furfurane: Über 2,5-Dicarbäthoxy-3,4-diketotetrahydrofurfuran.* I. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 591) hat gezeigt, dafs sich Oxalsäurediäthylester mit 2 Mol. Essigester bei Ggw. von Natriumäthylat zum Dinatriumsalz des Ketipinsäurediäthylesters (I.) kondensiert. Da Äthylglykolsäureäthylester sich bei Ggw. von metallischem Na mit Ameisensäureester unter B. des Na-Salzes des $\alpha$-Äthoxy-$\beta$-oxyakrylsäureesters ver-

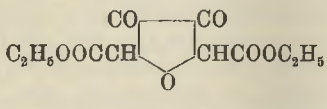
einigt (vgl. JOHNSON u. MC COLLUM S. 889), so nahmen Vff. an, dafs sich Äthylglykolsäureäthylester mit Oxalsäurediäthylester bei Ggw. von Natriumäthylat zu dem Dinatriumsalze des *2,5-Dicarbäthoxy-3,4-diketotetrahydrofurfurans* (II.) kondensieren lassen würde. Die Verss. haben dies bestätigt. Diese Kondensation entspricht der von KOMPPA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2472; C. **1901**. II. 928) beschriebenen B. von Diketoapokampfersäuredimethylester (III.). Durch die bei der Formulierung gewählte Schreibweise sind die Beziehungen der drei Ester I., II. u. III. zueinander zum Ausdruck gebracht.

I.

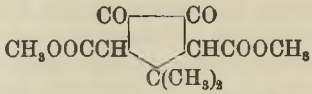



2,5-Dicarbäthoxy-3,4-diketotetrahydrofurfuran (II.) gehört einer neuen Klasse von Ketotetrahydrofurfuranen an. Es soll versucht werden, durch Kondensation von Oxalsäurediäthylester mit Estern der Thiodiglykolsäure und mit am N substituierten Iminodiessigsäureestern auch entsprechende S- und Iminoderivate zu erhalten. Das S-Derivat (2,5-Dicarbäthoxy-3,4-diketotetrahydrothiophen) würde von besonderem Interesse sein, weil es zu einer neuen Klasse von Verbb. gehören würde, die MABERY (S. 76) im kanadischen Petroleum aufgefunden und als „Thiophane" bezeichnet hat.

II.




III.




Experimentelles. *2,5-Dicarbäthoxy-3,4-diketotetrahydrofurfuran*, $C_{10}H_{12}O_7$ (II.). B. 8 g absol. A. werden in äth. Lsg. durch Digerieren mit 4 g Na in Äthylat übergeführt u. die Lsg. allmählich mit einem Gemisch aus 11,5 g Oxalsäurediäthylester und 15 g Äthylglykolsäureäthylester versetzt. Das beim Abkühlen sich ausscheidende gelbe Na-Salz wird nach 5-tägigem Stehen abfiltriert (Ausbeute nahezu quantitativ) und eine wss. Lsg. desselben mit verd. $H_2SO_4$ angesäuert. Gedrungene prismatische Kristalle (aus A.), F. 189° ohne Aufbrausen, ll. in h. A. Das durch Auflösen des Furfuranderivates in 2 Mol. Natriumäthylat enthaltendem A. dargestellte Na-Salz, $C_{10}H_{10}O_7Na_2$, scheidet sich als feines, weifses Pulver aus. (Amer. Chem. J. **36**. 290—94. Sept. [5/6.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale-Univ.)
ALEXANDER.

**Arthur George Perkin**, *Ein Oxydationsprodukt des Indigotins.* Es ist bekannt, dafs sowohl gereinigter, natürlicher *Indigo* als auch das käufliche, synthetische Prod. bei der Sublimation unter vermindertem Druck reines *Indigotin* liefern. Bei beschränktem Luftzutritt liefern jedoch sowohl reines Indigotin wie die genannten Indigopräparate eine kleine Menge eines gelben Sublimats. Dasselbe ist anscheinend eine *Verb.* $C_{15}H_8O_2N_2$. Gelbe Nadeln; F. 258—259°; swl. in A. unzers. destillierbar. Sehr beständig gegen saure Oxydationsmittel. Liefert beim Kochen mit konz. KOH Anthranilsäure. Bei der Behandlung mit HJ in sd. Eg. entsteht ein unbeständiges Jodhydrat, das mit W. wieder die Verb. $C_{15}H_8O_2N_2$ zurückbildet. Bei der Reduktion mit Zinn u. Salzsäure entsteht eine *Verb.* $C_{15}H_{12}ON_2$. Farblose Nadeln; F. 190—193°. Liefert bei der Oxydation die Verb. $C_{15}H_8O_2N_2$ zurück. Bei der Reduktion entsteht auch eine Spur Indol. Bei langer Einw. von HJ entsteht eine gelbe Verb. vom F. 200—203°, die ebenfalls bei der Oxydation die Verb. $C_{15}H_8O_2N_2$ zurückliefert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 198—99. 18/7.)
POSNER.

**R. v. Walther** und **O. Rothacker**, *Über Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach DIMROTH (Ber. Dtsch chem. Ges. **35**. 1031; C. **1902**. I. 877) entstehen bei der Einw. von Diazobenzolimid auf

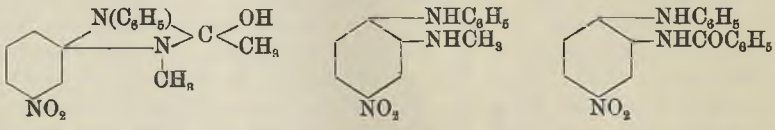
Körper vom Typus des Acetessigesters in alkal.-alkoh. Lsg. Derivate des Triazols. Vf. hat nun gefunden, dafs Rk. des Diazobenzolimids auch eintritt, wenn statt Acetessigester Pyrazolone angewendet werden. Unter der Wrkg. von überschüssigem Na-Äthylat bildet sich z. B. aus 1 Mol. Diazobenzolimid und Phenylmethylpyrazolon in absol.-alkoh. Lsg. ein roter, bei 184° schm., wl. Körper. Ll. in Alkalien und konz. SS. Bildet zwei Reihen (saure u. neutrale) Metallsalze, ferner Mono- u. Dialkyl- (Acidyl) Verbb. — Die Körper sind spaltbar in Pyrazolon bezw. Pyrazolonverbb. einerseits u. Hydrazin andererseits; die Molekulargewichtsbest. ergibt, dafs zwei Moleküle Pyrazolon in Rk. treten, die offenbar durch den Hydrazinrest verknüpft werden. Voraussetzung für das Eintreten der Rk. ist die Anwesenheit einer Methylengruppe; z. B. reagiert 3,4-Dimethyl-1-phenylpyrazolon nicht. Derselbe Körper vom F. 184° wird auch durch Umsetzung von gewöhnlichem Pyrazolon mit p-Bromdiazobenzolimid oder o-Diazotoluolimid erhalten. In geringer Ausbeute entsteht er endlich auch aus 4-Dichlorpyrazolon, Pyrazolon und Hydrazin. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 207—8. 29/8. [12/8.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

**R. von Walther u. A. Kessler**, *Zur Kenntnis einiger Benzimidazole aus 2,4-Nitraminodiphenylamin.* In einer vorläufigen Mitteilung (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 40; C. **1904**. I. 520) hatten die Vff. das *2,4-Nitraminodiphenylamin* als vorteilhaftes und leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darst. von Benzimidazolen besprochen. Die vorliegende Abhandlung bringt nunmehr eine ausführliche Ergänzung der damaligen Notiz. Als Ausgangsmaterial diente den Vff. das durch Umsetzung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol mit Anilin gewonnene *2,4-Dinitrodiphenylamin*, dessen partielle Reduktion entweder mit Schwefelammonium oder mit Natriumsulfid erzielt wird. Beim Arbeiten mit Schwefelammonium nach NIETZKIs Vorschlag konnten einige neue Beobachtungen gemacht werden.

Nach NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2971) bildet bei der Darst. von *p-Nitro-o-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, aus 2,4-Dinitrodiphenylamin die vollkommene Lsg. des Ausgangsmaterials das Kennzeichen für das Ende der Rk. Nach den Beobachtungen der Vff. blieb beim Arbeiten nach dieser Vorschrift stets ein beträchtlicher Teil gelb gefärbter Nadeln ungelöst, die sich nach dem Umkristallisieren aus A. als bei 130—131° schm. Nitroaminodiphenylamin erwiesen. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausfällen mit W. ebenfalls Nitroamniodiphenylamin vom F. 130 bis 131° gewonnen, dessen Farbe jedoch im Gegensatz zu der ausgesprochen gelben Farbe des vorhin erwähnten ungelöst gebliebenen Rückstandes zwischen Rot und Gelbbraun wechselte, ohne dafs selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus A. diese Nuancen sich änderten. Sie scheinen nach den Vff. durch Spuren einer Verunreinigung hervorgerufen zu werden. Die charakteristische Farbe des Nitrodiphenylamins ist jedenfalls gelb. Es existiert aber aufserdem noch eine wasserhaltige rote Modifikation $C_{12}H_{11}O_2N_3 + H_2O$, die durch Zers. des Nitroaminodiphenylaminchlorhydrates sowohl aus der gelben, wie aus der wassergefällten Modifikation (vgl. oben) erhalten wird; wird durch Erhitzen auf 60° gelb und schm. dann bei 130 bis 131°. Auch durch Kochen mit Bzl. liefern die verschiedenen Modifikationen des Nitroaminophenylamins rote Nadeln, die aber schon nach längerem Stehen in der Lsg. gelb wurden. *p-Nitro-o-acetaminodiphenylamin*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 164°; l. in konz. $H_2SO_4$ mit violetter Farbe. Durch Kochen des Nitroaminodiphenylamins mit Essigsäureanhydrid in alkoh. Lsg. entsteht das *N'-Phenyl-μ-methyl-m-nitrobenzimidazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$; farblose Nadeln aus verd. A., F. 170°; ll. in verd. SS., swl. in h. Alkalien; die Verb. entsteht auch durch Kochen des Nitroacetaminodiphenylamins mit verd. HCl. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$; F. 228°. Chloroplatinat, $(C_{14}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, goldgelbe Blättchen. $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{14}H_{11}O_2N_3 \cdot$

$HgCl_2$ gelbliche Nadeln. Pikrat, $C_{14}H_{11}O_2N_3C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. oberhalb 270°. Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 110° entsteht das *Jodmethylat* des *N'-Phenyl-μ-Methyl-m-nitrobenzimidazols*, $C_{15}H_{15}O_2N_3J$; gelbe Prismen aus Methylalkohol vom F. 270° unter Zers.; geht durch Behandlung in warmer wssg. Lsg. in *N'-Phenyl-N-μ-dimethyl-m-nitrobenzimidazolol* (I.), $C_{15}H_{15}O_3N_3$, über; gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 206°. Die Spaltung gelang nicht. Durch Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 120° entsteht das *N'-Phenyl-μ-methyl-m-aminobenzimidazol*, $C_{14}H_{13}N_3$, gelbbraune Nadeln aus Essig- und PAe., F. 145 bis 147°. Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 195°. Acetylverb. $C_{16}H_{15}ON_3$, weifse Nadeln aus A., F. 229—230°. *Derivate des N'-Phenyl-μ-methylbenzimidazols:* Benzolazoverb. $C_{20}H_{17}N_5$ entsteht durch Behandlung des Imidazols mit Diazobenzolchloridlsg.; gelbrote Nädelchen aus A. u. W., F. 184—185°. p-Nitrobenzylidenverb. $C_{21}H_{16}O_2N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 240°. o-Nitrobenzylidenverb. $C_{21}H_{16}O_2N_4$, grüne Nadeln aus verd. A., F. 153—155°. Resorcylverb. $C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_6H_4(OH)_2$, entsteht beim Zusammengiefsen der Komponenten in konz. alkoh. Lsg. oder auch beim Erhitzen derselben im Ölbade auf 175°; gelbrote Nadeln vom F. 195—196°. Thioharnstoffverb. $C_{29}H_{24}N_6S$, weifse Nadeln aus verd. A., F. gegen 141° unter vorausgehender allmählicher Zers. Phenylharnstoffverb. $C_{21}H_{18}ON_4$, F. 140—143° unter Zers.

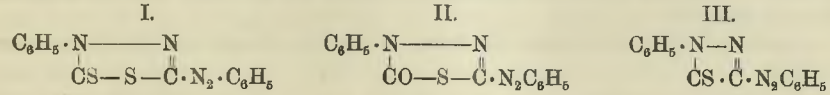
*p-Nitro-o-formylaminodiphenylamin*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$, entsteht durch Behandeln der freien Base mit wasserfreier Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur; goldgelbe Nadeln aus A., F. 182°. Arbeitet man mit verd. (40%iger) Ameisensäure in der Wärme, so entsteht direkt das *N'-Phenyl-m-nitrobenzimidazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$; farblose Nadeln (mit 2 Mol. Kristallw.) aus verd. Ameisensäure; F. 134°; wasserfrei aus A. vom F. 156°; entsteht auch direkt in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von Nitroaminodiphenylamin mit orthoameisensaurem Äthyl. Nitrat, $C_{13}H_9O_2N_3 + HNO_3$, weifse Nadeln, F. 205°. Chloroplatinat, $(C_{13}H_9O_2N_3HCl)_2PtCl_4$, gelbe Nadeln. *N'-Phenyl-m-nitrobenzimidazoljodmethylat*, $C_{14}H_{12}O_2N_3J$, entsteht durch Erhitzen der Komponenten in methylalkoh. Lsg. bei 110°; gelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 245° unter Zers. Durch Zusatz von wenig Natronlauge zur kalten, wss. Lsg. des Jodmethylates fällt das *N'-Phenyl-N-methyl-m-nitrobenzimidazolol*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, aus; gelbe Nadeln aus A. u. Bzl., F. 200°; ll. in Eg. u. Ä.; wird durch kurzes Erhitzen mit Ätzkali in alkoh. Lsg. leicht gespalten unter B. von *N,N'-Methylphenyl-m-nitrophenylendiamin* (II.), $C_{13}H_{13}O_2N_3$; rote Blättchen aus verd. A., F. 155—156°; ll. in Eg. u. Bzl.; die salzs. Lsg. liefert auf Zusatz von $FeCl_3$ ohne vorhergehende Färbung einen gelben Nd. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Diamin leicht in das oben beschriebene N'-Phenyl-N-μ-dimethyl-m-nitrobenzimidazol (I.) über.




*p-Nitro-o-aminobenzoyldiphenylamin* (III.), $C_{19}H_{15}O_3N_3$, wurde aus Nitroaminodiphenylamin u. Benzoesäureanhydrid dargestellt; gelbe Nadeln aus A., F. 202°; unl. in HCl, l. in konz. $H_2SO_4$ mit violetter Farbe; durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° entsteht das aus Eg. in Nadeln kristallisierende, bei 236° schm. Chlorhydrat des *N'-μ-Diphenyl-m-nitrobenzimidazols*, $C_{19}H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$, das durch blofse Behandlung mit A. oder W. in die freie Base $C_{19}H_{12}O_2N_3$ übergeführt wird; weifse Nadeln vom F. 181—182°. Die Spaltung der Benzoylverb. erfolgt auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure von bestimmter Konzentration auf 100°. Endlich entsteht das N'μ-Diphenyl-m-nitrobenzimidazol aus dem Nitraminodiphenylamin direkt durch Er-

hitzen desselben mit Benzoesäureanhydrid im Ölbad auf 180°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{16}O_2N_4J$, gelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 260° unter Zers.; swl. in A. und Bzl.; liefert durch Erhitzen mit KOH in methalkoh. Lsg. unter Aufspaltung m-Nitro-NN'-methylphenylphenylendiamin. Durch Reduktion mit Zn-Staub und HCl liefert das Diphenylnitrobenzimidazol leicht *N'μ-Diphenyl-m-aminobenzimidazol*, $C_{19}H_{15}N_3$; Nadeln aus verd. A., F. 191—192°. Acetylverb. $C_{21}H_{17}ON_3$. Nadeln aus Bzl., F. 254°. (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 188—206. 29/8. 241—48. 12/9. [11/8.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

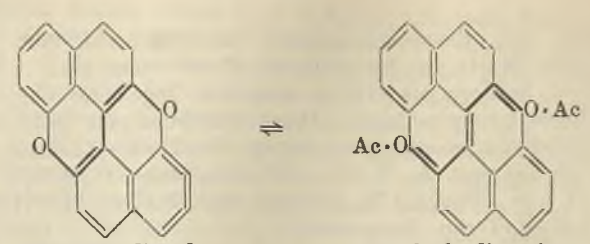
**Ernest Ormerod**, *Die Reaktion zwischen Nitroformazyl, Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydrat. Ein Beitrag zur Chemie der Thiobiazolone und Xanthate.* Die besondere Stellung der Nitrogruppe im *Nitroformazyl* verleiht dieser Verb. anormale Eigenschaften. So entstehen bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff und KOH auf Nitroformazyl drei Verbb. *1-Phenyl-3-azophenyldithiobiazolon* (I.), *1-Phenyl-3-azophenylthiobiazolon* (II.) u. *1-Phenyl-3-azophenyl-2-thioaziäthan* (III.). Die drei Verbb.



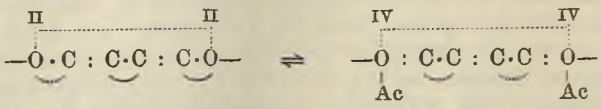

entstehen in verschiedenen Mengen je nach dem verwendeten Lösungsmittel u. den Versuchsbedingungen. Die Resultate sind insofern von Interesse, als sie beweisen, dafs eine sd. alkoh. Lsg. von $CS_2$ und KOH Kaliumxanthat, Kaliumdithiocarbonat und Kaliumtrithiocarbonat enthält. Der Vf. findet, dafs das Nitroformazyl zuerst zu Formazylmerkaptan reduziert wird, das dann mit Kaliumxanthat unter B. von Dithiobiazolon und mit Kaliumdithiocarbonat unter B. von Thiobiazolon reagiert. Das Thioaziäthan entsteht anscheinend aus Nitroformazyl u. Kaliumtrithiocarbonat. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 206—7. 18/7.) POSNER.

**St. Niementowski**, *Oxychinakridin und Phlorchinyl.* (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1906**. 16. — C. **1906**. I. 857.) SCHMIDT.

**Herman Decker**, *Über konjugierte Dioniumringsysteme.* An bestimmten hochmolekularen Ringsystemen sind aufserordentlich leicht verlaufende, reversible Oxydationen und Reduktionen beobachtet worden, die frei an den entgegengesetzten Stellen des Moleküls stehende Gruppen in Mitleidenschaft ziehen und jedesmal einen vollständigen Bindungswechsel im Innern der Kerne hervorbringen. Die Leichtigkeit, mit der diese Rkk. sich vollziehen, läfst erkennen, dafs ein derartiger Bindungswechsel im Molekül von der Gröfse und dem komplizierten Bau desselben nicht negativ beeinflufst wird. — Die Angabe von BÜNZLY und DECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3268; C. **1905**. II. 1493), dafs sich das *Dinaphtylendioxyd* in konz. $H_2SO_4$ mit blauer Farbe löst, ist nicht richtig; vielmehr ist die Lsg. bei Luftabschlufs hellgelb gefärbt und fluoresziert violett, wird aber durch Einw. der Luft oder durch Oxydationsmittel ($As_2O_5$, $HNO_3$) unter B. von Dioxiumsalzen blau. Während aus der gelben Lsg. durch wenig W. die ursprüngliche Verb. ausfällt, bleibt die blaue Lsg. auf Zusatz einer gröfseren Menge W. zunächst unverändert, färbt sich dann rot (Carbinoloxoniumsalz) u. entfärbt sich schliefslich unter Fällung eines hellgelben Nd. (Dicarbinolbase). Die blaue Lsg. läfst sich leicht wieder zu der gelben Dinaphtylendioxydlsg. reduzieren. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

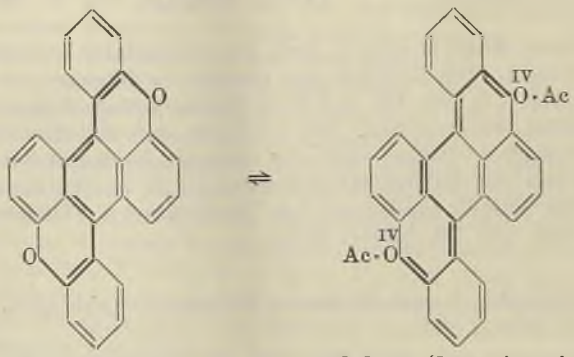



Dinaphtylendioxyd, gelb, fluoresziert — Dinaphtylendioxonium, dunkelblau, fluoresziert nicht

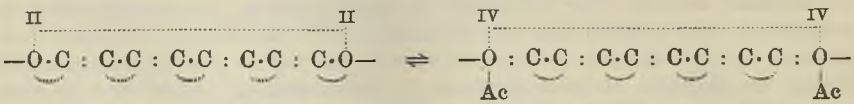



Unter die Formeln ist in der Zeichensprache der THIELEschen Partialvalenztheorie die Kette der Kohlenstoffatome geschrieben, die bei diesen Rkk. die doppelte Bindung wechseln.

Analoge Verhältnisse zeigen die isologen höheren Cöroxen- u. Cörthienderivate (S. 795):




gelbrot (fluoresziert) — dunkelgrün (fluoresziert nicht)




Die isologe Dithienverb. ist blaurot, während die Dithioniumsalze sich in ihrer Färbung von den Dioxoniumsalzen wenig unterscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3069—71. 29/9. [15/8.].) SCHMIDT.

**J. Gadamer**, *Über die Alkaloide der Columbowurzel.* (Vgl. Arch. der Pharm. **240**. 450; C. **1902**. II. 1001). Die Columboalkaloide sind vollständige Analoga des Berberins, derart, dafs die Verschiedenheiten, soweit es sich bis jetzt übersehen läfst, nur auf die Anzahl der OH-Gruppen, die Art ihrer Verätherung u. ev. ihre Stellung zurückzuführen sind, während der Kern derselbe wie im Berberin sein dürfte. Die Trennung der einzelnen Alkaloide ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da die freien Basen, ähnlich wie beim Berberin, schwer zugänglich sind und eine vollkommene Trennung durch häufig wiederholtes Umkristallisieren der Salze wegen der grofsen Ähnlichkeit der Basen unter sich kaum zu erreichen ist. Die Ergeb-

nisse der Analysen weichen daher zum Teil nicht unerheblich von den berechneten Werten ab, derart, dafs z. B. die Formel für das Columbamin nach den Analysen des Jodids eher zu $C_{20}H_{22}O_5NJ$, als zu $C_{21}H_{22}O_5NJ$ angenommen werden müfste. Die Tatsache aber, dafs bei 5 O-Atomen im Mol. 4 Methoxylgruppen vorhanden sind, liefs die erstere Formel ausgeschlossen erscheinen. Die weitere Unters. hat dann die Richtigkeit dieses Schlusses bewiesen. (Vgl. auch das folgende Ref.). (Arch. der Pharm. **244**. 255—56. 11/8. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERB.

E. Günzel, *Über die Alkaloide der Columbowurzel.* (Vgl. vorst. Ref.). Darst. der Columboalkaloide: Das aus 20 kg gepulverter Columbowurzel durch Extraktion mittels 96%ig. A. gewonnene dicke Extrakt (12,6 kg) wurde in einer Mischung aus je 2,6 kg W. und 96%ig. A. gel., die erkaltete Lsg. mit 20 kg A. und 2,6 kg Ä. gemischt, die Fl. von der abgeschiedenen, klebrigen M. abgegossen, durch Abdestillieren von 20 kg konzentriert, der Rückstand in der eben hinreichenden Menge W. gel. und die wss. Lsg. einmal mit Ä. ausgeschüttelt. Neben Fettsubstanzen nahm der Ä. vornehmlich das Columbin aus der wss. Lsg. auf. Letztere wurde durch Erwärmen von A. u. Ä. befreit, mit Kieselgur geklärt, filtriert und das Filtrat durch 25%ig. KJ-Lsg. ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde der dunkelbraune Nd. zweimal mit ca. 500 ccm A. eine Stunde am Rückflufskühler gekocht und die tiefbraune Lsg. von dem ungel. orangefarbenen Kristallpulver getrennt. Letzteres, dem Gewicht nach 59 g, bildete nach weiterem Umkristallisieren aus h. A. goldgelbe Nadeln, die sich bei ca. 180° schwärzten und bei 224° schm. Die Base dieses Jodids erhielt den Namen Columbamin. Aus der dunkelbraunen alkoh. Lsg. schieden sich allmählich wesentlich dunklere Kristalle vom F. 210° ab, in denen offenbar das Jodid einer anderen Base, des Alkaloids B vorliegt. Weiteres Material wurde durch Verarbeitung von käuflichem Columboextrakt beschafft; wss. Extrakt enthielt 3,6%, alkoh. 5,4% Gesamtalkaloide.

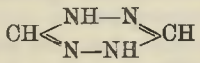
*Columbamin:* Jodid, $C_{21}H_{22}O_5NJ$ (vgl vorst. Ref.), orangefarbene Nadeln von durchdringend bitterem Geschmack und intensivem Färbungsvermögen, F. 224° unter vorheriger (180°) Schwärzung, swl. in W. mit gelbbrauner Farbe, wl. in k. A. und k. Holzgeist, reichlicher in h. A. und Eg. Enthält 4 Methoxylgruppen, aber keine Methylimidgruppe. Das Columbaminjodid war schwach perjodidhaltig und durch Base B verunreinigt. — Chlorid, $C_{21}H_{22}O_5NCl$, kristallisiert aus W. in dunkelbraunen Säulen mit 4 und in gelben Nadeln mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser, F. der ersteren 184°, der letzteren 194—198°, in beiden Fällen unter vorheriger (160 und 170°) Schwärzung. — Goldsalz, amorpher, an Eisenhydroxyd erinnernder Nd., unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in h. Alkohol, scheidet sich aus der alkoh. Lösung kleinkristallinisch wieder ab. — Platinsalz, amorpher, gallertartiger Nd., der beim Erwärmen kristallinisch wird. — Nitrat, hellbraune Kristalldrusen. — Saures Sulfat, $C_{21}H_{22}O_5NHSO_4$, gelbe Täfelchen aus A., F. 220—222°. — *Columbaminpentasulfid*, $(C_{21}H_{22}O_5N)_2S_5$, durch Lösen des Jodids in Ammoniak und Versetzen der Lsg. mit überschüssigem, gelbem Schwefelammon, grünschwarze Kristalle, F. 139°, zers. sich beim Umkristallisieren aus A. unter B. einer S- und J-freien, in gelben bis gelbroten Nadeln vom F. 196° kristallisierenden Verb.

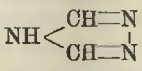
*Tetrahydrocolumbamin:* Weifse, durchsichtige, sehr licht- und luftempfindliche Kristallschuppen aus Holzgeist, F. 142°, durch Reduktion der wss. Columbaminjodidlösung mittels Zn und $H_2SO_4$; enthält ebenfalls 4 Methoxylgruppen und anscheinend eine freie Phenolhydroxylgruppe. — Chlorid, weifse Nadeln, nahezu unl. in k. W. — Goldsalz, tafelförmige Kristalle aus A., F. 201°, unl. in W., zers. sich beim Kochen mit W. unter B. eines Goldspiegels. — Platinsalz, $(C_{21}H_{25}O_5N)_2H_2PtCl_6$, orangefarbenes Kristallpulver, F. 228°, swl. in A.

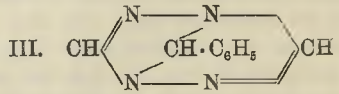
Vers. einer elektrolytischen Reduktion des sauren Columbamin-

sulfats: Die Elektrolyse der mit $H_2SO_4$ angesäuerten Sulfatlsg. wurde mit Hilfe eines Stromes von 3,5 Amp. und einer Kathode aus Platindrahtnetz ausgeführt; die Anode befand sich in einer mit verd. $H_2SO_4$ beschickten Tonzelle. Während der Elektrolyse schied sich ein gelber, kristallinischer Nd. vom F. 240° aus, der ein anfangs amorphes, später kristallinisch werdendes Pt-Salz vom F. 228° bildete und auf Zusatz von $NH_3$ keine freie Base abschied. Ob in dem Elektrolyten ein Salz eines Dihydrocolumbamins oder ein solches des unveränderten Columbamins enthalten war, konnte wegen Mangel an Material nicht entschieden werden. (Arch. der Pharm. **244**. 257—69. 11/8. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

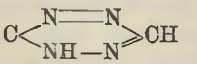
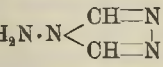
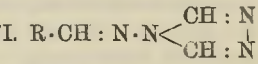
**Carl Bülow**, *Über das 1-Amino-3,4-triazol (N-Amino-β.β'-pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntnis des sogenannten N-Dihydrotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimids).* Das von CURTIUS und LANG (J. f. pr. Chem. [2] **38**. 531) beschriebene Trimethintriazimid ist nach HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456) als *Dihydrotetrazin* (I.) aufzufassen, das ein Monoacetylderivat und mit $HNO_2$ das salpetrigsaure Salz des Triazols (II.) gibt. Ferner hat STOLLÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 826; C. **1906**. I. 1174) ein Aldehydrazon des s-Dihydrotetrazins (III.) gewonnen, während RUHEMANN und MERRIMAN den

I. 

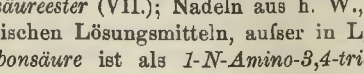
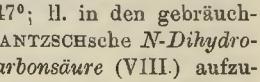
II. 

III. 

gleichartigen Kondensationsprodd. die Formel IV. zuteilen. — Bei der kritischen Betrachtung der Dihydrotetrazinformel ist es auffallend, dafs die symmetrisch gebaute Verb. kein Diacetyl-, sondern nur ein Monoacetylderivat liefert, und dafs es ferner durch $HNO_2$ glatt in 1,3,4-Triazol übergeführt wird. Auch haben die Formeln der Aldehydkondensationsprodd. etwas stark Befremdendes. — Sämtliche Bildungsweisen und Rkk. des Dihydrotetrazins lassen sich in einfacher und zwangloser Weise durch die Auffassung dieser Verbb. als *1-Amino-3,4-triazol*, bezw. *N-Aminopyrro-β,β'-diazol* (V.) (vgl. PINNER, LIEBIGS Ann. **297**. 238; C. **97**. II. 944; STOLLÉ, J. f. pr. Chem. [2] **73**. 294; C. **1906**. I. 1783) erklären. Den Aldehydkondensationsprodd. kommt dann die Formel VI. zu. Einen direkten Beweis für

IV.  V.  VI. 

die Richtigkeit seiner Auffassung sieht der Vf. in dem Verhalten des Aminotriazols gegen Diacetbernsteinsäureester. Läfst man diese beiden Verbb. in sd. Eg.-Lsg. aufeinander einwirken, so erhält man den *1,1-N,N-Triazol-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (VII.); Nadeln aus h. W., F. 146—147°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, aufser in Lg. — Die HANTZSCHsche *N-Dihydrotetrazindicarbonsäure* ist als *1-N-Amino-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure* (VIII.) aufzu-

VII.  VIII. 

fassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2618—22. 29/9. [13/7.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

**Emil Abderhalden** und **Oscar Berghausen**, *Die Monoaminosäuren von aus Kürbissamen dargestelltem, kristallinischem Eiweifs.* Die Hydrolyse des aus Kürbissamen (von G. GRÜBLER) dargestellten kristallinischen Eiweifskörpers ergab (auf

100 g aschefreie, bei 100° getrocknete Substanz berechnet) an Aminosäuren: Glykokoll 0,08 g, Alanin vorhanden, Aminovaleriansäure 0,7 g, Leucin 4,7 g, Prolin 1,7 g, Glutaminsäure 13,4 g, Asparaginsäure 4,5 g, Phenylalanin 2,6 g, Tyrosin 1,4 g. (Ztschr f. physiol. Ch. **49**. 15—20. 3/10. [5/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

## Physiologische Chemie.

**N. Castoro**, *Beiträge zur Kenntnis der Hemizellulosen* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 40; C. **1903**. I. 18 u. Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 318; C. **1903**. II. 796.) Die in den Samen von *Ruscus aculeatus* enthaltenen Hemizellulosen lieferten bei der Hydrolyse mit 5%iger $H_2SO_4$ *Mannose* und in geringer Menge *Arabinose*; sie schliefsen also ein Mannan und ein Araban ein. Die in den vom Vf. untersuchten Samenschalen (von *Pinus Cembra*, von *Lupinus angustifolius*, von *Lupinus albus*) lieferten bei der Hydrolyse sämtlich *Galaktose* (in zwei Fällen nur durch Darst. der Schleimsäure nachgewiesen). Neben Galaktose fand Vf. aus den Samenschalen von Lupinus angustifolius und L. albus Arabinose, aus den von Pinus Cembra *Xylose*. Man kann nicht annehmen, dafs die in den Samenschalen enthaltenen Hemizellulosen als Reservestoffe dienen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 96—97. 3/10. [28/8.] Zürich. Agrik.-chem Lab. d. Polytechnikums.) RONA.

**S. F. Acree** und **W. A. Syme**, *Einige Konstituenten des Giftsumachs* (*Rhus toxicodendron*). Trotz mehrfacher Unterss. ist die Natur des giftigen Prinzips des Giftsumachs noch nicht aufgeklärt. Vff. haben das äth. Extrakt einer gröfseren Menge der Blätter und Blüten dieser Pflanze untersucht und erhielten dabei die folgenden Resultate:

Aus dem äth. Extrakte konnten isoliert werden: Gallussäure, Fisetin, Rhamnose und eine giftige, teer- oder wachsartige Substanz. Die Pb-Verb. des Giftes ist in Ä. l. Diese Löslichkeit in Ä. ermöglicht es, in einer Operation die giftige Substanz von den ungiftigen zu trennen. Der giftige Teer gibt bei der Zers. mit SS. Gallussäure, Fisetin und Rhamnose. Dies zeigt, dafs das giftige Prinzip eine komplexe Substanz von glucosidartiger Natur ist. Ein Teil des giftigen Materials konnte aus einer Lösung des gereinigten Teers in 50%igem A. durch Bleiacetat gefällt werden.

Die Wirksamkeit der isolierten Substanzen wurde von dem einen der beiden Autoren am eigenen Körper erprobt. Auftretende Giftwrkgg. konnten durch $KMnO_4$ leicht beseitigt werden.

Zur Isolierung der giftigen Substanz aus der Pflanze empfehlen Vff. die folgende Methode: Die Pflanze wird mit A. extrahiert. Das alkoh. Extrakt wird abfiltriert und sofort mit Bleiacetat gefällt. Der Nd. wird ausgewaschen, getrocknet und in lose gefüllten Soxhletextraktoren mit Ä. extrahiert. Die vereinigten äth. Extrakte werden mit W. versetzt und $H_2S$ eingeleitet. Die äth. Schicht wird dann vom W. getrennt, durch Schütteln mit W. gut ausgewaschen und bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft. (Amer. Chem. J. **36**. 301—21. Sept. [1/6.] JOHNS HOPKINS-Univ.) ALEXANDER.

**M. Raciborski**, *Oxydierende und reduzierende Eigenschaften der lebenden Zelle.* Abt. II. *Über die extrazellulare Oxydase* (vergl. Anz. Akad. Wiss. Krakau. **1905**. 338; C. **1905**. II. 1683). Unter Hinweis auf das Original sei hier nur hervorgehoben, dafs, wie die Unterss. des Vf. zeigen, die Oberfläche vieler Pflanzenzellen verschiedener Pflanzenfamilien mit einer „Oxydase“ bedeckt ist, die zu dem Typus der „Lakkase“ gehört. Das Verhältnis zwischen Menge der Oxydase u. der oxydierten

Benzidinbase ist konstant. Mit Hilfe des Benzidins lassen sich demnach verschiedene Oxydaseflüssigkeiten in Bezug auf ihre oxydativen Wrkgg. vergleichen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 668—93. Okt. 1905.) RONA.

**M. Raciborski**, *Oxydierende und reduzierende Eigenschaften der lebenden Zelle.* Abt. III. *Über die Jodidreaktion des Aspergillus niger* (vgl. vorst. Ref.). Die B. der extrazellularen Oxydase der Aspergillus hängt von der Entw. des Pilzes, sowie von der Kohlenstoffquelle der Nährlsg. ab. Die J-entwickelnde Wrkg. der Aspergillusflüssigkeit aus Jodiden wird weder durch eine Lakkase, noch durch die salpetrige S. oder durch ein Chinon veranlafst. Vf. bezeichnet den wirkenden Körper vorläufig als eine „Jodidoxydase", ohne dadurch die enzymatische Natur der fraglichen Substanz präjudizieren zu wollen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 693—707. Oktober 1905.) RONA.

**J. König, Aug. Fürstenberg** u. **Rud. Murdfield**, *Die Zellmembran und ihre Bestandteile in chemischer und physiologischer Hinsicht.* Das früher von KÖNIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 769; C. **1903**. II. 1147) angegebene Glycerin-Schwefelsäureverf. zur Best. der *Zellulose* u. des *Lignins* wurde dadurch erweitert, dafs die nach dem Verf. hergestellte Rohzellulose in einen in Kupferoxydammoniak l. Teil (Reinzellulose) und in einen unl. Teil (*Kutin*) zerlegt wurde. Man behandelt die Rohzellulose 2 Stdn. mit 75 ccm einer gesättigten Lsg. von Kupferoxydhydrat (von MERCK) in 20—24%ig. Ammoniak, erwärmt zuletzt kurze Zeit gelinde, filtriert durch einen Goochtiegel mit schwacher Asbestlage, wäscht mit CuO-Ammoniak nach und fällt aus dem Filtrat durch 300 ccm 80%ig. A. und starkes Rühren die Reinzellulose in grofsen Flocken quantitativ aus, die im Goochtiegel nach dem Waschen mit w. verd. HCl, W., A. und Ä., Trocknen bei 105—110°, Wägen, Veraschen und Wiederwägen zu bestimmen ist. Den in CuO-Ammoniak unl. Rückstand wäscht man mit verd. HCl u. W., trocknet bei 105—110°, wägt, glüht, wägt die Asche zurück und erhält so das Kutin.

Die chemische Unters. der so gewonnenen Bestandteile der Zellmembran hat der Hauptsache nach ergeben: 1. Das Glycerin-Schwefelsäureverf. bewährt sich auch für pentosanreiche Zellmembranen; bei der Kotrohfaser werden Hemizellulosen und Pentosane in ausreichender Weise gel. — 2. Der als Rohfaser bezeichnete swl. Anteil der Zellmembran besteht aus 3 Körpergruppen von verschiedenen Eigenschaften und verschiedenem C-Gehalt: a) der Zellulosegruppe, nach Entfernung des Lignins in CuO-Ammoniak l., mit einem C-Gehalt von 44,44—46,0%, der demnach etwas höher ist als der der wahren Zellulose, $nC_6H_{10}O_5$, was durch Einlagerung von Methyl-, bezw. Methoxylgruppen (bisher besonders in der Zellulose der Roggen- und Weizenschalen gefunden) bedingt wird, b) der Ligningruppe, durch $H_2O_2$ und $NH_3$ oxydierbar, mit einem C-Gehalt von 55—60%, der durch gröfsere Mengen von Methoxyl-, bezw. Äthoxyl- oder Acetylgruppen verursacht wird, mit der Zellulose wahrscheinlich genetisch zusammenhängend u., wie es scheint, durch Einlagerung C-reicher Kerne in oder um die Zellulose entstehend, c) dem Kutin mit 68—70% C, durch Alkali zum gröfsten Teil verseifbar u. daher von ester- und wachsähnlicher Beschaffenheit. Dem Kutin scheinen vielfach erhebliche Mengen von Kieselsäure mechanisch beigemengt zu sein. — 3. An dem mit zunehmendem Alter steigenden Gehalt der Pflanzen an Rohfaser ist das Lignin in höherem Mafse beteiligt als die Zellulose; bezüglich des Kutingehaltes liefs sich kein bestimmtes Verhältnis zu dem Pflanzenwachstum feststellen.

Die von den Vff. angestellten Ausnutzungsversuche haben gezeigt: 1. Bei Schafen ist die Ausnutzung der Rohfaser bei Rauhfutterstoffen um so gröfser, je niedriger der Gehalt der Rohfaser an Lignin und Kutin ist, und umgekehrt. Am

vollkommensten wird die Zellulose verdaut, das Lignin setzt den Verdauungssäften gröfseren Widerstand entgegen, u. das Kutin scheint überhaupt nicht oder nur bei ganz jungen Pflanzen in geringem Grade verdaut zu werden. — 2. Beim Schwein u. bei Kaninchen ist die Verdaulichkeit der Rohfaser der Kleienarten (mit Ausnahme der Erbsenkleie) nur gering, doch wird auch von diesen Tieren der C-ärmere Anteil höher ausgenutzt, als die C-reicheren. — 3. Wegen der geringen Verdaulichkeit der lignin- und kutinreicheren Rohfaser ist anzunehmen, dafs Lignin und Kutin oder letzteres allein die Zellulose so umhüllt oder zwischen sie so eingelagert ist, dafs dadurch die Einw. der Verdauungssäfte auf die Zellulose beeinträchtigt wird. — 4. Für eine richtigere Beurteilung der Futter- und Nahrungsmittel ist es erwünscht, dafs der Gehalt der Rohfaser an Lignin u. Kutin tunlichst berücksichtigt wird. (Landw. Vers.-Stat. **65**. 55—110. 10/9. Münster i. W.) MACH.

**H. Gorke**, *Über chemische Vorgänge beim Erfrieren der Pflanzen.* Der Saft erfrorener Pflanzen enthielt etwas weniger Gesamt-N, aber ziemlich den gleichen Gehalt an Trockensubstanz u. Asche wie der Saft nicht erfrorener Pflanzen. Dem verminderten Gehalt an Gesamt-N entsprechend liefs sich auch durch konz. $ZnSO_4$-Lsg. bei ersterem weniger Eiweifs-N aussalzen. Bei dem Saft verschiedener Pflanzen findet durch Abkühlung unter 0° oder durch Aussalzung mittels NaCl um so leichter Denaturierung der *Eiweifskörper* (Abscheidung von nicht mehr l. N-Verbb.) statt, je leichter die betreffende Pflanze erfriert. Bemerkenswert ist, dafs die gegen Kälte sehr widerstandsfähigen Fichtennadeln auch relativ wenig Mineralstoffe enthalten. Aus weiteren Unterss. über die Absättigung der Pflanzensäfte durch $^1/_{10}$-n. KOH, die mittels Leitfähigkeitsmessungen nach KÜSTER bei 0 und 25° bestimmt wurden, folgert Vf., dafs mit einer Abkühlung auch eine intramolekulare chemische Umlagerung der Eiweifskörper verbunden ist, die häufig von einer Fällung eines Teils der gel. Eiweifsstoffe begleitet ist. Durch diese chemischen Veränderungen wird dann der Tod der Pflanze eintreten, wenn sie eine bestimmte Grenze überschreiten. Auch die kolloidal gel. *Kohlehydrate* scheinen eine chemische Veränderung beim Erfrieren zu erleiden. (Landw. Vers.-Stat. **65**. 149—60. 10/9. [April.] Königsberg i. P. Landw. Inst. d. Univ.) MACH.

**A. Kiesel**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Pflanzen infolge von Lichtabschlufs erleiden.* Während des Verweilens von Rotklee (Trifolium pratense) in einem verdunkelten Raume hat sich sein Gehalt an nicht eiweifsartigen N-Verbb. vergröfsert, und zwar hat sowohl das Asparagin, als auch die in die Phosphorwolframsäurendd. eingehende N-Menge zugenommen. Eine Zunahme zeigt auch die aus der Differenz berechnete N-Menge, die den bei den Analysen nicht bestimmbaren Verbb. angehörte; diese schliefst auch den Aminosäurenstickstoff ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 72—80. 3/10. [13/8.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Polytechnikums.) RONA.

**J. Mochizuki** und **R. Arima**, *Über die Bildung von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe.* 1. Mitteilung. Die Unters. der autolytischen Produkte von Stierhoden ergab eine gewaltige Zunahme der Rechtsmilchsäure. Aus welcher Substanz die enzymatische B. der Rechtsmilchsäure sich vollzieht, ist noch zu erforschen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 108—12. 3/10. [28/8.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Fr. W. Fröhlich**, *Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkohol auf den Muskel.* Die Unterss. betreffen die Erregungsstadien, wie sie am Nerv u. Muskel im Beginn der A.- und $CO_2$-Wrkg., im Beginn der Narkose, Erstickung, Ermüdung

u. des Absterbens auftreten. Es wurde festgestellt, dafs diese im Beginn genannter lähmender Beeinflussungen auftretenden Stadien der gesteigerten Leistungsfähigkeit nicht auf einer Steigerung der Lebensvorgänge beruhen, als deren Ausdruck wir beim Nerv den Aktionsstrom, beim Muskel die Zuckung auffassen, sondern sie sind anzusehen als der physikalische Ausdruck der durch die lähmende Beeinflussung stärker verlangsamten Restitutionsprozesse. Die Steigerung der Leistungsfähigkeit geht mit einer Schädigung der Lebensvorgänge einher. Nähere Ausführungen sind in der Arbeit des Vfs. über das gleiche Thema enthalten (VERWORNS Z. f. allgem. Physiolog. **5**. Heft 2). (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 405—6. [26/9.* 1905.] Wien.) PROSKAUER.

**R. Krimberg**, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* 5. Mitteilung. *Zur Frage über die Konstitution des Carnitins.* Bei Erhitzen von *Carnitin* (vgl. S. 1072) mit W. bei 150° wird *Trimethylamin* abgespalten; die Spaltung geht jedoch nicht zu Ende. Eine vollständige Spaltung konnte erreicht werden, beim Erhitzen von Carnitinlsg. mit Ätzbaryt im Einschmelzrohre. Aus den Verss. geht es hervor, dafs Carnitin ein Abkömmling des Trimethylamins ist, resp. dafs es die Gruppe des Trimethylamins enthält. Vf. hebt hervor, dafs verschiedene Präparate von Trimethylamingolddoppelsalz bei verschiedenen Temperaturen schmelzen resp. sich zersetzen können (so wurde F bei 284—292° wie auch bei 235—238° gefunden). Zur Identifizierung der Substanz ist die Analyse absolut notwendig. Die in der Literatur befindlichen Angaben über F. des Trimethylamingoldchlorids sind ebenfalls sehr verschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 89—95. 3/10. [26/8.] Moskau. Mediz. chem. Lab. der Univ.) RONA.

**Kutscher u. Lohmann**, *Der Nachweis toxischer Basen im Harn.* 3. Mitteilung. (Vgl. S. 73 und 1073.) 100 l Frauenharn wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. abgesaugt, mit Hilfe von Baryt die kohlensauren Basen hergestellt u. die Lsg. derselben stark eingeengt. Die Mutterlauge vom nach einiger Zeit sich ausscheidenden Kreatinin wurde mit HCl angesäuert, von den abgeschiedenen Harnfarbstoffen abfiltriert, die Lsg. der Chloride zum Sirup eingeengt u. der Rückstand mit A. wiederholt aufgenommen, bis sich derselbe in absol. A. auch in der Kälte leicht löste. Die alkoh. Lsg. wurde dann mit 20%iger alkohol. Platinchloridlsg. vollkommen gefällt, der reichliche Nd. in h. W. gel., von dem ungel. gebliebenen Platinaten abfiltriert, mit $H_2S$ zersetzt, die Lsg. zum Sirup eingeengt, mit absol. A. aufgenommen und nochmals mit alkoh. Platinchloridlsg. gefällt, wobei ein nicht unbeträchtlicher Teil der Basen in Lsg. blieb. Die in h. W. aufgenommene Platinfällung wurde mit $H_2S$ zersetzt, die Lsg. zum Sirup eingedampft u. mit 30% wss. Goldchloridlsg. vollkommen ausgefällt, die Goldverbb. wurden abgesaugt, in sd. W. gel. und bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur auf 100 ccm eingeengt, u. die auskristallisierten Goldverbb. abgesaugt. Die wl. Aurate bestehen aus zwei verschiedenen Verbb., von denen eine auch bei 70°, während die andere nur in k. W. wl. ist. Zur Trennung beider wurde nochmals in sd. W. gel., bei 70° auf ca. 150 ccm eingedampft, wobei das eine Goldsalz sich in kurzen, durchsichtigen hellgelben Nadeln ausschied. Ausbeute 2,6 g. Die Analyse der früher als Neuringoldchlorid angesprochenen Substanz stimmt gut zum Aurat des *Pyridinmethylchlorids*, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. F. bei 242—245° zu einer klaren, roten Fl., die beim Erkalten zu einer gelbroten Kristallmasse erstarrt; bei 170° wird es dunkel, bei 210° hellt sich der Farbenton wieder auf. Aus der Mutterlauge dieses Aurates schied sich beim langsamen Eindunsten in vierseitigen, rotgelben Säulen das zweite in k. W. wl. Aurat ab; fällt beim schnellen Abkühlen seiner Lsg. in dünnen hellgelben Nädelchen aus. Schm. bei 180° zu einer trüben Masse, die zwischen 205—210° in

eine klare dunkelrote Fl. übergeht. Zus. $C_{19}H_{28}N_3O_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Vff. bezeichnen die Base $C_{19}H_{23}N_3O_3$ als „*Gynesin*". Ausbeute 1,5 g. Das alkoh. Filtrat von der Platinfällung wurde stark eingeengt und zur Gewinnung der Basen wie oben behandelt. Es liefs sich so das *Aurat des Methylguanidins*, das von ACHELIS als ständiger Bestandteil des menschlichen Harnes nachgewiesen worden war, darstellen. Zum Schlufs haben Vff. nach Fütterung von LIEBIGs Fleischextrakt entleerten Hundeharn daraufhin untersucht, ob derselbe ebenfalls Methylguanidin neben Dimethylguanidin enthält. Aus 6250 ccm Harn wurden 1,83 g an Pikrolonaten gewonnen, die sich als ein Gemenge von Methyl- und Dimethylguanidinpikrolonat erwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 81—87. 3/10. [23/8.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**Fr. Kutscher**, *Bemerkungen zu unserer ersten Mitteilung: „Der Nachweis toxischer Basen im Harn"*. Die vom Vf. u. LOHMANN vor einiger Zeit im n. Hundeharn aufgefundene giftige Base (vgl. S. 73) ist nicht, wie anfangs angenommen wurde, ein Gemenge, sondern es lag das Goldsalz einer einheitlichen Verb. vor. Zus. $C_{13}H_{26}N_4O_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Durch ihr Verhalten gegen Goldchlorid ist die Base $C_{13}H_{26}N_4O_4$, der Vff. den Namen „*Kynosin*" gaben, als eine zweisäurige charakterisiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 88. 3/10. [23/8.].) RONA.

**W. Achelis**, *Über das Vorkommen von Methylguanidin im normalen Menschenharn.* Vorläufige Mitteilung. Vf. konnte mit dem von KUTSCHER u. LOHMANN angegebenen Verf. (vgl. S. 73 u. 1073) im n. menschlichen Harn *Methylguanidin* als ständigen Bestandteil auffinden. 30 l Frauenharn ergaben ca. 0,7 g Pikrolonat. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20**. 455. 6/10. [4/9.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden** und **Yutaka Teruuchi**, *Studien über die proteolytische Wirkung der Prefssäfte einiger tierischer Organe sowie des Darmsaftes.* Die Unterss. bilden die Fortsetzung der Verss. über die Wrk. des wss. Auszuges aus Rinderleber auf dl-Leucylglycin und Glycylglycin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 466; C. **1906**. I. 1753). In diesen Versuchen wurden die bei bis zu 300 Atmosphären Druck gewonnenen Prefssäfte aus Leber, Muskel vom Rind und vom Hunde, ferner aus Nieren vom Hunde angewandt. Von Leberprefssaft vom Rinde wurden gespalten *dl-Leucylglycin*, *Glycyl-dl-alanin*, nicht gespalten *r-Leucylleucin*, *Glycinanhydrid*. — Vom Prefssaft von Rindermuskeln wurden gespalten *Glycylglycin*, *dl-Leucylglycin*, *Glycyl-dl-alanin* und zwar in nur geringem Grade. — Vom Hundemuskelprefssaft wurden gespalten *Glycylglycin* und *Glycyl-l-tyrosin*. — Vom Nierenprefssaft vom Hunde wurde *Glycylglycin* gespalten, nicht jedoch *Hippursäure*. Auch der Prefssaft aus dem Dünndarm eines Hundes war nicht befähigt, Hippursäure zu spalten. — Vom Hundeleberprefssaft wurden gespalten *Glycylglycin*, *Glycyl-l-tyrosin*. — Des weiteren verfolgten Vff. die proteolytische Wrkg. ganz reinen Darmsaftes (aus der Fistel einer isolierten Schlinge des Jejunums eines Hundes) mit Hilfe der Peptide. Die Verss. mit *Glycinglycin* und *Glycyl-l-tyrosin* zeigen, dafs der Darmsaft (bezw. das Erepsin) starke proteolytische Wrkg. besitzt, ferner dafs er Verbb. zwischen Aminosäuren lösen kann, auf die der Pankreassaft ohne nachweisbaren Einflufs ist. Andererseits scheint es, als ob der Darmsaft auf bestimmte Peptide, die der Pankreassaft rasch spaltet, eine geringere Wrkg. hat. — Die Unterss. ergeben, dafs der tierische Organismus in seinen Organen über sehr energische proteolytische Fermente verfügt, die in analoger Weise, wie die entsprechenden Fermente des Pankreassaftes wirken. Mit Ausnahme des Leucyl-leucins wurden die angewendeten racemischen Peptide asymmetrisch gespalten. — Schliefslich untersuchten Vff. die

Einw. von Rinderblutserum und von Hundeblutserum auf Glycyl-l-tyrosin. — In beiden Fällen konnte energische Spaltung nachgewiesen werden. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 1—14. 3/10. [5/8.] Berlin I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden** und **Yutaka Teruuchi**. *Vergleichende Untersuchungen über einige proteolytische Fermente pflanzlicher Herkunft.* Vff. untersuchten das Verhalten einiger proteolytischer Fermente der Pflanzenwelt in ihrer Wrkg. auf *Glycyl-l-tyrosin.* Dieses Peptid stellt für die Klassifizierung der Fermente ein besonders günstiges Objekt dar (vergl. E. ABDERHALDEN und P. RONA. Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 359; C. **1906**. I. 1752). Vorläufig wurden *Hefepreſssaft, Papayotin* und Saft von *Nepenthes* untersucht. Wie Verss. mit *Glycylglycin* und mit *Glycyl-l-tyrosin* — die vom Hefepreſssaft energisch gespalten wurden — zeigen, ist im letzteren ein sehr aktives proteolytisches Ferment vorhanden, und zwar findet es sich auch dann noch, wenn die Zymase bereits unwirksam geworden ist. Auch Papayotin (MERCK) spaltet *Glycyl-l-tyrosin,* hingegen erwies sich der Inhalt von Nepentheskannen unwirksam auf dies Peptid. Es scheint somit, daſs die fleischfressende Pflanze Nepenthes nicht über ein tryptisches Ferment verfügt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 21—25. 3/10. [5/8.] Berlin I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden** und **Alfred Schittenhelm**, *Die Wirkung der proteolytischen Fermente keimender Samen des Weizens und der Lupinen auf Polypeptide.* Vff. untersuchten, ob die proteolytischen Fermente keimender Weizen- und Lupinensamen in gleicher Weise auf Peptide einwirken, wie die entsprechenden Fermente des Tierreiches. Der unter einem Druck von 300 Atmosphären gewonnene hellbraune Samenpreſssaft wurde in bestimmten Mengen zu Lsgg. von *Glycylglycin, dl-Leucylglycin* und *Dialanylcystin* hinzugefügt. In allen Fällen hat eine Spaltung stattgefunden; diese erfolgte bei Verwendung racemischer Peptide asymmetrisch. Als Prodd. der Hyrolyse treten stets diejenigen aktiven Aminosäuren auf, die in den natürlichen Proteïnen enthalten sind. — Eine Spaltung von racemischen Aminosäuren selbst unter dem Einfluſs von Organpreſssäften und von Pankreassaft konnte von Vff. nicht nachgewiesen werden, auch eine Desamidierung der zugesetzten Aminosäuren ist in den Verss., bei welchen jede Einw. von Mikroorganismen peinlichst ausgeschlossen wurde, nicht beobachtet worden. Die Aminosäuren konnten fast quantitativ wiedergewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 26—30. 3/10. [8/8.] Berlin I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden** und **Peter Rona**. *Das Verhalten von Leucylphenylalanin, Leucylglycylglycin und von Alanylglycylglycin gegen Preſssaft der Leber vom Rinde.* Wie die Verss. zeigen, erfolgt der Abbau des racemischen *Leucyl-phenylalanins* durch den Leberpreſssaft vom Rinde asymmetrisch; es lieſs sich l-Leucin nachweisen, ferner Phenylalanin. Bei der Spaltung des *dl-Alanylglycylglycins* konnten d-Alanin, Glycinanhydrid und Glykokoll nachgewiesen werden. Bei dem Abbau des *dl-Leucylglycylglycins* konnten l-Leucin, Glycyl-glycin und Glykokoll aufgefunden werden. — Ferner berichten Vff. über Verss., aus Gemischen von je zwei Aminosäuren (Glykokoll + Glykokoll, Glykokoll + d-Alanin, Glykokoll + l-Leucin, d-Alanin + l-Leucin, Glykokoll + l-Tyrosin) durch Fermente die entsprechenden Peptide zu synthetisieren, indem möglichst konz. Lsgg. der betreffenden Aminosäuren der Einw. von aktiviertem Pankreassaft, Darmsaft, schlieſslich verschiedenen Organpreſssäften bei Bruttemperatur 1—3 Wochen unter antiseptischen Kautelen ausgesetzt wurden. Die Verss. verliefen bis jetzt negativ; sie werden fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 31—40. 3/10. [8/8.] Berlin. I. chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Otto Cohnheim**, *Zur Spaltung des Nahrungseiweifses im Darm.* Die Unters. des Vfs. bezweckte, die kombinierte Spaltung des Eiweifses durch Pepsin und Erepsin daraufhin zu untersuchen, ob sie eine so vollständige wie die Säurehydrolyse ist, oder ob ein gewisser Anteil des Eiweifses sich ebenso unangreifbar erweist wie gegenüber dem Trypsin (vgl. E. FISCHER und E. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 81; C. **1903**. II. 580). Zu den Verss. wurden EDESTIN und Syntonin angewendet; die künstliche Verdauung mit Pepsin und Erepsin ging im Dialysierschlauch vor sich, wodurch die Peptone und Peptide der weiteren Fermentwirkung entzogen werden. Die Dauer der Pepsin-, bezw. der Erepsinverdauung betrug etwa 20—48 Stunden. Das Verdauungsgemisch wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. abgesaugt, mit Baryt zerlegt, mit 33%ig. $H_2SO_4$ hydrolysiert, von neuem mit Phosphorwolframsäure gefällt. Falls bei der Spaltung mit Pepsin und Erepsin ein Peptid übrig geblieben ist, das Monoaminosäuren enthielt, so mufsten diese nun im Filtrat der 2. Phosphorwolframsäurefällung zu finden sein. Vf. hat aber hierbei überhaupt keine in Betracht kommenden Mengen von N mehr auffinden können. Die Spaltung des Eiweifses durch kombinierte Pepsin-Erepsinwirkung ist also vollständig oder nahezu vollständig. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 64—71. 3/10. [10/8.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) ROSA.

**W. Falta**, *Die Bedeutung der Magenverdauung für die Eiweifsausnützung, mit besonderer Berücksichtigung des Stoffwechsels bei Gastroenterostomierten* (vgl. auch Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 313; C. **1906**. I. 254). Ebenso wie im normalen Stoffwechsel durch den verschiedenen Verlauf der Zers., wie beim Diabetes durch die verschiedene Beeinflussung der Glykosurie, kommt auch in der Pathologie der Magenverdauung gewissen Eiweifskörpern durch die verschieden gute Ausnützung, die sie erfahren, eine Sonderstellung zu. Dies trifft namentlich für das genuine Ovalbumin zu. Dasselbe wird in Mengen von 80 g an einem Tage der Standardkost zugefügt unter n. Verhältnissen zu 90—95% ausgenützt, dagegen bei Störungen der Magenverdauung (Verminderung der HCl-Produktion mit oder ohne gleichzeitige Störung der Pepsinproduktion) unter Umständen bis 48% der Ausnützung entgehen. Bei Gastroenterostomierten, bei denen Anaciditāt u. Apepsie, sowie vermehrte Motilität bestand, erschienen sogar 86% des superponierten N wieder im Kot. Kaseïn, Leim u. koaguliertes Ovalbumin wurden dagegen bei allen Patienten gut ausgenützt. Wahrscheinlich beruht dies darauf, dafs — analog der von MICHAELIS u. OPPENHEIMER gefundenen Resistenz des Eierklars gegen die tryptische künstliche Verdauung — das genuine Ovalbumin sich gegen die Darmverdauung sehr widerstandsfähig zeigt, wenn es nicht eine vorbereitende Veränderung durch den Magensaft oder durch Koagulation erfahren hat, dafs ferner gröfsere Mengen genuinen Ovalbumins ohne vorhergehende Veränderung durch die Verdauung bei gewöhnlicher Darmpassage vom Darm aus nicht zur Resorption gelangen, und endlich dafs unter n. Verhältnissen die Denaturierung auch grofser Mengen genuinen Eiweifses schon völlig im Magen erfolgen mufs. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 40—41. [27/9.* 1905.] Basel.) PROSKAUER.

**Alice Stauber**, *Über das embryonale Auftreten diastatischer Fermente.* Stärkespaltendes Ferment tritt im Pankreas und in der Parotis (bei Rindsembryonen) in einem frühen Stadium embryonaler Entwicklung auf, lange bevor von einer verdauenden Tätigkeit des Digestionsapparats die Rede sein kann. Auch in der embryonalen Thymus liefs sich das reichliche Auftreten des diastatischen Ferments konstatieren. (PFLÜGERS Arch. **114**. 619—25. 28/9. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) ROSA.

**H. Vieth**, *Über die Wirkungsweise der Balsamika.* Da die Ansicht besteht, dafs die Nebenwirkungen, welche bei der therapeutischen Verwendung der Balsamika beobachtet werden, auf Verfälschungen derselben zurückzuführen sind, wurden systematische pharmakologisch-chem. Unterss. über die Balsamika angestellt. Es wurden gefunden in %:

| | Terpentinöl | Terpinhydrat | Kolophonium | Copaivabalsam | Parabalsam | Gurjunbalsam | Cubebenextrakt | Sandelöl, ostind. | Sandelöl, westind. | Zedernöl | Wachholderbeeröl | Gonosan |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Terpene . . . . . | 100 | — | — | 55 | 65 | 70 | 65 | 6 | 35 | 80 | 90 | 5 |
| Terpenalkohole . . . | — | 100 | — | — | — | — | — | 94 | 65 | 20 | 10 | 75 |
| Harzsäuren . . . . | — | — | 90 | 40 | 30 | 5 | 10 | — | — | — | — | 2 |
| Resene . . . . . | — | — | 10 | 5 | 5 | 25 | 25 | — | — | — | — | 18 |

Kawa-Kawa-Harze lieferten 10% Harzsäuren und 90(?) Resene. Vf. berichtet über die Wrkg. der einzelnen Bestandteile auf den tierischen Organismus; man kann aus der Zus. eines bestimmten Balsamikums auf seine Wirkungsweise schliefsen. Diejenigen, welche viel Terpene enthalten, werden bei guter therapeutischer Leistung relativ leichter reizen; die Harzsäuren erzeugen in gröfseren Dosen Durchfall. Der Harn erlangt nach Darreichung von Balsamika Eiweifs koagulierende Eigenschaften. Die verschiedenen Bestandteile der Balsamika werden im Organismus zum Teil in die gleichen oder doch in sehr ähnliche Stoffwechselprodd. übergeführt, wodurch es verständlicher wird, dafs die vier verschiedenen Körperklassen die gleiche therapeutische Wrkg. entfallen können.

Die Resene besitzen die oben erwähnten Nebenwrkgg. nicht; gelingt es auch die Harzsäuren und Terpenalkohole in esterartige Verbb. überzuführen, so müfsten sie sowohl ihren unangenehmen Geruch und Geschmack wie die Nebenwrkgg. auf Magen u. Darm verlieren. Von den verschiedenartigen, resenartigen Derivaten hat sich der *Salicylsäureester des Sandelöls*, das *Santyl* (Knoll & Co. in Ludwigshafen a/Rh.) am besten bewährt; es ist ein fast geruch- und geschmackloses Öl, das 60% Santalol, als Ester chem. gebunden an Salicylsäure, enthält. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 364—69. [27/9.* 1905.] Ludwigshafen a/Rh.) Proskauer.

**Fr. Kutscher** und **A. Lohmann**, *Die physiologische Wirkung von einigen aus Rindermuskeln gewonnenen organischen Basen.* Vff. berichten über Unterss. über die physiologische Wrkg. von *Novain, Oblitin, Ignotin* und *Neosin* (vgl. Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 528; C. **1906**. I. 152 u. Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 504; C. **1905**. II. 1549) auf Frösche, Mäuse, Meerschweinchen, Kaninchen und Katzen. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. (Pflügers Arch. **114**. 553—68. 28/9. Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ.) Rona.

**Lad. Michalski**, *Über die Einwirkung einiger Alkaloide auf die Küchenschaben.* Die verwendeten Alkaloide zeichneten sich durch verschiedene Wirkungsgrade auf die Küchenschaben aus. Nach ihrer Wrkg. ergab sich folgende absteigende Reihe: Veratrin, Nikotin, Strychnin, Cocain, Koffeïn, Pilocarpin, Chinin, Apomorphin, Atropin, Morphin, Muskarin. Die Küchenschaben zeichnen sich durch eine viel

höhere Widerstandsfähigkeit gegen Alkaloide aus als die höheren Tiere. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 635—68. Okt. 1905. Krakau. Inst. f. vergl. Anatomie d. Univ.) RONA.

**Emil Abderhalden** u. **Alfred Schittenhelm**, *Studien über Phosphorvergiftung.* Um den Abbau der Peptide unter pathologischen Verhältnissen zu studieren, wurde einem mit Phosphor vergifteten Hund wiederholt subkutan dl-Leucyl-glycin verabreicht. Erst auf der Höhe der Vergiftung traten Glykokoll und Leucin (und höchstwahrscheinlich noch andere Aminosäuren) im Harn auf. Ob die aufgefundenen Aminosäuren nicht wenigstens zum Teil auf das eingeführte dl-Leucyl-glycin zurückzuführen sind, bleibt fraglich. — Spaltungsverss. mit dem Preſssaft einer Phosphorleber auf *Glycylglycin* und *dl-Leucylglycin* ergaben ein positives Resultat, und zwar schien es, als ob die Menge der entstandenen einfachen Aminosäuren eine gröſsere war als die unter normalen Verhältnissen beobachteten. Doch müssen in dieser Richtung weitere Beobachtungen gesammelt werden. — Schlieſslich haben Vff. einzelne Organe und das Blut des oben erwähnten Phosphorhundes auf Aminosäuren untersucht. Im Blut konnten nur Spuren von Aminosäuren aufgefunden werden, dagegen gelang es, aus der zerkleinerten Leber, der Milz und den Nieren Aminosäuren — Glykokoll und Leucin — nachzuweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 41—46. 8/10. [8/8.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**A. Baumgarten**, *Über das Verhalten subkutan eingeführter Nutrose und deren Beziehungen zur Kynurensäurebildung und Allantoinausscheidung.* (Nach gemeinsamen Unterss. mit **E. P. Pick**.) Es handelt sich dabei um die Frage, ob das subkutan eingeführte Eiweiſs intermediär ähnliche Zerss. erleidet, wie das per os genommene. Für das Studium der Abbauprodd. eignen sich Stoffwechselprodd., die, dem Organismus dargereicht, unverändert ausgeschieden werden. Als solche Substanzen wurden die Kynurensäure und das Allantoin gewählt; die erstere, weil ELLINGER sowohl beim Fleischfresser, als auch beim Kaninchen eine Vorstufe der Kynurensäure im Tryptophan aufgefunden hatte.

Nach subkutaner Einführung von 7—8 g Nutrose, die nahezu völlig abgebaut wurde, trat (beim Hunde) eine Steigerung der Kynurensäureausscheidung ein, während nach peroraler Zufuhr gleicher Nutrosemengen nur eine geringe Menge von Kynurensäure ausgeschieden wurde. Aus der mit beobachteten N-Ausscheidung muſs geschlossen werden, daſs der Zerfall der Nutrose die unmittelbare Ursache der reichlichen B. von Kynurensäure bei subkutaner Injektion abgibt. Für den Zusammenhang der Allantoinausscheidung mit dem intermediären Abbau der Nutrose ergab sich kein Anhaltspunkt.

Die Verss. an Kaninchen lieferten in Übereinstimmung mit ELLINGER das Auftreten von Kynurensäure im Kaninchenharn nach subkutaner Injektion von Tryptophan. Jedoch konnte weder nach Injektion von Nutrose, noch von Albumosen Kynurensäure im Kaninchenharn festgestellt werden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 413—14. [26/9.* 1905.] Wien.) PROSKAUER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Eduard Buchner** und **Jakob Meisenheimer**, *Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. 3.* Mitteilung. Anknüpfend an frühere Verss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 417; C. **1904**. I. 684 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 620; C. **1905**. I. 829) über die quantitative Best. von Milch- u. Essigsäure bei der zellfreien Gärung haben Vf. eingehende Unterss. über einige andere Nebenprodd. aus-

geführt. Was die *Bernsteinsäure* betrifft, so konnte in drei Verss. mit Berliner, mit Münchner Unterhefe u. mit einem Gemisch beider, in Bestätigung früherer Angaben (BUCHNER u. RAPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1523; C. **1901**. II. 140) keine Bernsteinsäure gefunden werden. Im Gegensatz zur Gärung mit lebender Hefe entsteht also dieser Körper bei der zellfreien Gärung nicht. Dagegen konnten sie in allen Verss. erhebliche Mengen (5,4—16,5 % vom entstandenen A.) *Glycerin* antreffen. Was den Ursprung des Glycerins bei der Zuckergärung anlangt, so hat die Annahme am meisten für sich, dafs diese Substanz aus Zucker entsteht, nicht als direktes Nebenprod. der Zuckerspaltung in A. u. $CO_2$, sondern durch einen gesonderten Vorgang. Sie wird auch dadurch gestützt, dafs es Vff. bei dem quantitativen Verfolg der zellfreien Gärung niemals gelungen ist, den verschwundenen Zucker in den erhaltenen Gärprodd. wieder vollkommen aufzufinden. Bei der Unters. *der Zuckerbilanz bei der zellfreien Gärung* hatten HARDEN und YOUNG zuerst gezeigt, dafs ein Teil des anscheinend verschwundenen Zuckers bei der zellfreien Gärung in eine alkal. Kupferlsg. nicht mehr verändernde Substanz übergeht, die nach Hydrolyse mit HCl in normaler Weise reduziert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1052; C. **1904**. II. 51). Vff. weisen darauf hin, dafs die Entstehung dieses Körpers nur auf die Wirksamkeit eines im Prefssaft vorhandenen aufbauenden Enzyms zurückzuführen ist. Zwecks Studiums der Frage nach dem Auftreten von nicht reduzierenden, hochmolekularen Zuckern bei der zellfreien Gärung wiederholten Vff. die Verss. der englischen Forscher mit Unterhefe. Während bei drei Verss. mit zwei verschiedenen Prefssäften ohne Hydrolyse ein Verlust an Zucker von 42,24 bezw. 30 % konstatiert werden konnte, war der Zuckerverlust in fünf verschiedenen Verss. mit Hydrolyse 2—11 %. (Bezüglich der mit allen Kautelen durchgeführten Versuchsanordnung cf. Original.) Die Differenz zwischen den gefundenen Zuckerverlusten, d. h. die Menge der durch HCl hydrolysierbaren Polysaccharide betrug 6—19 %. Hierdurch ist der Nachweis eines aufbauenden Enzyms im Prefssaft aus untergäriger Hefe zahlenmäfsig festgestellt. — Was das V. von *Fuselölen* bei der zellfreien Zuckergärung anlangt, so zeigen Verss., dafs mit Unterhefe bei weitem weniger als 0,1 % (schätzungsweise 0,01 %) Amylalkohol gebildet wurden. — Eingangs berichten Vff. über vorläufige Verss., um die Annahme des intermediären Auftretens von *Methylglyoxal* bei der Spaltung des Zuckers in Milchsäure bei der alkoh. Gärung experimentell zu stützen. Eine Spaltung von Methylglyoxal durch Acetondauerhefe fand nicht statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3201—18. 29/9. [15/8.] Berlin. Chem. Lab. der landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**W. H. Blome**, *Eine Untersuchung von Handelsdiastase.* Unter 4 Diastasen, von denen eine aus dem Pankreas stammte, eine andere von einem Pilze, die beiden letzten aber Malzdiastasen waren, zeigte sich die 1. sehr wirksam, die 2. schwächer und die 3. u. 4. ganz schwach. Von einem Teil Diastase wurden in 10 Min. konvertiert 1. 16,48, 2. 4,41, 3. 2,06, 4. 1,45 Teile Stärke, nach 2 Stunden 1. 120,08, 2. 53,32, 3. 1,91, 4. 27,84, nach 6 Stunden 1. 187,56, 2. 139,58, 4. 32,30 Teile, wenn man mit 50 ccm 2 %ig. Stärkelsg. 0,1 %ige Diastaselsg. bei 40° mischte. Zur Ermittlung der Menge Konvertierungsprodd. wurde jeweils die Reaktionsmasse in ein sd. Gemisch von 50 ccm W. und 50 ccm FEHLINGsche Lsg. gegossen und weiter gekocht, wodurch das Cu reduziert, aber auch gleichzeitig die Digestion mit einem Male unterbrochen wurde. Eine andere Methode, den Grad zu ermitteln, bis zu dem die Konvertierung der Stärke fortgeschritten ist, benutzt die Färbung, die eine Jod-Jodkaliumlsg. in der Reaktionsmasse hervorruft. Die vergleichende Unters. der 4 Diastasen führt auch nach dieser Methode zu demselben Urteil, die absol. Werte sind hier aber höher, was sich daraus erklärt, dafs Prodd. der diastatischen Wrkg., wie Amylodextrin und Erythrodextrin, FEHLINGsche Lsg. nur sehr unvoll-

kommen reduzieren, aber mit Jod sehr verschieden von der blaufärbenden Stärke purpurne, bezw. rote oder rotbraune Färbungen liefern. (Pharmaceut. Review **24**. 260—66. Sept. [August] School of Pharmacy, Univ. of Michigan.) LEIMBACH.

**Th. Bokorny**, *Über die Trennung von Leben und Gärkraft in der Hefe.* Die Resultate der in der im Titel angegebenen Richtung angest. Unterss. waren die folgenden. Die „Zymase" kann durch 0,5 %ig. $H_2SO_4$ unwirksam gemacht werden. Man kann jedoch die Menge der 0,5 %ig. $H_2SO_4$ so wählen, dafs dadurch das Hefeprotoplasma getötet wird, die „Zymase" aber zum gröfsten Teil noch wirksam bleibt. 2 ccm der 0,5 %ig. $H_2SO_4$ haben auf 2 g (Münchner) Brauereiprefshefe von 30 % Trockensubstanz diese Wrkg.; 3 ccm töten auch die „Zymase" ab. Die Erscheinung ist aus der quantitativen Wrkg. der Gifte unter der Annahme, dafs das Protoplasmaeiweifs das Gift rascher aufnimmt als die Zymase, zu erklären. — Ferner zeigte es sich, dafs 0,025 g Formaldehyd, die 2 g Prefshefe völlig abtöten, noch eine Spur Gärkraft übrig lassen; ebenfalls tötend wirken 0,015 g, während sie die Gärkraft noch zum beträchtlichen Teil bestehen lassen. — 0,005 g Sublimat töten 10 g Prefshefe völlig, die Gärkraft bleibt jedoch erhalten. (PFLÜGERs Arch. **114**. 535 bis 544. 28/9.) RONA.

## Medizinische Chemie.

**N. Guleke**, *Über die Todesursache bei akuten Pankreaserkrankungen.* Das Pankreassekret als solches kann in vielen Fällen eine tötlich endende Vergiftung hervorrufen, indem es bei der massenhaften Zerstörung des Pankreasgewebes in übermäfsiger Menge in den Blut- oder Lymphstrom gelangt und dadurch schwere, tötliche Schädigungen hervorruft. Der *giftige Bestandteil des Pankreassekretes ist das Trypsin.* (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 116 bis 119. [26/9.* 1905.] Berlin.) PROSKAUER.

**K. Glaessner**, *Über Phloridzindiabetes* (nach gemeinsamen Unterss. mit **E. P. Pick**). In Anlehnung an die Verss. von LÜTHJE, KRAUS u. A. wurde bei mit Phloridzin vergifteten Kaninchen der Einflufs subkutan eingeführter Aminosäuren auf die Zuckerausscheidung untersucht. Die 1. Versuchsreihe betraf gefütterte Tiere, die 2. Tiere im Hungerzustande. Beim gefütterten Tiere wirken Alanin- u. Glutaminsäure am stärksten, Leucin u. Glykokoll schwächer, Asparagin gar nicht auf die Zuckerausfuhr. Negativ waren auch die Verss. bei Acetamid u. milchsaurem Na, sowie Kaffeïn-Chloralhydratinjektionen. Das Hungertier reagiert gar nicht auf Aminosäuren im phloridzindiabetischen Zustande. Nur die mit Leber von phloridzinvergifteten Kaninchen subkutan behandelten Versuchstiere zeigten nennenswerte Glykosurie; wenn ein Kaninchen entniert, dann mit Dosen bis 3 g Phloridzin vergiftet u. nach 24 Stdn. getötet wurde, so bekamen die mit dem Blut oder der Lebersubst. dieser Kaninchen behandelten Hunde keine Glucosurie. Das Phloridzin scheint im Blut zerstört oder unwirksam gemacht zu werden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 411—12. [26/9.* 1905.] Wien.) PROSKAUER.

**E. Liefmann** und **R. Stern**, *Über Glucämie und Glucosurie.* Vff. fanden als den höchsten Normalwert für Zucker im Blute 0,105 %, als den niedrigsten 0,065 %; im Mittel aus 20 Bestst. 0,086 %. — Hyperglucämie ist die Vorbedingung der Glucosurie, diese ist aber nicht die notwendige Folge der Hyperglucämie. (Biochem. Ztschr. **1**. 299—308. 31/8. [18/7.] Frankfurt a. M. Inn. Abt. des Städt. Krankenhauses.) RONA.

**J. Wohlgemuth**, *Über den Aminosäurenstoffwechsel des Gichtikers* (vgl. S. 895). V. von Eiweifsspaltprodd. speziell von Glykokoll im Harn des Gichtikers ist keine durchaus immer zutreffende Tatsache; selbst in schweren Fällen von Gicht werden Aminosäuren im Harn — mit den jetzt bekannten Methoden — vermifst. Per os eingeführten Aminosäuren gegenüber verhält sich der Gichtiker wie der normale Mensch; nur beim Glykokoll hat es den Anschein, als ob für dieses die Assimilationsgrenze beim Gichtiker tiefer als normal liegt. (Biochem. Ztschr. **1.** 332—38. 31/8. [27/7.] Chem. u. exper.-biolog. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

**A. Baumgarten u. H. Popper**, *Experimentelle Untersuchungen über Acetonurie beim Hunde.* Vff. hatten früher (Wien. klin. Wchschr. **1906**. Nr. 12) beobachtet, dafs bei bestimmten, mit Extrauteringravidität zusammenhängenden Blutungen in die Bauchhöhle hochgradige u. langandauernde Acetonurie auftritt. Sie verschwindet mit der Entfernung des Blutes aus der Bauchhöhle. In den vorliegenden Verss. injizierten Vff. Hunden, die keine Acetonurie zeigten, bestimmte SS., nach deren Abstumpfung mit Ammoniak, teils in die Bauchhöhle, teils subkutan. Die injizierte Menge der SS. betrug 1—2 g pro kg Tier. Untersucht wurden *Isovaleriansäure* u. *Buttersäure.* Nach subkutaner Einführung trat nie Acetonurie auf, wohl aber bei intraperitonealer Zuführung. Die quantitative Best. des Acetons erfolgte nach MESSINGER-HUPPERT. (Centr.-Bl. f. Physiol. **20.** 377—81. 8/9. Wien. Path.-chem. Lab. d. k. k. Krankenanstalt „Rudolfstiftung".) ABDERHALDEN.

## Pharmazeutische Chemie.

**Max v. Waldheim**, *Reagenzien und Reaktionen für Chemie, Pharmazie, Physiologie etc.* Nach Autoren und Sachnamen geordnete Sammlung der wichtigsten Reagenzien und Rkk., im Anschlufs und als Ergänzung älterer Sammelwerke dieser Richtung, besonders von E. MERCKs Reagenzienverzeichnis zusammengestellt und bearbeitet. (Sonderabdruck aus d. Pharmazeut. Praxis. 68 SS.; Sep. v. Vf.) BLOCH.

**Hugo Goldmann**, *Über ein neues, auf seine Anregung hergestelltes Anthelminticum (Täniol)* Dasselbe ist *„Dithymolsalicylat"*, dem in Terpentinöl gelöstes *Sebirol* zugesetzt wird. Letzteres bereitet man aus einigen Myrsinaceen (Embeliaarten). Die quantitative Zus. des Täniols ist folgende: 1,5 g Sebirol, 5 g Dithymolsalicylat, 1,5 g Terpentinöl. Für die Bandwurmkur wird diesem auf 15 Gelatinekapseln zu verteilenden Gemenge Ricinusöl zugesetzt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 52—54. [28/9.* 1905.] Brennburg-Ödenburg.) PROSKAUER.

**Josef Quastler**, *Über einige Neuerungen auf pharmakologischem Gebiete.* 1. Vf. demonstriert *Gelatinekapseln*, die aus 50% Eiweifs bestehen. — 2. *Histerol* (in Eiweifsgelatinekapseln); dasselbe ist Borneolisovaleriansäureester. — *Filmaronöl*, eine Lsg. von Filmaron (das anthelmintische Prinzip der Farnwurzel) in Terpentinöl. Aufserdem wird eine Modifikation der BLAUDschen Pillen und die Zus. von Suprareninn-(Adrenalin-)Cocaintabletten zu Lokalanästhesie beschrieben. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 2. Hälfte. 76—77. [29/9.* 1905.] Wien.) PROSKAUER.

**Georg Heyl**, *Über Extractum Hydrastis canadensis fluidum.* Vf. hat eine gröfsere Anzahl von Proben dieses Extraktes, die z. T. durch den Grofshandel bezogen, z. T. von hessischen Apothekern selbst dargestellt worden waren, einer vergleichenden Unters. unterzogen. Aufser den vom D. A.-B. IV. vorgeschriebenen Identitätsrkk. und der Hydrastinbest. wurden die D., der Trockengehalt und der

Aschegehalt des Extraktes, sowie die im Kommentar zum D. A.-B. von SCHNEIDER und SÜSS (S. 385) beschriebene Berberinrk. berücksichtigt. Die vom D. A.-B. verlangte deutlich gelbe Färbung beim Verdünnen von einem Tropfen Extrakt mit 200 ccm W. trat erst bei einem Extraktgehalt von mindestens 18% ein. Bei den durch den Grofshandel bezogenen 11 Extrakten schwankte die D. zwischen 0,9077 u. 0,9874, der Trockenrückstand zwischen 11,38 u. 21,81%, bei den von den Apothekern selbst hergestellten 10 Extrakten die D. zwischen 0,960 und 0,987, der Trockenrückstand zwischen 10,65 u. 23,89%. Die Asche bestand im wesentlichen aus Fe, Mn, Ca, Mg, K, $P_2O_5$ u. etwas $SiO_2$. Die Ermittlung der D. reicht allein zur Wertbest. des Extraktes nicht aus, da Trockenrückstand und D. nicht immer im entsprechenden Verhältnis zueinander stehen. Es sollte ein Trockenrückstand von mindestens 20% verlangt werden. Die von den Apothekern selbst hergestellten Extrakte enthielten im Mittel 2,39% Hydrastin (nur ein Extrakt blieb hinter 2% zurück), während bei den Handelspräparaten der Mittelwert nur 1,68% betrug. Bei der Best. des Hydrastingehaltes sind auf 10 g PAe. und 50 g Ä. nur 7,5 g Extrakt und 2,5 Ammoniakfl. zu nehmen. (Apoth.-Ztg. **21**. 797—99. 19/9. Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

**A. Backhaus**, *Das Wasser als Pflanzennährstoff.* Vortragender weist auf die noch vielfach unklare Bedeutung des W. für die Pflanzenkultur hin. In der deutschen Landwirtschaft ist das W. im Vergleich zu Licht, Wärme und Pflanzennährstoffen im allgemeinen im Minimum vorhanden. Die auf dem Rieselfelde der Stadt Berlin durchgeführten Verss. haben eine sehr lohnende Verwertung des richtig angewendeten W. ergeben, da durch 1 cbm W. je nach der Pflanzenart ein Mehrertrag von 5,4 bis 13,8 Pf. erzielt wurde. Vortragender gibt sodann eine Übersicht der zur Förderung der Wasserwirtschaft notwendigen kulturtechnischen, landwirtschaftlichen u. naturwissenschaftlichen Aufgaben und macht auf die hier noch der Lsg. harrenden agrikulturchemischen Probleme aufmerksam. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1905**. II. Teil. 1. Hälfte. 123—27. 28/9.* 1905. Berlin.) MACH.

**Frank K. Cameron**, *Die Zusammensetzung von Drainagewässern einiger Alkalidistrikte.* Die Anhäufung von Alkali an der Oberfläche von Alkaliböden wird hauptsächlich durch die Verdampfung von Sickerwässern aus niedrigeren Schichten veranlafst. Diese Sickerwässer müssen eine konstante Zus. besitzen, da das W. in Bezug auf alle Konstituenten der in den tieferen Schichten befindlichen Salze gesättigt worden ist. Bei dem umgekehrten Prozesse des Auswaschens mufs die Lsg. gleichfalls konstante Zus. besitzen, bis eines oder mehrere der Salze vollkommen verschwunden sind. Vf. berichtet über fortgesetzte Analysen von Drainagewässern eines Alkalidistriktes in der Nähe von Salt Lake City, Utah. Die Analysen erstrecken sich auf einen Zeitraum von vier Jahren und zeigen, dafs die Zus. der Drainagewässer tatsächlich nahezu konstant geblieben ist, trotzdem der Salzgehalt des Oberbodens der betreffenden Distrikte im gleichen Zeitraume von über 2,7% auf weniger als 0,3% zurückgegangen ist. Wie lange bei fortgesetzter Bewässerung der Gehalt des Drainagewassers an gelösten Salzen konstant bleiben wird, läfst sich nicht voraussagen. Früher oder später müssen ein oder mehrere der festen Komponenten des Bodens vollkommen entfernt worden sein, und der Charakter der Lsg. kann sich dann wesentlich ändern. Aus dem andauernden Vorhandensein der verschiedenen festen Phasen des Alkaligemisches folgt nicht, dafs diese gleichmäfsig im Boden verteilt sein müssen. Einige dieser festen Phasen

können sehr wohl aus dem Oberboden entfernt und dieser dadurch wieder benutzbar geworden sein. Jedenfalls ist ein solcher Boden erst dann als endgültig wiedergewonnen zu betrachten, wenn die Zus. des Drainagewassers die vollständige Entfernung einiger der festen Salze aus den die Abflüsse speisenden Teilen des Bodens anzeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1229—33. Sept. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

C. **Schulze**, *Einige Beobachtungen über die Einwirkung der Bodensterilisation auf die Entwickelung der Pflanzen.* Im Anschluſs an frühere Unterss. (Landw. Jahrbb. **30**. 319; C. **1901**. II. 555) wurden Vegetationsverss. auf verschiedenartig sterilisiertem u. gedüngtem Acker-, Wiesen- und Garten*boden* ausgeführt. Hierbei ergab sich, daſs die in sterilisiertem Boden wachsenden Pflanzen unter der Einw. von zwei entgegengesetzt wirkenden Faktoren stehen. Je nach der Beschaffenheit des Bodens entstehen beim Sterilisieren mehr oder weniger schädliche Zers.-Prodd., welche die einzelnen Pflanzen mehr oder weniger stark beeinflussen. Andererseits findet eine Aufschlieſsung der Nährstoffe des Bodens, besonders der unl. N-Verbb., statt. Je nach dem Überwiegen einer der beiden Faktoren kommt eine Erhöhung oder Verminderung der Ernte zu Stande. Durch eine Kalkgabe läſst sich die Wrkg. der schädlichen Zersetzungsprodd. anscheinend stets ganz oder fast ganz aufheben. (Landw. Ver.-Stat. **65**. 137—47. 10/9. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

E. **Wein**, *Über die Stickstoffernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.* Die zweckmäſsigste Anordnung von vergleichenden Düngungsversuchen erörternd, berichtet Vortragender über die Ergebnisse von Freilandverss., die bezüglich des *Kalkstickstoffs* gezeigt haben, daſs er bei richtiger Anwendung im Feld dem Ammoniumsulfat mindestens gleich und dem Salpeter nahe kam, im Garten aber dem letzteren sich als gleichwertig erwies. Ein Abdunsten von Ammoniak bei Anwendung von Kalkstickstoff und Ammoniumsulfat ist nicht anzunehmen. Vielmehr ist die mindere Wrkg. des physiologisch sauren Ammoniumsulfats wahrscheinlich auf bakterielle Vorgänge zurückzuführen. Giftige Nebenbestandteile kommen nicht in Betracht, da chemisch reines Ammoniumsulfat besonders bei gröſseren Gaben ebenso schädlich wirkte wie technisches. Verss. auf $CaCO_3$-reichem Moorboden zeigten ebenfalls eine sehr günstige Wrkg. von Salpeter u. Kalkstickstoff, während Ammoniumsulfat (gesteigerte Gaben) ein Sinken der Erträge veranlaſste. Auch bei N-Düngungen ist stets auf die Nachwrkg. Rücksicht zu nehmen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte. **1905**. II. Teil. 1. Hälfte. 119—23. 28/9.* 1905.) MACH.

D. **Prjanischnikow**, *Zur Frage über den relativen Wert verschiedener Phosphate.* II. Mitteilung. (Forts. von Landw. Vers.-Stat. **56**. 107; C. **1902**. I. 276.) Weitere in den Jahren 1902—1905 ausgeführte Vegetationsverss. haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Die mit W. ausgelaugte *Asche* enthält leicht assimilierbare $P_2O_5$; es ist anzunehmen, daſs die gesamte $P_2O_5$ der Asche, namentlich von Stroh, jedoch auch von Holz, den Pflanzen leicht zugänglich ist. — 2. Die $P_2O_5$ des *Knochenmehls* war in Sandkulturen relativ gut assimilierbar; die Ernten erreichten meist 50—60% von den mit l. Phosphaten erhaltenen. Die Erträge werden bedeutend schlechter, wenn man $CaCO_3$ oder $Fe(OH)_3$ in den Boden einführt. Bei Anwendung von $NH_4$-Salzen können die Bedingungen so verändert werden, daſs die Ernten abnorm hoch ausfallen. — 3. Nach den Ergebnissen der Sandkulturen mit *Rohphosphaten* sind die Differenzen in dem Auflösungsvermögen bei verschiedenen Pflanzen wahrscheinlich von gröſserer Bedeutung als die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Phosphate. Bei Bodenkulturen kann der Einfluſs eines sauren Bodens alle anderen Einflüsse übersteigen und die Wrkg. der

verschiedenen Phosphate ausgleichen. — 4. Durch Anwendung von $NH_4$-Salzen in Sandkulturen werden die Bedingungen der $P_2O_5$-Aufnahme wesentlich verändert, indem auch die swl. Phosphate allen Pflanzen zugänglich werden. Die Ursache liegt in der physiologischen Acidität der Salze von der Art des $(NH_4)_2SO_4$ und $NH_4Cl$. Bei Böden kommt noch der Einflufs der Nitrifikation dazu, bei welcher aus einem neutralen Salz 2 freie SS. entstehen. Infolge des verschiedenen Gehalts der Bodenarten an basischen Stoffen läfst sich der Einflufs der $NH_4$-Salze auf die Rohphosphate nicht für alle Fälle vorausbestimmen. Das Ammonnitrat scheint die Neutralerhaltung der Lsg. im Boden mehr zu begünstigen als andere N-Quellen. Auch dieses Salz bleibt jedoch nicht ohne Einflufs, weil es ebenfalls nitrifiziert werden kann, und weil auch hier eine besondere Art der auflösenden Wrkg. zum Vorschein kommt, die mit der physiologischen Tätigkeit der Pflanze verbunden zu sein scheint. (Landw. Vers.-Stat. 65. 23—54. 10/9. Moskau. Landw. Inst.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**M. W. Travers**, *Über den Zustand des Heliums in Mineralien.* Nach Vf. befindet sich das aus gewissen Mineralien zu gewinnende Helium (als Prod. radioaktiver Vorgänge) in Form einer übersättigten, festen Lsg. in jenen. Das Gleichgewicht zwischen gasförmigen und gelösten Phasen wird dabei bei gewöhnlicher Temperatur nur unendlich langsam erreicht, weil die Substanz für das Gas undurchlässig ist. Bei höheren Temperaturen nimmt die Ausgleichungsgeschwindigkeit rasch zu, gerade wie in der Hitze das Helium durch die Wände eines Quarzkölbchens entweicht. Die einfache Pulverisierung des Minerals bei gewöhnlicher Temperatur soll demnach nur Spuren von Helium frei geben. Das Entweichen des von Moss (S. 972) durch Mahlen im Vakuum gewonnenen Heliums ist nach Vf. wohl der an gewissen Stellen durch das Reiben entwickelten Wärme zuzuschreiben. (Nature 71. 248; Z. f. Kristall. 42. 386. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**L. L. Fermor**, *Über eine neue Art blauen Amphibols aus Central-Indien.* Ein schieferiges Gestein von Meghnagar an der Eisenbahn Godhra-Ratlam besteht aus 6 mm langen Prismen eines neuen blauen Amphibols mit schwarzem Manganoxyd in den Zwischenräumen. Der Amphibol ist pleochroitisch (a blafsrötlich lila, b blasser lila, c blau) und zeigt zonare Struktur. Der Auflösungswinkel variiert zwischen 16° im wahrscheinlich basischen Innern bis 70° in den sauren Randzonen. Einige Kristalle sind fast homogen, entweder sauer oder basisch. Die Doppelbrechung ist schwach. Von den Natriumamphibolen ist das neue Mineral durch Pleochroismus, D. und Auslöschung zu unterscheiden. (Records Geol. Survey of India 31. 235; Z. f. Kristall. 42. 390—91. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**W. F. Petterd**, *Notizen über bis jetzt nicht beschriebene und andere in Tasmanien vorkommende Mineralien. Dundasit* zu Dundas, sowie in der Hercules-Mine, Mt. Read, mit Cerussit und Gibbsit in weifsem, löcherigem Quarz. PASCOE fand 41,86 PbO, 26,06 $Al_2O_3$, 5,50 $Fe_2O_3$ (vielleicht Verunreinigung), 28,08 $H_2O + CO_2$. — Ein mit Knoxvillit in der Victoria-Goldmine, Salisbury, vorkommendes Mineral, welches weifse, zähe, filzartige Massen bildet, wird *Sklerospathit* genannt und hat folgende Zus.: 27,20 $SO_3$, 14,00 $Fe_2O_3$, 10,64 $Cr_2O_3$, 39,19 Glühverlust, 10,77 Gangmasse. (Papers and Proc. Roy. Soc. Tasmania 1902. 18—33; Z. f. Kristall. 42. 392—93. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**D. Hooper**, *Das Vorkommen von Melanterit in Baluchistan.* Das in der



BIBLIOTECA GL. A. M. Intrare

Färberei gebrauchte und *Khagal*, resp. *Zagh* benannte Material ist unreiner Melanterit. Es wird an mehreren Stellen in Baluchistan gewonnen und enthält meistens Sulfate von Al, Ca, Mg, Na, K. Es entsteht wahrscheinlich nicht nur durch die Oxydation von Eisenkies, sondern auch in vulkanischen Gegenden durch die Wrkg. schwefelsaurer Dämpfe auf Eisenerze. — Das *Phulmâk*, eine als Beizmittel in der Färberei verwendete Substanz, kommt im Koh-i-Sultan, einem im westlichen Sanjranidistrikt von Baluchistan befindlichen Berge, vor und besteht aus Alunogen, $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 18H_2O$. (Journal of the Asiatic Society of Bengal [2] **72**. 236—39; Z. f. Kristall. **42**. 391. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**Eugen Hussak**, *Über das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien.* Im Verfolg seiner Studien (vgl. Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **113**. 1904; ferner Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 278—79; C. **1905**. II. 107) untersuchte Vf. auch russische Platinsande und konnte als neu (vgl. DUPARC, Arch. Sc. phys. nat. Genève **15**. 287—301; C. **1903**. I. 1274) die regelmäfsige Verwachsung von Osmiridium mit gediegen Pt feststellen. Die sechseitigen Blättchen des ersteren waren in Pt-Würfeln parallel den Oktaederflächen eingewachsen. Palladiumgold fehlte dem russischen Platin, das übrigens nach FLORENCE in tunlichst reinem Zustande die Zus. 1 hatte. Mit dem Uralplatin zeigt das vom Rio Abaete, Minas Geraes, Analyse 2, eine auffallende Übereinstimmung, auch kommen dort die nämlichen Eruptivgesteine vor wie im Ural. Das stets stalaktitische, traubenförmige Pt von Condado, Serro, Minas Geraes, wird nicht von Magnetit, Chromit und Perowskit begleitet, sondern von Diamanten und deren Begleitern bei Diamantina (Rutil, Anatas, Xenotim), dürfte zu keinem Olivingestein in genetischer Beziehung stehen und ist nach Analyse 3 als Au- u. Ag-freies Palladiumplatin zu bezeichnen. Das Muttergestein des Pt vom Carrego das Lages ist in turmalinführenden Quarzgängen oder im glimmerigen Quarzit zu suchen. Das Metall bildet hier dünne Blättchen mit warziger Oberfläche und ist nach Analyse 4 als Pd-arm und Fe-frei zu bezeichnen. Vf. glaubt, dafs höchstens im Oberlauf des Rio Sto. Antonio durch Baggerarbeiten eine rentable Gewinnung des Pt in Brasilien möglich sei. Das *Palladiumgold* (ouro podre, faules Gold) kommt nur in Itabirit, dem eisenglanzreichen, schiefrigen Quarzit vor, es bildet darin kleine Nester u. Adern, die Eisenglanz, Limonit, mulmigen Braunstein, steinmarkähnliche Schlieren mit Talkblättchen und schwarzen Turmalinen enthalten u. *Jacutinga* genannt werden. Immer herrscht in letzterer hochkarätiges Gold vor. In Palladiumgold von Itabira do Matto Dentro fand Vf. 11,57, bezw. 11,44% Pd, in einer sehr hellen Varietät 7,10%.

| | Pt | Pd | Fe | Rh | Ir | Os-Ir | Cu | Unl. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 82,72 | 0,17 | 11,58 | 1,38 | 1,16 | 1,17 | 1,77 | — | 99,95 |
| 2. | 82,81 | Sp. | 9,62 | — | — | — | Sp. | 7,57 | 100,00 |
| 3. | 73,99 | 21,77 | 0,10 | — | 0,08 | — | — | 0,92 | 96,86[1]) |
| 4. | 83,76 | 3,64 | Sp. | — | 3,61 | 0,70 | 1,12 | — | 92,83 |

[1]) Rh, Os nicht bestimmt.

Z. f. prakt. Geologie **14**. 284—93. 17/9. Sao Paulo.) ETZOLD.

**O. Stutzer**, *Turmalinführende Kobalterzgänge.* In der Grube Blanca bei San Juan, Dep. Freirina, Chile, werden in einer Schieferformation aufsetzende Kobalterzgänge (Glanzkobalt) abgebaut. Das Kobalterz wird von reichlichem, gleichalterigem Turmalin begleitet. Spuren von Cuprit u. Malachit leiten hinüber zu den in Chile vielfach bekannten Turmalinkupfererzgängen. Aufserdem sind Erzturmalinkombinationen noch als Zinnerzlagerstätten, von pyritischen Goldquarzgängen, Eisenspat-

gängen, Eisenglanzmagnetitgängen, sowie aus der kupferigen Goldquarz- und der arsenigen Goldquarzformation bekannt. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 294—98. 17/9. Freiberg.) ETZOLD.

**John W. Gregory**, *Erzlagerstätten und ihre Verteilung in der Tiefe.* In dem vor der Royal Institution gehaltenen Vortrag wird den ader- und gangförmigen Vorkommnissen die Zukunft für die Metallgewinnung zugesprochen, und werden die Ansichten über den Nd. der Erze erörtert. Verhältnismäfsig flach werden stets liegen: 1. Erze in Spalten u. Hohlräumen, da solche in gröfserer Tiefe nicht offen bleiben können. — 2. Erze in zerrüttetem Gebirge, da dasselbe in beträchtlicherer Tiefe rasch verkittet und für Lsgg. unpassierbar wird. — 3. Erze, die aus absteigenden Lsgg. hervorgehen (Nuggets, Bonanzas, sekundäre Anreicherungen, Eisenlager). Bis zu grofser Tiefe können aushalten: 1. Gänge, die sich mineralogisch durch arme, komplexe Sulfide, geologisch durch das Gebundensein an grofse Bruchspalten oder als vereinzelte Erzkörper längs leicht durchtränkbarer Linien in gefalteten Gesteinen charakterisieren. Die Tiefengrenze solcher Erze wird im Punkte der stärksten Sättigung (im Mittel bei 18 000 Fufs erreicht sein), weil von da an die aufsteigenden juvenilen WW. ihre Metallsalze niederzuschlagen beginnen. — 2. Sedimentäre Lagerstätten. Dieselben können allmählich so tief begraben werden, bis sie durch die metamorphosierende Hitze des Erdinnern zerstört werden. — 3. Die Erze, welche infolge von Magmaspaltungen entstehen. Der Bergbau drängt in immer gröfsere Tiefen, lag früher die untere Grenze bei 3000 Fufs, so arbeiten jetzt Goldminen in 4250, Kupferminen in 5000 Fufs Tiefe, u. man schickt sich an, noch 6000 Fufs unter Tage Bergbau zu treiben. (Chem. News **94**. 139—43. 21/9.; 154—56. 28/9. [27/4.*].) ETZOLD.

**C. Anderson**, *Über das Vorkommen von Monazit auf primärer Lagerstätte zu Blatherarm Creek bei Deepwater, Neu-Südwales.* Kleine Kristalle und Körner von Monazit treten als Einschlüsse im Quarz u. Feldspat eines zersetzten Pegmatit(?)-ganges im Granit auf. Di und Er im Spektrum vorhanden. D. 5,119. Zus. 28,20 $P_2O_5$, 35,70 $Cr_2O_3$, 30,73 $La_2O_3 + Di_2O_3$, Spur $Y_2O_3 + Er_2O_3$, 1,63 $ThO_2$, 0,49 $SiO_2$, 2,23 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 0,34 $H_2O$, Summe 99,32. (Records Australian Museum **5**. 258—62; Z. f. Kristall. **42**. 391. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**C. S. Middlemiss**, *Notiz über ein sapphirinführendes Gestein vom Distrikt Vizagapatam.* Ein dunkelblaugrünes granulitisches Gestein bei Pâderu besteht hauptsächlich aus Hypersthen mit Sapphirin und Biotit nebst Einschlüssen von Hercynit im Sapphirin. Das Gestein wird von wahrscheinlich eruptivem Pyroxengranulit und Norit begleitet. Der Sapphirin besteht nach Abzug von 10% Hercynit aus 12,55 $SiO_2$, 67,06 $Al_2O_3$, 16,21 FeO, 3,97 MgO, 0,17 CaO, 0,25 $H_2O$ (100°), 0,54 Glühverlust. Er ist unschmelzbar, in SS. unl. und hat Härte 8. (Records Geol. Survey of India **31**. 38—42; Z. f. Kristall. **42**. 389—90. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**E. Vredenburg**, *Über Eläolith- und Sodalithsyenite im Kishengarh-Staate (Rajputana).* In Eläolithpegmatitgängen in einem Komplex schieferiger Eläolithsyenite kommen grofse Knollen von *Sodalith* vor. Einige Proben davon sind blau, andere sind gewöhnlich farblos u. durchsichtig, nach einigen Wochen im Dunklen aber nehmen sie eine rosae Farbe an, welche bei Tageslicht rasch (in der Sonne plötzlich) verschwindet. Die gleiche Färbung wird auch nach Zerschlagen eines Blockes sichtbar. Die chemische Zus. beider Sodalithvarietäten scheint übereinzustimmen, die blaue (D. 2,27) gab 0,82 Glühverlust, 38,055 $SiO_2$, 31,30 $Al_2O_3$, Spur

$Fe_2O_3$, 0,001 CaO, 24,77 $Na_2O$, Spur $SO_3$, 7,18 Cl, ab 1,618 O für Cl, 100,508. (Records Geol. Survey of India **31**. 43; Z. f. Kristall. **42**. 390. 28/9. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

**N. Sahlbom** und **F. Willy Hinrichsen**, *Notiz über die Radioaktivität der Aachener Thermalquellen.* Die Vff. untersuchen in dem App. von ENGLER und SIEVEKING je 1 l W. von Aachen und Burtscheid u. 125 g Sediment. Die heifsen Quellen sind sehr wenig radioaktiv, nach dem Abkühlen sind sie stärker. Am stärksten ist das Aachener Leitungswasser. Der Schlamm der Kaiserquelle ist stark aktiv (483 Volt/Stunde, oder bei Benutzung von 10 g und Umrechnung auf 125 g 1400 Volt/Stunde). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2607—8. 29/9. [16/7.] Aachen, Gr.-Lichterfelde u. Stockholm.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Analytische Chemie.

**H. Reckleben** und **G. Lockemann**, *Ein Gasometerschrank.* Der von den Vff. konstruierte, im Original genau beschriebene und abgebildete Schrank dient dazu, die zu gasanalytischen Übungen benötigten Gase getrennt aufbewahren und beliebige Volumina derselben bequem abmessen und mischen zu können. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 663—67. 1/10. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HAHN.

**C. K. Van Daalen**, *Die Bestimmung von Humussäuren im Boden nach der Methode von Dr. Tacke.* Aus den wenig übereinstimmenden Werten, welche die Methode TACKES (Chem.-Ztg. **21**. 174; C. **97**. I. 721) zur Best. der Humussäuren im Boden in den Händen mehrerer Analytiker geliefert hat, schliefst Vf. auf die Unbrauchbarkeit der Methode, einen Anhaltspunkt für das Entsäuern des Bodens zu geben. Ihr Fehler liegt in erster Linie darin, dafs die Entw. von $CO_2$ aus dem $CaCO_3$ durch die Humussäuren vermutlich infolge der Schwerlöslichkeit des Kalks selbst bei 100° sehr langsam abläuft und in mefsbarer Zeit kein Ende findet. Es darf aber auch nicht vergessen werden, dafs im Boden beim Zusatz von Kalk wahrscheinlich viel zu verwickelte Rkk. verlaufen, als dafs sie sich als das Resultat einer einzigen Rk. befriedigend darstellen lassen. (Chemisch Weekblad **3**. 611—20. 6/10. [Sept.] Wageningen.) LEIMBACH.

**F. Scriba**, *Der Nachweis kleiner Wassermengen* gelingt leicht mittels eines Papierstreifens, der in eine Lsg. von 1 g Ferroammoniumsulfat in 20 ccm destilliertem W. getaucht ist, getrocknet und mit möglichst fein gepulvertem, rotem Blutlaugensalz berieben worden ist. Der kleinste Wassertropfen erzeugt auf so präpariertem Papier einen tiefblauen Fleck. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 298. Sept. Darmstadt.) LEIMBACH.

**Johannes Prescher**, *Zur Bestimmung des Mangans im Trinkwasser.* (Vgl. R. WOY, Z. f. öffentl. Ch. **12**. 121; C. **1906**. I. 1707.) Vf. empfiehlt, das Mn in Trinkww. auf titrimetrischem Wege nach dem ursprünglich von HAMPE zur Best. des Mn im Fe vorgeschlagenen Verf. zu bestimmen. Den Abdampfrückstand aus 1 l W. löst man in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben unter Erwärmen in 50 ccm starker $HNO_3$, setzt nach erfolgter Lsg. weitere 50 ccm $HNO_3$, D. 1,4, hinzu, erhitzt bis zum Kochen, entfernt die Flamme, gibt 10—15 g $KClO_3$ in 2—3 Portionen hinzu u. erhitzt von neuem $^1/_4$ Stunde lang. (Sollte die Abscheidung von Peroxyd nicht sofort eintreten, so fehlt es an Chlorat.) Man verdünnt die M. jetzt mit dem gleichen Volumen h. W., kühlt die Fl. an der Pumpe ab, filtriert den Nd. durch ein doppeltes quantitatives Filter ab und wäscht ihn so lange mit h. W. nach, bis das

Waschw. nicht mehr sauer reagiert. Es ist ratsam, den Nd. nicht durch Schütteln oder Reiben zu verteilen, ebenso den an den Wandungen des Erlenmeyerkolbens haftenden Anteil nicht loszustofsen. Man bringt nunmehr Filter samt Nd. in den Erlenmeyerkolben zurück, übergiefst die M. mit 10 ccm verd. $H_2SO_4$ (1 : 5) u. 20 ccm Oxalsäurelsg. (4,67 g im Liter), schwenkt den Kolben so lange im Kreise, bis das Filter in kleinste Fasern zerteilt erscheint, u. erwärmt das Gemisch im Wasserbade, bis alles $MnO_2$ gel. ist. Ev. sind weitere 10 ccm Oxalsäurelsg. zuzusetzen. Nach eingetretener Lsg. verd. man mit 100 ccm W., erwärmt auf 80° u. mifst die gemäfs der Gleichung: $MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ nicht zers. Oxalsäure durch $KMnO_4$ (2,31 g im Liter) zurück. Dem gefundenen Manganwert sind 10% als Korrektur hinzuzurechnen. 1 ccm Oxalsäurelsg. = 2 mg Mn. (Pharm. Centr.-H. **47**. 799—802. 27/9.) DÜSTERBEHN.

**W. E. Ringer**, *Stickstoffverbindungen und Kieselsäure im Meerwasser.* Vf. berichtet ausführlich über die Methoden zur *N-Best. im Meerwasser*, wie sie seit der Anregung BRANDTs (Wissenschaftl. Meeresuntersuch. N. F. Bd. 3, Abt. Kiel, 1898) empfohlen worden sind, u. gibt die von E. RABEN (Wissenschaftl. Meeresuntersuch. Abt. Kiel N. F., Bd. 8) ausgearbeitete Methode der gleichzeitigen Best. von $NH_3$, $N_2O_3$ und $N_2O_5$ wieder. Erfolgt die Unters. nicht unmittelbar nach der Wasserentnahme, dann mufs das Wasser 0,1%ig mit Sublimat versetzt werden. 100 ccm des so vergifteten W. werden mit 2—3 Tropfen 90%ig. Essigsäure angesäuert und zu $^1/_3$ abdestilliert. Im Destillat ist die salpetrige S. und wird nach PREUSSE und TIEMANN kolorimetrisch mit m-Phenylendiamin und $H_2SO_4$ quantitativ bestimmt. Zu den übrigen $^2/_3$ des zur Unters. stehenden W. wird 1 g MgO gesetzt und das freie $NH_3$ abdestilliert. Seine quantitative Best. erfolgt ebenfalls kolorimetrisch mittels NESSLERs Reagens. Der Destillationsrückstand enthält die $HNO_3$, die nach Entfernung des $HgCl_2$ mit Hilfe von metallischem Aluminium in Bandform mit Na-Amalgam zu $NH_3$ reduziert und damit wie oben quantitativ bestimmbar wird. Störend ist hierbei bisweilen das Auftreten einer Trübung, die RABEN der Ggw. eines hochmolekularen Alkohols der Fettreihe zuschreibt.

Zur *Bestimmung der $SiO_2$* werden nach Raben 3 l unmittelbar nach der Entnahme durch ein gehärtetes SCHLEICHER-SCHÜLLsches Filter gegangenes Seewasser nach Zusatz von etwas HCl in einer grofsen Pt-Schale eingedampft. Die trockene Salzmasse wird dann fein zerstofsen u. nach Befeuchten mit HCl wieder auf dem Wasserbad getrocknet u. dies alles dreimal. Die letzte Spur HCl wird bei 120° vertrieben, dann die Salzmasse mit HCl behandelt u. nach 20 Minuten mit W. erwärmt. Die unl. $SiO_2$ läfst sich leicht abfiltrieren, wird ausgewaschen und wie gewöhnlich bestimmt.

Nach den Unterss. RABENs ist der $SiO_2$-Gehalt der Ostsee im Mai niedrig, im November und Februar hoch. Vf. konnte eine solche Periodizität in der Nordsee und Zuidersee nicht auffinden. (Chemisch Weekblad **3**. 585—608. 20/9. [August.] Helder. Reichsinstitut für die Unters. der See. Ozeanograph. Lab.) LEIMBACH.

**N. Sahlbom** und **F. Willy Hinrichsen**, *Notiz über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure.* Nach CASARES (Z. f. anal. Ch. **44**. 729; C. **1906**. I. 392) sollen die in Thermalwässern enthaltenen Mengen von Fluor dem Schwefelgehalte proportional sein. Vff. konnten jedoch in den stark schwefelhaltigen Burtscheider Quellen und deren Quellsalzen keine Proportionalität feststellen. Zur *Best. des Fluors* wurde nach CASARES mit $CaCl_2$ gefällt, das mit Kieselsäure und vollkommen wasserfreier $H_2SO_4$ entstehende $SiF_4$ in W. geleitet und die sich bildende *Kieselfluorwasserstoffsäure* titriert.

Während sich nun nach OFFERMANN (Z. f. angew. Ch. **1890**. 615; C. **90**. II. 892) die S. bei Verwendung von Kochenille als Indikator nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 6KOH = 6KF + Si(OH)_4 + 2H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

titrieren läfst, soll sie nach WEISE (cf. CLASSEN, Analyt. Chemie II. Bd. S. 432 [1903]) unter Anwendung von Phenolphtaleïn als zweibasische S. nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 2KOH = K_2SiF_6 + 2H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

bestimmt werden können. TREADWELL (Lehrbuch d. analyt. Chem. II. Bd. S. 411 [1903]) hält einen Zusatz von A. nötig, wobei die Rk. nach Gleichung (2) verläuft. PENFIELD (Chem. News **39**. 179; C. **79**. 379) hingegen fällt die Kieselfluorwasserstoffsäure als K-Salz in alkoh. Lsg. u. titriert die dabei frei werdende HCl, da die direkte Titration der S. mit NaOH keinen deutlichen Endpunkt gibt.

Da, wie Vff. feststellten, $H_2SiF_6$ an Stärke der Salzsäure kaum nachsteht, ist die Wahl des Indikators ohne Belang. Wohl aber lassen sich die angeführten Tatsachen durch die Annahme erklären, dafs die Kieselfluorwasserstoffsäure bei Ggw. von OH'-Ionen (alkal. Lsgg.) hydrolytisch unter B. von Kieselsäure und Flufssäure gespalten wird. Nur wenn sie durch Ausfallen des in A. unl. K- oder Ba-Salzes der weiteren Einw. der OH'-Ionen entzogen wird, kann man sie direkt nach Gleichung (2) als zweibasische S. titrieren. Befördert man jedoch die Hydrolyse durch Erwärmen der Lsg. auf dem Wasserbade, so läfst sich die Titration auch mit NaOH ohne Zusatz von A. entsprechend Gleichung (1) durchführen. In diesem Falle war der Verbrauch an KOH oder NaOH stets genau dreimal so grofs als bei dem Verf. von PENNFIELD, während die gewichtsanalytische Best. als Kieselfluorbarium etwas kleinere Zahlen ergab.

Auf diese Weise wurde der Gehalt des Thermalwassers des Kaiserbades zu Aachen an Fluor zu 0,00080 g im Liter bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 2609—11. 29/9. [16/6.] Aachen, Stockholm u. Grofs-Lichterfelde.) HAHN.

**F. W. Alden**, *Chrom und Säure in Einbadbrühen.* Vf. empfiehlt folgendes Verf. zur *Best. von Cr und Säure*: Eine etwa 2—3 g $Cr_2O_3$ entsprechende Menge Brühe wird mit W. auf 500 ccm aufgefüllt, durchgemischt, 10 ccm davon mit etwa 15 ccm W. verd. und vorsichtig mit $Na_2O_2$ (etwa 2 g) versetzt. Nach ganz kurzem Kochen wird abgekühlt, überschüssige HCl hinzugefügt und mit $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfat in üblicher Weise titriert. Zur Best. der mit dem Cr verbundenen S. läfst man unter Rühren in eine sd. Lsg. von 50 ccm $^1/_2$-n. $Na_2CO_3$ in 150 ccm W. 50 ccm der verd. Chrombrühe einfliefsen, kocht auf und verd. nach dem Kühlen auf 500 ccm. 200 ccm davon werden filtriert und mit $^1/_2$-n. HCl zurücktitriert. (Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **1**. 174; Collegium **1906**. 327—28. 15/9.) ROTH-Cöthen.

**C. Hartwich**, *Eine einfache Methode zur Unterscheidung gekochter und ungekochter Milch.* Das Verf. beruht darauf, dafs sich aus ungekochter Milch das Fett schneller an der Oberfläche sammelt, als aus gekochter. Man bringt auf den Objektträger einen kleinen Tropfen der zu untersuchenden Milch, legt das Deckgläschen vorsichtig auf und beobachtet u. Mk. bei ca. 60facher Vergröfserung. Nach weniger als einer Minute sieht man, dafs die Fetttröpfchen der ungekochten Milch nicht mehr gleichmäfsig verteilt sind, sondern sich wolkig zusammenballen und nach wenigen Minuten zu Klumpen zusammengetreten sind. Gekochte Milch zeigt längere Zeit die gleichmäfsige Verteilung der einzelnen Tröpfchen völlig unverändert. Auf diese Weise läfst sich sogar in gekochter Milch ein Gehalt an ungekochter Milch bis herab zu 12,5% nachweisen, wenn man solche Milch neben reiner gekochter betrachtet. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 629—30. 22/9.) DÜSTERBEHN.

**D. Holde**, *Über aktuelle Fragen der Fettchemie.* Vf. gibt einen Überblick über die zurzeit aktuellen theoretischen, analytischen und technologischen Fragen aus dem Gebiete der Fettchemie und bespricht die neuesten Arbeiten über die gemischten Triglyceride, die Di- und Monoglyceride, die Theorie der Verseifung, die Synthese der Fette, die Natur der Fettsäuren, den Abbau ungesättigter Fettsäuren durch Ozon, die Chlorjodanlagerung an ungesättigte Bindungen, die Jodzahl, den Nachweis von pflanzlichem in tierischem Fett und umgekehrt, die enzymatische Fettspaltung, die Darst. fester Fettsäuren, sowie die Faktis und Jodfette.

Bezüglich des *Nachweises von tierischem Fett in pflanzlichen* mittels der Cholesterinprobe teilt Vf. mit, dafs die von WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 518; C. **1906**. I. 908) angegebene Rk., wonach Cholesterin in äth. Lsg. mit Eg. und Br nach einigen Minuten ein kristallinisches Dibromid gibt, Phytosterin aber nicht, bei einem Gemenge beider Alkohole nur in Ggw. sehr grofser Cholesterinmengen zutrifft. Vf. stellte daher in Gemeinschaft mit **K. Schäfer** den *Cholesteryläther* und den noch unbekannten *Phytosteryläther*, $(C_{27}H_{43})_2O$, durch Erhitzen der Alkohole mit entwässertem $CuSO_4$ dar. Ersterer kristallisiert in leicht miteinander verfilzenden Nadeln und Büscheln, letzterer in phytosterinähnlichen, abgedachten, auch cholesterinartigen Blättchen von rhombischem Umrifs. Durch diese Kristallisationsunterschiede liefsen sich unter bestimmten Fällungsbedingungen, nämlich in Bzn.-Lsg. (noch besser in Chlf.-Lsg.) durch A. nicht zu geringe Cholesterinmengen (z. B. 30 %) gut erkennen, was sich vielleicht zum Nachweis von tierischem Fett in pflanzlichem verwerten läfst. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1604—10. 21/9. [21/6.*] Vortrag im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.) HAHN.

**C. Aschman** und **J. P. Arend**, *Direkte Bestimmung des Wassers in Butter und anderen Fetten.* Die von SJOLLEMA 1904 in Luxemburg empfohlene direkte Best. durch Dest. der Butter mit Xylol ist empfehlenswert, wenn man die Dest. so leitet, dafs Xylol und W. im Kühler nicht als Emulsion abfliefsen, sondern in der Vorlage die Wassertropfen klar durch die Xylolschicht fallen. Als Apparat benutzt man den in Fig. 61 abgebildeten; seine Dimensionen sind von wesentlichem Einflufs auf die Genauigkeit. — Man wägt von der Butter etc. 20—25 g genau ab, bringt sie mit 75 ccm Xylol in den Kolben, hält den Inhalt anfänglich in schwachem Sieden, bis der gröfste Teil des Wassers übergegangen ist, treibt dann die Dest. unter Vermeidung des Stofsens lebhafter, entfernt anhaftende Wassertröpfchen aus der Kühlröhre durch Absaugen des Kühlwassers bis auf einige ccm, läfst, wenn das Xylol in der Vorlage klar ist (20—25 Minutendauer der Dest., dann mehrstündiges Stehen), aus der Mefsröhre (diese ist in $^1/_{20}$ ccm geteilt und bis an den Trichter mit Hg gefüllt) das Hg so weit ausfliefsen, bis das W. vollständig in derselben gesammelt ist u. die Oberfläche am Nullpunkt steht, stöfst etwa den Trichter anhaftende Wassertröpfchen mit einer in Xylol getauchten Federfahne abwärts, liest bei 15° ab und überträgt das Volumen ins Gewicht. Eine kleine Menge Wasser entzieht sich jedoch der Bestimmung; es ist also zur gefundenen Wassermenge als Korrektur die Differenz nachstehender Tabelle zu addieren:

Fig. 61.

| Abgewogen g Wasser | Abgelesen | Differenz |
|---|---|---|
| 1 . . . . . | 0,93 | 0,07 |
| 2 . . . . . | 1,91 | 0,09 |
| 3 . . . . . | 2,90 | 0,10 |
| 4 . . . . . | 3,89 | 0,11 |
| 5 . . . . . | 4,89 | 0,11 |

(Chem.-Ztg. **30**. 953. 29/9.) BLOCH.

**P. Soltsien**, *Zum Nachweise von Talg und Schmalz nebeneinander.* Die auf die Verschiedenheit der Kristallisation der Stearine dieser Fette sich gründende Methode, Prüfung dieser Kristallisationen u. Mk., ist nicht verläfslich. So erhielt Vf. aus deutschen Schmalzsorten beim Auskristallisieren nadelförmige Kristalle neben spezifischen nadelförmigen Platten mit abgeschrägten Enden, u. auch von anderer Seite ist diese Tatsache bestätigt worden. Aber auch aus Talg erhält man, wie Vf. bereits vor Jahren (Pharm. Zeitung **36**. 634) gezeigt, gelegentlich Täfelchen. So entstehen z. B., wenn man Talg in Ä. bei etwas unter 15° stehen läfst, die abgeschiedenen Kristalle mit Paraffinöl — statt des von GOSKE empfohlenen pflanzlichen Öles — einbettet, etwas aufprefst und mikroskopiert, neben den gekrümmten Talgnadeln an den Stellen, an denen der Objektträger von dem Paraffinöle zufällig nicht benetzt wird, längere, den Schmalzstearintafeln nicht unähnliche Tafeln, die auch auftreten, wenn die Kristallisation ohne Paraffinöl u. Mk. betrachtet wird. Die Nebenkristalle erhält man leicht auch aus Schweineschmalz, wenn man Talg oder Schmalz in der gleichen Menge Bzn. löst u. die bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Kristalle, direkt in die Bzn.-Reste eingebettet, mikroskopiert, und zwar an allen Stellen, wo das Bzn. fehlt oder verdunstet, neben den Talg oder Schmalzbüscheln. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 240—41. Oktober.) ROTH Cöthen.

**W. Herbig**, *Zur Analyse der Türkischrotöle* (vergl. Vf. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 5; C. **1902**. I. 544). Zur Best. des Gesamtfettes und der gebundenen $H_2SO_4$ in Türkischrotöl u. sulfurierten Ölen überhaupt empfiehlt Vf. folgende Methode: 10 g der Probe werden in einer Kochflasche mit 50 ccm W. bis zur Lsg. des Fettes erwärmt, mit etwa 25 ccm verd. HCl etwa 3—5 Minuten sd. zers., am besten bis die Fettmasse klar geschm. ist, u. nach dem Abkühlen mit Ä. u. W. in einen Scheidetrichter gespült, so dafs die Äthermenge etwa 200 ccm beträgt. Nach dem Durchschütteln zieht man das Waschwasser sofort ab, wiederholt die Waschung dreimal mit je 15 ccm W. und erhitzt die vereinigten Waschwässer zum Kochen. Nach völliger Verjagung des Ä. spült man in ein Becherglas und fällt $H_2SO_4$ als $BaSO_4$. Die Ätherlsg. befreit man durch Dest. von der Hauptmasse des Ä. bei niedriger Temperatur, spült in ein gewogenes Becherglas, läfst den Ä. bei Zimmertemperatur verdunsten, trocknet 1—2 Minuten über freier Flamme, sodann noch $^1/_2$ Stunde bei 105° u. wägt.

Vf. weist schliefslich darauf hin, dafs über den Begriff des Gehaltes eines Türkischrotöls nicht völlige Klarheit herrscht, u. empfiehlt festzusetzen, dafs die Prozentigkeit eines Türkischrotöls seinem $^0/_0$-Gehalt an Gesamtfett entsprechen soll. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 187—90. August. 211—13. September. 241—44. Oktober. ROTH-Cöthen.

**F. Roncali**, *Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Extrakts im Wein.* Vf. hat bei 222 Proben Wein aus den Provinzen Avellino, Benevento, Caserta, Neapel und Salerno den Gehalt an Trockenextrakt a) nach

der in Italien offiziellen direkten, b) nach der offiziellen indirekten, c) nach HOUDART unter Zugrundelegung der HOUDARTschen Formel, und d) nach derselben Methode, aber unter Anwendung der Modifikation von DE CILLIS bestimmt. Die Methode b) ergab durchweg zu hohe Resultate, ausgenommen bei den Weinen, die sehr reich an A. waren und mehr als 30 g Extrakt im l enthielten, bei denen richtigere Zahlen erhalten wurden. Die HOUDARTsche Methode lieferte zu niedrige Werte, die jedoch bei Weinen mit einem Trockenextrakt unter 30 g keine zu grofsen Differenzen zeigten. Dagegen gab die Methode d) stets zu hohe Zahlen. In Tabellen stellt Vf. schliefslich Koeffizienten zusammen, die bei der Best. süditalienischer Weine nach den Methoden b—d zur Berechnung der genaueren Werte dienen können. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 289—322.) ROTH-Cöthen.

## Technische Chemie.

**C. Richard Böhm**, *Die Thoriumindustrie.* Zusammenfassender Bericht über Entwicklung, Darstellungs- und Analysenmethoden, Fabrikate und gegenwärtige Lage. (Die Chem. Ind. **29**. 450—62. Sept.; 488—99. 1/10.) BLOCH.

**Carl Otto**, *Zur elektrischen Eisen- und Stahlerzeugung.* Vf. bespricht die Hoffnungen, die man sich auf die elektrische Erzeugung von Eisen, besonders auf die elektrische Reduktion der Erze, gemacht hat, und was von diesen Hoffnungen in Erfüllung gegangen ist, ferner die Frage, wie man die Reduktionskohle nötigen kann, das entstehende $CO_2$ zur Rückverwandlung in einfaches Oxyd auch bei hoher Temperatur genügend schnell aufzunehmen. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **30**. 882—83. 12/9.) BLOCH.

**H. Hanow**, *Stärkefabrikation.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 933—35. 26/9.; 949—51. 29/9.) BLOCH.

**S. Fokin**, *Fermentative Spaltung der Fette.* Vf. nennt das in dem Samen vorhandene, in saurem Medium wirksame Ferment „Lipase" zum Unterschied von Steapsin und ähnlichen Enzymen aus dem Organismus der Tiere, die ein alkal. Mittel zu ihrer Wirksamkeit erfordern. Eine Abhängigkeit zwischen der Natur des in dem Samen vorhandenen Öles und dem Inhalt an Lipase liefs sich nicht feststellen, wie Verss. mit Öl aus dem Samen von a) *Leinkraut* (Linaria reticulata) und b) *Schöllkraut* (Chelidonium majus) ergaben. Die Konstanten dieser Öle sind 1. von a) (Ölgehalt 37,5 %) $D^{20}_{18}$. 0,9217, VZ. 188,6, Jodzahl 140,0; Fettsäuren des Öles $D^{19}_{19}$. 0,903, SZ. 201,1, Jodzahl 148,5, Hehnerzahl 94,1; E. 13 bis 8,5°, F. 14—22°. Acetylzahl nach LEWKOWITSCH 12,3; und 2. von b) (Ölgehalt 40—66 %) $D^{19}_{19}$. 0,917, VZ. 198,2, freie Fettsäuren 50,4 %; Fettsäuren $D^{19}_{19}$. 0,902, Jodzahl 127,3, SZ. 201,1, E. 6—4°, F. 7—16° und Acetylzahl 12,6. In beiden Ölen wurde Leinsäure, aber keine Linolensäure gefunden. Nach Vf. sind alle tatsächlich Ferment enthaltenden Pflanzen giftig, so *Ricinus*, alle *Linaria*, *Chelidonium majus*, *Stylophorum diphyllum*, *Macleya cordata*. Samen von Pflanzen, die Alkaloide enthalten, besitzen nicht immer gleichzeitig die Fähigkeit, Fette zu hydrolysieren. Diese Fähigkeit ist individuell, da sogar nahestehende Pflanzen sie nicht zeigen, und sie z. B. folgenden Pflanzen fehlt: *Heliotropium europaeum*, *Cynoglossum bifolium*, *Echium vulgare*, *Papaver Rhoeas*, *Verbascum phoeniceum* und *Thapsus*, *Carica papaya*, *Hyaenanche*, *Croton depuratum*, *Digitalis purpurea*, *Jatropha*, *Curcas*, *Corydalis cava*, *Caltha palustris*, *Glaucium luteum*, *Euphorbia esola*, *Cannabis gigantea*, *Buxus sempervirens* und *Abrus precatorius*. Das Keimen übt auf Ricinus keinen Einflufs

hinsichtlich der Fettspaltung aus, dagegen erweisen sich kleine Samen dem Keimprozefs gegenüber sehr empfindlich. Die bei der Entw. des Embryo im Samen entstehenden Veränderungen kann man, wenigstens beim Schöllkraut und Lein, durch eine vom Vf. „Maischen" genannte Methode folgendermafsen künstlich hervorrufen: Der mit einer sehr kleinen Menge $^1/_{100}$-n. S., am besten *n-Brombuttersäure*, verriebene Samen wird 3—4 Tage im geschlossenen Gefäfs an einem warmen Ort stehen gelassen. Frisches oder dem Keimen unterworfenes Leinkraut kommt in seiner Wrkg. dem Ricinus nahe und enthält ein weit beständigeres Ferment als dieses. Bei *Schöllkraut* ist ein Zusatz l. SS. unnötig. Schon 0,5—0,3 % lassen die Spaltung bis 90 % vor sich gehen, während es bei Ricinus mit 1—0,5 % Samen nicht gelingt, den Prozefs weiter zu führen als bis etwa 66 %. Jedenfalls ist im Schöllkraut und in der Familie Linaria eine von der des Ricinus verschiedene Lipase anzunehmen, wie aus weiteren Spaltungsverss. mit verschiedenen Fetten hervorging, die durch Ricinus gar nicht, wie z. B. das *Glycerid der Sebacinsäure* oder der *Glykolester* der *Fettsäuren* aus *Baumwollsamenöl*, oder nur zum Teil, wie z. B. *Kuhbutterfett*, gespalten werden.

Die Annahme von CONNSTEIN, HOYER und WARTENBEG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3988; C. **1903**, I. 100), dafs das Ferment die Glyceride niederer Fettsäuren wegen der zu festen Atombindung nicht zu spalten vermag, ist unrichtig, vielmehr hängt die Rk. von den Eigenschaften der sich bildenden freien SS. ab. Mehrwertige Alkohole bilden mit Fettsäuren leicht spaltbare Verbb., während die einwertigen Alkohole zumeist als Gift für das Ferment erscheinen. Beim Arbeiten mit grofsen MM. verläuft die Fettspaltung mit Ricinus bedeutend rascher als im Kleinen. Bei festen Fetten empfiehlt sich ein Zusatz von etwas PAe. oder irgend einem Naphtadestillat. Am vorteilhaftesten ist es, mit 2 % entschälten Samen zu arbeiten, Konzentrationen höher als $^1/_{10}$-n. SS. sind schädlich. *Oxal-*, *Capryl-* und *Capronsäure* geben nur eine sehr geringe Spaltung, jedoch beschleunigen die beiden letzteren SS. den Prozefs, wenn sie vorher in Öl gel. sind. *Aminosäuren* bewirken keine Spaltung, *Blau-*, *Phosphor-* und *Salpetersäure* töten das Ferment, während *Fluorwasserstoff* kein Gift für dasselbe ist. Bei $^1/_{60}$—$^1/_{200}$-n. SS. erhält man wegen der vollständigen Dissociation derselben analoge Spaltungsergebnisse mit den verschiedensten SS. Am geeignetsten von allen SS. erscheint die *n-Brombuttersäure*; $CO_2$ zeigt bei höherem Druck, z. B. 8 Atmosphären, fast dieselbe Wrk. wie schwache SS. und vermag diese in den Zellen des Organismus, wo ebenfalls starker Druck herrscht, vollständig zu ersetzen. — Ein Teil entschälter Ricinussamen vermag 125 Teile und 1 Teil vollständig entöltes Samenmehl 375 Teile Fett zu verseifen.

Bei Verss. mit *Butyrin*, *Leinöl*, *Mohnöl*, *Rindfett* etc. wurde im Durchschnitt eine Spaltung bis 99 % erreicht. Die Abnahme derselben ist nicht infolge der Umkehrbarkeit der Rk., sondern dadurch zu erklären, dafs die freien SS. mit irgend welchen Spaltungsprodd. der Eiweifskörper des Samens von basischem Charakter in Verb. treten. Durch Verss. im Grofsen konnte Vf. nachweisen, dafs das allgemeine Gesetz für katalytische Rkk. auch für die Hydrolyse der Fette mit Lipase gilt und durch die Formel von WILHELMY $\frac{1}{t}$ Lg $\frac{A}{A - X} = K$ ausdrückbar ist. Wahrscheinlich wird die Spaltung mit Steapsin ganz analog verlaufen, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 130—33. Juni. 163 bis 66. Juli. 192—94. August. 219—21. September. u. 238—40. Oktober.)

ROTH-Cöthen.

# Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12p. Nr. 174940 vom 15/11. 1904. [19/9. 1906].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen.* Die direkte Alkylierung der Barbitursäure in wss.-alkal. oder wss.-alkoh. Lsg. gibt nur sehr geringe Ausbeuten. Im Gegensatz hierzu lassen sich bei Anwendung von 2-Imino-4,6-dioxypyrimidin (Malonylguanidin) die entsprechenden Alkylderivate in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen. Das Verf. wird zweckmäfsig so ausgeführt, dafs man 2-Imino-4,6-dioxypyrimidin alkyliert und das entstehende 5-Monoalkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidin der weiteren Alkylierung unterwirft. Man kann auch in einer Operation vom nicht alkylierten Pyrimidinderivat zu 5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen gelangen, wenn man das Ausgangsprod. mit 2 Mol. Jodalkyl behandelt, doch sind hierbei die Ausbeuten geringer als bei der stufenweisen Alkylierung. *5-Monoäthyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidin* ist wl. in W. und A. und zeigt keinen bestimmten F.; es enthält 2 Mol. Kristallwasser u. kann weiter alkyliert werden. — *5-Diäthyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidin* hat ebenfalls keinen bestimmten F. und ist wl. in W. u. in A. Die 5-Mono- u. Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidine sind wertvolle Ausgangsprodd. für die Darst. der *Dialkylbarbitursäuren.*

Kl. 12q. Nr. 175024 vom 28/12. 1902. [20/9. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen am Stickstoff substituierten Alkyl- oder Arylderivaten.* Das als Ausgangsmaterial für Farbstoffe hohen technischen Wert besitzende *1-Aminoanthrachinon* und dessen Alkyl- und Arylderivate werden nun leicht erhalten, wenn man die *Anthrachinon-α-sulfosäure* des Pat. 149801 (vgl. C. **1904**. I. 1043) mit Ammoniak oder aliphatischen, bezw. aromatischen Aminen behandelt. Aufser der Darst. des 1-Aminoanthrachinons beschreibt die Patentschrift auch die des *1-Methylaminoanthrachinons* (Pat. 144634; C. **1903**. II. 750) und des *1-p-Tolylaminoanthrachinons* Pat. 115048; C. **1900**. II. 1093).

Kl. 12q. Nr. 175069 vom 10/1. 1905. [20/9. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten.* Behandelt man Aminoanthrachinone oder Aminoanthrachinonderivate bei Ggw. von Metallsalzen, zweckmäfsig unter Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, mit *Halogenbenzol* oder dessen Derivaten, so findet überraschenderweise unter Austritt von Halogenwasserstoff in glatter Weise der Eintritt eines oder mehrerer Benzolreste in die Aminogruppe statt, u. man erhält *Arylaminoanthrachinone* z. B. gemäfs folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(NH\cdot CH_3)^1\cdot NH_2^4 + C_6H_5Cl = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4(NH\cdot CH_3)^1\cdot (NH\cdot C_6H_5)^4 + HCl.$$

Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *1-p-Nitrophenylaminoanthrachinons* aus 1-Aminoanthrachinon und Nitrochlorbenzol; des *1-Methylamino-4-phenylaminoanthrachinons* (Pat. 159129; vgl. C. **1905**. II. 92), aus dem 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon u. Chlorbenzol; des *Dichlor-1,4-diphenylaminoanthrachinons*, aus dem 1,4-Diaminoanthrachinon und Dichlorbenzol; das Prod. aus *1-Amino-4-methylaminoanthrachinon* und *p-Chloranilin*, bezw. *Nitrochlorbenzol.*

Kl. 12q. Nr. 175070 vom 26/5. 1905. [19/9. 1906].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons, sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs bei der Behandlung von p-Chinonen mit Schwefelungsmitteln der allgemeinen Formel H·S·R, worin R ein Säureradikal, eine Umsetzung gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + HSR = C_6H_3(OH)_2^{1,4}\cdot(SR)^2$$

erfolgt. Die so entstehenden monothiosubstituierten Hydrochinone gehen durch Einw. von Oxydationsmitteln in die entsprechenden Chinone über. Diese können alsdann mit einem zweiten Mol. des Schwefelungsmittels reagieren unter B. eines dithiosubstituierten Hydrochinons, welches abermals zum entsprechenden Chinon oxydiert und von neuem mit dem Schwefelungsmittel behandelt werden kann u. s. w. Es ist auf diese Weise möglich, sämtliche im Hydrochinon, bezw. dessen Derivaten enthaltene Wasserstoffatome durch schwefelhaltige Reste zu ersetzen.

Da die Chinone selbst als Oxydationsmittel zu wirken vermögen, hat man es je nach Anordnung der Versuchsbedingungen und Auswahl der Mengenverhältnisse zwischen Chinonen und Schwefelungsmitteln zumeist in der Hand, als Endprodukt entweder einfach oder gleich mehrfach thiosubstituierte Hydrochinone, bezw. Chinone zu erhalten.

Häufig erfolgt bei diesen Rkk. die B. mehrerer ortsisomerer Verbb., u. es läfst sich je nach den Arbeitsbedingungen die eine oder andere derselben als Hauptprod. oder ausschliefslich gewinnen. Als Chinone können bei dem vorliegenden Verf. die p-Chinone selbst und deren Chlorsubstitutionsprodd., sowie die Thioderivate selbst Anwendung finden.

In besonders glatter Weise führen die mono-, di- und trichlorierten Chinone zu entsprechenden Thioderivaten, was um so weniger vorauszusehen war, als durch die acidifizierende Wrkg. der Chinonsauerstoffe bekanntlich die Chloratome leicht beweglich werden, so dafs im Verlauf der Rk. mit Schwefelungsmitteln ihre teilweise oder vollständige Abspaltung, bezw. ein Ersatz durch S-R-Reste zu gewärtigen gewesen wäre. Als Schwefelungsmittel der allgemeinen Formel H·S·R sind insbesondere *Thioschwefelsäure*, *Monothiocarbonsäuren*, *Xanthogensäure* und *Rhodanwasserstoffsäure* verwendbar.

Die mittels dieser Schwefelungsmittel erhaltenen Thioderivate können wie die Aminodimethylanilinthiosulfosäure durch Verseifung, bezw. Reduktion in die zugehörigen Merkaptane übergeführt werden, welche sich leicht in entsprechende Disulfide umwandeln lassen und sich mit 1 Mol. Chinon zu Dihydrochinonmonosulfiden vereinigen lassen. — Auch *Trithiokohlensäure* läfst sich als Schwefelungsmittel anwenden; in diesem Fall führt die Rk. gleich zu derartigen Sulfiden, indem voraussichtlich intermediäre Verbb. der Formel $C_6H_3(OH)_2(S\cdot CS\cdot SH)$ entstehen.

Selbstverständlich kann man nach dem vorstehenden Verf. auch Polythioderivate darstellen, welche gleichzeitig mehrere verschiedene Thioreste enthalten, z. B. ein Hydrochinon, welches durch einen Thioschwefelsäure- und einen Monothicarbonsäurerest substituiert ist u. s. w.; ebenso lassen sich gemischte Disulfide und gemischte Sulfide darstellen.

Zu erwähnen ist, dafs nach Pat. 120560 (vgl. C. 1901. I. 1187) bereits eine Dithiosulfosäure des Hydrochinons durch Oxydation eines Gemisches von Hydrochinon und 2 Mol. Thioschwefelsäure oder unter teilweisem oder gänzlichem Fortfall des Oxydationsmittels durch Verwendung der dem Hydrochinon entsprechenden Menge Chinon erhalten ist, doch ist diese mit der weiter unten beschriebenen isomeren Dithiosulfosäure nicht identisch. Als Beispiele werden folgende Körper genannt:

*Hydrochinon-* und *Chinonmonothiosulfosäure,* die erstere, $C_6H_3(OH)_2^{1,4}(S\cdot SO_3H)^2$,

wird aus Chinon, gel. in Eg., u. Natriumthiosulfat erhalten; das *Kaliumsalz* bildet getrocknet ein farbloses, kristallinisches, in W. ll., in A. wl. Pulver. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und S., zweckmäfsig unter Zusatz von Ä., erhält man das entsprechende *Merkaptan* in Form von farblosen, langen Nadeln, F. 119—120°. Dieses liefert bei Behandlung seines Mononatriumsalzes mit z. B. Jod das entsprechende *Disulfid*, F. 183°; bringt man molekulare Mengen von Merkaptan und Chinon unter Benutzung eines indifferenten Lösungsmittels in Rk., so entsteht das *Dihydrochinonmonosulfid*, $C_6H_3(OH)_2^{1,4} \cdot S^2—S^2 \cdot (OH)_2^{1,4} \cdot C_6H_3$, farbl. Kristalle, F. 227 bis 229°. — Die Darst. der *Chinonmonothiosulfosäure* geschieht durch Oxydation der Hydrochinonthiosulfosäure mittels Bichromat u. Schwefelsäure; das *Kaliumsalz* derselben bildet gelbrote, derbe Kristalle, die sich mit Ä. u. A. waschen lassen.

*Hydrochinon- und Chinondithiosulfosäure;* die erstere wird in analoger Weise wie das Monothioderivat unter Anwendung entsprechender Mengenverhältnisse erhalten; das *Kaliumsalz* der so erhaltenen *α-Hydrochinondithiosulfosäure* ist ll. in W., swl. in A. Bei der Reduktion entsteht das entsprechende *Dimerkaptan* in Form farbloser, glänzender Blättchen, F. 190—192°. Durch weitere Schwefelung der Chinonmonothiosulfosäure mittels Thiosulfats wird eine isomere Dithiosulfosäure, die *β-Hydrochinondithiosulfosäure*, erhalten, deren wl. Kaliumsalz aus h. W. in feinen, weifsen Nadeln kristallisiert. Das entsprechende *Dimerkaptan* stellt ein hellgelbliches Kristallpulver dar, aus welchem man durch Umkristallisieren aus Ä. und Chlf. weifse Nädelchen erhält, die bei etwa 163—166° schmelzen. Bei der Behandlung des Dinatriumsalzes mit 2 Atomen Jod erhält man ein gelbes, hoch schmelzendes, kristallisiertes Pulver. Dieselbe Verb. bildet sich beim Kochen der Dithiosulfosäure mit Mineralsäure.

Die beiden Hydrochinondithiosulfosäuren gehen bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure in die entsprechenden *Chinone* über. Das zunächst erhaltene *Kaliumsalz* der *Chinondithiosulfosäure* bildet feine, orangegelbe Nadeln.

Das Endprod. der Einw. überschüssigen Thiosulfats auf Hydrochinon, bezw. Chinon bei Ggw. genügender Mengen Oxydationsmittel ist die *Hydrochinontetrathiosulfosäure*, deren in k. W. wl., in h. W. ll. Kaliumsalz weifse, verfilzte Nadeln bildet.

*2,6-Dichlorhydrochinon-* und *2,6-Dichlorchinonmonothiosulfosäure;* das zunächst bei der Einw. von Thiosulfat auf 2,6-Dichlorchinon in Eg.-Lsg. erhaltene *Natriumsalz* der 2,6-Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure, $C_6H \cdot (OH)_2^{1,4} \cdot Cl_2^{2,6} \cdot (S \cdot SO_3Na)^3$, bildet feine, gelbweifse, selbst in k. W. sll. Nadeln. Durch Reduktion mit Zink in saurer Lsg. entsteht das bei 171—172° schmelzende Merkaptan, welches mit einer molekularen Menge 2,6-Dichlorchinon das entsprechende *Monosulfid* liefert. Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht die 2,6-Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure in das entsprechende *Chinonderivat* über. Ihr Natriumsalz — gelbe, glänzende Blättchen — ist in k. W. zwl. mit orangegelber Farbe.

*2,6-Dichlorhydrochinon-* u. *2,6-Dichlorchinondithiosulfosäure.* Beim Behandeln der Dichlorchinonmonothiosulfosäure mit Thiosulfat entsteht je nach den Bedingungen *Dichlorhydrochinondithiosulfosäure*, $C_6(OH)_2^{1,4} \cdot Cl_2^{2,6} \cdot (S \cdot SO_3H)_2^{3,5}$, oder ein Gemisch derselben mit *Hydrochinontetrathiosulfosäure.* Bei der Reduktion der Dichlorhydrochinondithiosulfosäure entsteht das entsprechende Merkaptan, F. 215°. Durch Oxydation geht die 2,6-Dichlorhydrochinondithiosulfosäure in das entsprechende *Chinonderivat* über. Unter gewissen Arbeitsbedingungen erhält man Gemische der beschriebenen Dithiosulfosäure mit Tetrathiosulfosäure.

Ein Gemisch der *2,6-Dichlorhydrochinonmono-* und *-dithiosulfosäure* erhält man, wenn man zu einer Suspension von *2,6-Dichlorchinon* in Eis und Salzsäure eine wss. Lsg. von Natriumthiosulfat innerhalb mehrerer Stunden bei 0—5° zutropfen läfst. Salzt man mit Chlorkalium aus, so bestehen die ersten Fraktionen im wesent-

lichen aus dithiosulfosaurem Kalium; in Lsg. bleibt im wesentlichen die Monothiosulfosäure. — Das Chinon ist hierbei zum Teil als Oxydationsmittel wirksam. In analoger Weise werden aus dem *Monochlorchinon* zwei isomere Monochlorhydrochinonmonothiosulfosäuren erhalten, welche zu den entsprechenden Chinonen oxydierbar sind und alsdann bei erneuerter Einw. von Thiosulfat eine und dieselbe Dithiosulfosäure liefern. Aus dem *Trichlorchinon* entstehen neben der Monothiosulfosäure anscheinend leicht *Polythiosulfosäurederivate.*

*Benzoylhydrochinonmerkaptan*, durch Einw. von *Thiobenzoesäure* auf *Benzochinon* in äth. Lsg. weifse Kristallkrusten, aus Aceton umkristallisiert, F. 158—159°. Bei der Benzoylierung des so erhaltenen Prod. entsteht das bei 116—118° schmelzende *Tribenzoylmerkaptan*, welches man auch aus dem durch Reduktion der Thiosulfosäure dargestellten Merkaptan bei der Benzoylierung erhält. Analog verfährt man zur Darst. der entsprechenden *Acetylverb.*, welche bisher nicht kristallisiert erhalten wurde. — *Hydrochinonxanthogenat*, $C_6H_3(OH)_2^{1,4}(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)^2$, aus Benzochinon und Kaliumxanthogenat in Ggw. von Essigsäure, grünliches Kristallpulver, F. ca. 75—79°. Bei der Behandlung mit sd. verd. Salzsäure wird eine *Substanz*, F. 148 bis 149° erhalten, welche durch anhaltendes Sieden mit Salzsäure in *Hydrochinonmonomerkaptan* umgewandelt wird; dasselbe wird auch unter B. von *Xanthogenamid* erhalten, wenn man Ammoniak auf das Xanthogenat einwirken läfst. Analog verfährt man zur Darst. des *2,6-Dichlorhydrochinonxanthogenats* von der Formel: $C_6H(OH)_2Cl_2(S \cdot CS \cdot OC_2H_5)$. Auch hier entsteht beim Verseifen z. B. durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure das entsprechende Merkaptan. — Durch Einw. von *Rhodanwasserstoffsäure* auf *Chinone* entstehen vermutlich primär die *Rhodanhydrochinone*, z. B. $C_6H_3(OH)_2 \cdot SCN$, die aber sekundär wie dies für derartige Rhodanide bekannt ist (vgl. A. Hantzsch, Liebigs Ann. **249**. [1889.] 7), durch Wasseranlagerung in die entsprechenden *Thiocarbonate* übergehen. So stellt das *Einwirkungsprod. von Rhodankalium* auf in Eg. gel. *Benzochinon* ein weifses, in W. fast unl. kristallinisches, in Ä., A. leicht, schwer in Toluol l. Pulver (F. 152°) dar. In verd. Salzsäure ist die Substanz ll.; sie wird aus dieser Lsg. durch Zusatz von Natriumacetat wieder gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man zunächst eine *Verb.*, F. 167—170°, die bei längerer Einw. von S. in *Hydrochinonmerkaptan* übergeht. Bei Einw. von *Trithiokohlensäure* (*Natriumtrithiocarbonatlsg.*) *auf Benzochinon* in Eg.-Ä.-Lsg. liefert die Ätherschicht nach dem Entsäuern mit Bicarbonat und Verdampfen eine harte, gelbliche Kristallmasse, die sich beim Verreiben mit wenig Äther in ein ganz weifses Kristallpulver verwandelt, und welche das entsprechende *Dihydrochinonmonosulfid* darstellt. Analog dem Chinon verhält sich das *2,5-* und das *2,6-Dichlorchinon* gegen Trithiokohlensäure.

**Kl. 22a. Nr. 173011** vom 7/1. 1905. [26/9. 1906].

**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy**, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffes.* Durch Kuppelung der *1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure*, bezw. ihres Anhydrids mit *β-Naphtol* (Franz. Pat. 350055) wird ein Farbstoff erhalten, dessen Färbung auf Wolle mit Chromsalzen nachbehandelt ein Blauschwarz von hervorragenden Echtheitseigenschaften ergibt. Wegen seiner etwas geringen Löslichkeit in essigsaurem Bade ist jedoch seine Anwendung in der Apparatenfärberei mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Derselbe läfst sich nun durch Sulfuration mittels konz. Schwefelsäure, der nachträglich rauchende Schwefelsäure zugesetzt wird, unter Vermeidung höherer Temperaturen, ohne von seinen wertvollen Eigenschaften etwas zu verlieren, in ll. Form überführen.

---

Schlufs der Redaktion: den 15. Oktober 1906.