

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Baur, *Über die Systematik der wichtigsten Konstanten der Chemie.* In den messenden Wissenschaften läuft die experimentelle Arbeit auf die Ermittlung von „Konstanten“ hinaus. Die Best. der Konstanten muß durch Vergleich mit allgemeingültigen, reproduzierbaren Maßeinheiten geschehen. Eine Änderung der konventionellen Bezugswerte wird oft die Darstellung einer Wissenschaft bis zur Unkenntlichkeit entstellen. Der Vf. kritisiert die Gründe, die zur Wahl der gegenwärtig gebrauchten chemischen Grundeinheiten geführt haben. Die Stöchiometrie hat im Grunde zwei Systeme, eins auf  $O = 16$ , ein anderes auf  $O = 32$  aufgebaut. Die Unterscheidung zwischen Atom u. Molekül ist, wie OSTWALD gezeigt hat, nur ein glücklicher Kunstgriff, der die Darstellung der stöchiometrischen Verhältnisse leichter macht. Man hat die Werte für die Atomgewichte so gewählt, daß man in der Formulierung der Verbb. gerade ohne gebrochene Atomgewichte auskommt. Später haben sich dann gesetzmäßige Beziehungen zwischen diesen ausgewählten Werten gezeigt. Die Beziehungen zwischen Atomwärmern u. dergl. sind Glücksfunde. Man hat drei Systeme von physikalischen Konstanten: das spezifische, das atomare u. das molekulare. Die Methode von EÖTVÖS, RAMSAY u. SHIELDS ergibt für die Fl. Molekulargewichtswerte, welche in vielen Fällen mit den aus der DD. und nach osmotischen Methoden bestimmten übereinstimmen. Also hatte der aus den Gasgesetzen abgeleitete Begriff Molekül eine weitere Bedeutung. Man sollte die Zus. von Gemischen etc. nach Molproz., nicht nach Gewichtsproz. angeben. Bei Löslichkeitsangaben bürgern sich die Molproz. schon immer mehr ein, ähnlich bei den Wärmetönungen die Reaktionswärme pro Mol., nicht pro Gramm.

Die thermochemischen, auf Mole bezogenen Daten gehen in die „ergochemischen“ Gleichungen ein. Alle Massenwirkungskonstanten sind auf das Mol als Einheit bezogen. Deren Wichtigkeit beruht auf der Tatsache, daß sie die freie Energie der betreffenden Rk. zu berechnen gestattet:  $A = RT \ln K$ . Die Konstante  $R$  zieht sich durch die ganze Chemie hindurch; sie ist für lange Zeit durch internationale Abmachungen festgelegt ( $0,8316 \times 10^6$  Erg = 1,985 g Kal. = 0,0821 Liter-Atmosphären) und ist die Grundlage des absoluten chemischen Maßsystems, des molekularen Systems. (Chem.-Ztg. 30. 997—99. 10/10.) W. A. ROTH-Greifswald.

Philip Blackman, *Ionenleitfähigkeiten bei 25°.* Der Vf. gibt eine Tabelle der Ionenleitfähigkeiten, die er nach seiner früher mitgeteilten Methode (vergl. S. 942.) berechnet hat, und zwar für die Verdünnungen  $v = 32, 64, 128, 256$  u. 512. Da die beiden letzten Werte schon sehr nahe übereinstimmen, so folgt, daß die Ionenleitfähigkeiten bei größeren Verdünnungen gleich dem Werte bei  $v = 512$  sind. (Chem. News 94. 176. 12/10.) SACKUR.

William Ramsay u. J. F. Spencer, *Chemische und elektrische Veränderungen bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht.* Zum Verständnis der in der Abhand-

lung mitgeteilten Verss. ist die Aufstellung einer Arbeitshypothese erforderlich. Es wird mit NERNST angenommen, daß ein positives Ion aus einem Atom durch Verlust eines oder mehrerer negativen Elektronen entsteht, das negative durch einen entsprechenden Zusammentritt. Die ungespaltene Molekel unterscheidet sich von der ionisierten Lsg. in ihren physikalischen Eigenschaften nur relativ wenig; daher muß man annehmen, daß schon bei der B. der Molekel aus ihren Atomen eine Verschiebung des Elektrons stattgefunden hat, z. B. nach dem Schema  $\text{Na} \ominus$  (Na-Metall)  $+ \text{Cl} = \text{NaCl} \ominus$ . Bei der Auflösung in W. geht dann die Spaltung in  $\text{Na aq.} + \text{Cl} \ominus \text{aq.}$  vor sich. Das reine metallische Na besteht also aus „Na-Stoff“  $+ \text{negativem Elektron}$ . Mit dieser Auffassung erhält man auch ein anschauliches Bild der galvanischen Erscheinungen. Es kommt vor, daß ein Atom mehr als 1, bezw. die seiner Wertigkeit entsprechende Anzahl von Elektronen abgibt, nämlich bei den radioaktiven Elementen, dann tritt unter Entw. bedeutender Energiemengen eine Umwandlung eines Elementes in ein anderes ein. Daraus folgt, daß sich die Elektronen auf 3 verschiedene Arten mit Materie verbinden können; 1. als eine Oberflächenschicht. Wird diese, z. B. durch Reibung entfernt, so bleibt der Körper elektrostatisch positiv geladen zurück, 2. wie zwei Elemente sich zu einer chemischen Verb. verbinden — ein Chlorion ist = Chlorstoff  $+ \text{Elektron}$ , gerade so wie  $\text{NaCl} = \text{Na-Stoff} + \text{Cl-Stoff} + \text{Elektron}$  ist — u. 3. kann das Resultat der Trennung von Materie und Elektronen die Entstehung eines neuen Elementes sein.

Der Zweck des experimentellen Teils der Abhandlung ist die Wiederholung einiger Verss. von LE BON (l'évolution de la Matière). LE BON hatte gefunden, daß eine von ultraviolettem Licht getroffene Metallplatte Strahlen aussendet, die durch Aluminium hindurchgehen und ein Elektroskop entladen. Einige von seinen Ergebnissen sind vorher schon von anderen Forschern erhalten worden. Zu den eignen Verss. der Verff. diente als Lichtquelle zunächst ein Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, dann eine Hg-Lampe und ein Elektroskop mit sehr kleiner Kapazität. Variiert wurde das Material der bestrahlten Platte, ferner Material und Dicke der zwischengeschobenen Schirme, und das Ladungsvorzeichen des Elektroskops, beobachtet die Geschwindigkeit seiner Entladung. Die Ergebnisse sind im einzelnen im Ref. nicht wiederzugeben. Alle entladende Strahlen werden im Magnetfelde abgelenkt. Es zeigte sich ferner, daß die Intensität von der Elektroaffinität der bestrahlten Elemente abhängt, was schon ELSTER u. GEIDEL für die Alkalimetalle gefunden hatten. (Ann. der Physik [3] 43. 225.) THOMSON hat gefunden (Philos. Mag. [6] 10. 584; C. 1905 II. 1775), daß Na-Metall auch im Dunkeln eine, wenn auch geringe Entladung herbeiführt. Es ist jedoch wenig Aussicht vorhanden, diese Effekte bei den wenigen elektropositiven Elementen nachzuweisen. Doch scheint es wahrscheinlich, daß auch diese Elektronen aussenden, nur daß dieser Vorgang, also der Atomzerfall, durch die Einw. des ultravioletten Lichtes nur beschleunigt wird. (Vgl. STRUTT, Philos. Mag. [6] 5. 680; C. 1903 II. 4.) Fast stets geht die Entladung rascher, wenn das Elektroskop negativ geladen ist. Nur Schwefel u. Selen scheinen die natürliche Ladungsabnahme des positiv geladenen Elektroskops zu verzögern.

Ebenso wie die reinen Elemente wurde eine Reihe von Verbb. untersucht, u. zwar von Sulfiden und Jodiden. Die Reihenfolge der Strahlungsintensitäten der Sulfide ist mit einigen Ausnahmen entgegengesetzt derjenigen der Metalle. Bei den Jodiden wächst die Entladung mit dem Prozentgehalt an Jod. Auch die Verbb. senden daher Elektronen aus.

Es ist bekannt, daß gewisse galvanische Zellen nur dann Strom geben, wenn eine Elektrode mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Entsprechende Verss. wurden in einem Gefäß aus Uviolglas mit Elektroden aus Au, Cd u. Cu ausgeführt; die zwischen der dunklen und der beleuchteten Elektrode auftretende EMK. betrug

etwa 10 Millivolt. Nach einiger Zeit bedeckte sich die belichtete Elektrode mit einem Nd.

Durch die wiederholte Bestrahlung mit ultravioletem Licht nimmt die entladende Wrkg. einer Metallplatte ab. Trägt man die Expositionszeit als Abszisse, die Entladungsgeschwindigkeit als Ordinate auf, so erhält man Kurven mit einer Anzahl von Knickpunkten, die für die verschiedenen Metalle nach anderen Zeiten auftreten. Durch eine Reinigung der Oberfläche wird der aktive Zustand wieder hergestellt. Die Knickpunkte lassen sich nach der Elektronentheorie gerade so erklären, wie z. B. die der Dampfdruckkurve der Hydrate mit verschiedenem Kristallwassergehalt. Wahrscheinlich geht die Absplitterung der Elektronen ebenso stufenweise vor sich, wie die des Kristallwassers bei Salzen, die mehrere Hydrate bilden. (Philos. Mag. [6] 12. 397—418. Okt. [Juli.] Chem. Lab. University College, London.)

SACKUR.

## Anorganische Chemie.

Charles Hutchens Burgess und David Leonard Chapman, *Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff*. (J. Chem. Soc. London 89. 1399—1434. September. Manchester. Victoria Univ. — C. 1906. I. 813.) POSNER.

Otto Holmberg, *Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden*. I. Die wichtigsten älteren Arbeiten über „Di“, Nd, Pr werden ausführlich rekapituliert. Während man reine Pr-Verbb. — allerdings mit großen Schwierigkeiten — dargestellt hat, ist ein ganz reines Nd-Präparat noch nicht hergestellt worden, wie ein Vergleich der von verschiedenen Forschern beobachteten Absorptionstreifen zeigt. Vf. gibt eine vollständige Zusammenstellung aller bis dahin aufgestellten Tabellen. Die bis 1905 gefundenen Atomgewichtswerte liegen zwischen 143,0 (BOUDOUARD 1898) und 144,54 (AUER VON WELSBACH 1903). Jedenfalls kann man mit den bisher bekannten Methoden kein reines Neodymoxyd darstellen. Vf. versucht die Trennung und Abscheidung in Gestalt von noch nicht benutzten organischen Salzen, namentlich sulfosauren Salze. Er untersucht Salze von Th, Ce, La, „Di“, Y, Pr, Nd, Sm, Gd.

1. *Tartrate*:  $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ , anfangs amorph, später kristallinisch.  $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ , wird schnell kristallinisch.  $Y_2(C_4H_4O_6)_3 + 5H_2O$ , wird langsamer kristallinisch. Alle 3 l. in SS., unl. in W., etwas l. in Legg. von Ammoniumtartrat oder Weinsäure. — 2. *Malonate*:  $Ce_2(C_3H_2O_4)_3 + 6H_2O$ ;  $La_2(C_3H_2O_4)_3 + 5H_2O$ ;  $Y_2(C_3H_2O_4)_3 + 8H_2O$ . Alle 3 anfangs amorph, später kristallinisch; unl. in W., etwas l. in Legg. von Malonsäure oder Ammoniummalonat. — 3. *Citrate*:  $2(CeC_6H_5O_7) + H_2O$ ;  $2(LaC_6H_5O_7) + 7H_2O$ ;  $2(YC_6H_5O_7) + 5H_2O$ . Anfangs amorph, später kristallinisch; unl. in W., wenig l. in Citronensäure. — 4. *Benzolsulfonate*:  $La(C_6H_5SO_3)_3 + 9H_2O$ , ll. in W.;  $Pr(C_6H_5SO_3)_3 + 9H_2O$ , ll. in W.;  $Di(C_6H_5SO_3)_3 + 9H_2O$ , ll. in W.;  $Y(C_6H_5SO_3)_3 + 9H_2O$ , ll. in W. Alle sofort kristallinisch. Bei 15° lösen sich alle 4 zu 53—63 Tln. anhydriischen Salzes in 100 Tln. W. — 5. *m-Nitrobenzolsulfonate*:  $Tb[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ ;  $Ce[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 6H_2O$ ;  $La[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 6H_2O$ ;  $Pr[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 6H_2O$ ;  $Nd[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 6H_2O$ ;  $Di[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 6H_2O$ ;  $Y[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ ;  $Sm[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ ;  $Gd[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3 + 7H_2O$ . Alle sofort kristallinisch. Die Löslichkeit steigt durchweg mit steigender Temperatur. 100 Tle. W. lösen bei 15° folgende Mengen anhydriischen Salzes: Th 61,0; Ce 25,5; La 16,0; Pr 33,9; Nd 46,1; Di 47,8; Y 48,3; Sm 50,9; Gd 43,8. — 6. *m-Chlorbenzolsulfonate*:  $La(C_6H_4ClSO_3)_3 + 9H_2O$ ;  $Pr(C_6H_4ClSO_3)_3 + 9H_2O$ ;  $Di(C_6H_4ClSO_3)_3 + 9H_2O$ .

Kristallisieren sofort in Nadeln. 100 Tle. W. von 15° lösen von allen dreien ca. 13 Tle. anhydriertes Salz. — 7. *m*-Brombenzolsulfonate:  $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Löslichkeit etwa wie die der vorhergehenden Salze. — 8. *Chlornitrobenzolsulfonate* ( $\text{SO}_3\text{H} : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 3 : 6$ ):  $\text{La}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. 100 Tle. W. von 15° lösen ca. 25 Tle. der anhydrierten Salze. — 9.  *$\alpha$ -Naphthalinsulfonate*:  $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Haarfeine Nadeln. 100 Tle. W. von 15° lösen 5–6 Tle. der anhydrierten Salze. — 10. *1,5-Nitronaphthalinsulfonate*:  $\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Nadeln. 100 Tle. W. von 15° lösen 0,5 Tle. der anhydrierten Salze. — 11. *1,6-Nitronaphthalinsulfonate*:  $\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Die Löslichkeiten steigen mit steigender Temperatur. 100 Tle. W. von 15° lösen 0,2 Tle. der anhydrierten Salze. — 12. *1,7-Nitronaphthalinsulfonate*:  $\text{La}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pr}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Di}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Haarfeine Nadeln. 100 Tle. W. von 15° lösen ca. 1,2 Tle. der anhydrierten Salze.

Die Salze der Carbonsäuren sind also fast unl. in W. Die größten Löslichkeitsunterschiede zeigen sich bei den Salzen der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, die sich auch aus anderen Gründen (geringer Isomorphismus) am meisten zu Trennungsv. empfehlen. Zum Vergleich bestimmt der Vf. die Löslichkeit einiger Doppelammoniumsalze und findet, daß sich die Löslichkeiten von Di- und La-Doppelnitraten wie 1,6 : 1, die der *m*-Nitrobenzolsulfonate aber wie 3 : 1 verhalten. Er arbeitet mit Didymmaterial, das etwas Pr und Sm enthält (At.-Gew. 142,4). 200 g Oxyd werden in der S. gel. und durch Fraktionieren in 12 Portionen geteilt; in den Mutterlaugen reichert sich Sm, Gd und Y an. Die 12 Fraktionen werden weiter fraktioniert; im ganzen erhält Vf. 52 Fraktionen. Die At.-Gew. werden nach der Oxyd-Sulfatmethode bestimmt. Die Verschiedenheiten der Atomgewichtswerte zeigen, wie gut die Methode arbeitet. Die Nd-reichsten Fraktionen werden weiter behandelt; die mittelsten werden ihrerseits weiter fraktioniert. Die 7. bis 13. zeigen ein konstantes At.-Gew. von 144,0–144,1. Die Absorptionsbanden der  $\text{NeCl}_3$ -Lsg. werden in 8 Verdünnungen gemessen (von 2-n. bis  $\frac{1}{84}$ -n.) (FORSLING). Die Absorptionsmaxima zwischen 689,5 u. 342  $\mu\mu$  werden tabellarisch zusammengestellt. Die stärksten Absorptionsbanden von Sm, La, Y u. Pr fehlen vollständig. Die ersten u. letzten Fraktionen der letzten Reihe enthalten ein wenig Sm oder Pr. Die Absorptionsbanden aus früheren Unterss. werden mit den von HOLMBERG-FORSLING gefundenen zusammengestellt und den verschiedenen Elementen zugewiesen. Die lange Tabelle wird ausführlich diskutiert.

Die Atomgewichtswerte aus 4 Serien (6 Verss.) liegen zwischen 144,01 und 144,13 (0,5–1,0 g Oxyd), Mittel 144,08.

II. Vf. bearbeitet ein Sm-Gd-Material (At.-Gew. 144) nach der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure- und der Pikrinsäuremethode. Am leichtesten scheidet sich Gd ab, dann Sm und Y, Ce konzentriert sich in den Mutterlaugen. Durch fortgesetzte Fraktionierung liegen die Atomgewichtswerte schließlichsch zwischen 142  $\rightarrow$  118  $\leftarrow$  156. Schließlichsch erhält Vf. durch fortgesetztes Fraktionieren fast reines Samariumoxyd mit dem At.-Gew. 150, wobei zuletzt die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Methode zugezogen wird. Aus anderen Fraktionen werden reine Gd-Verbb. dargestellt; doch läßt sich Gd von Tb nach der *m*-Nitrobenzolsulfonsäuremethode schlecht trennen. Dazu ist *Pikrinsäure* geeigneter oder partielle Ammoniakfällung; At.-Gew. 156. Sm und Gd läßt sich gut mit Wismutmagnesiumnitrat nach URBAIN-LACOMBE trennen. Durch Kombination der verschiedenen Methoden lassen sich also Ce (Methode des Vfs.), Sm-Y ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), Gd-Sm (URBAIN-LACOMBE) und Gd-Tb (Pikrat) bequem trennen.

III. Vf. untersucht ein Tb-Material, das außerdem Y, Gd, Sm, Nd enthält. Zuerst wird mit m-Nitrobenzolsulfosäure getrennt (Entfernung von Nd und Y), dann mit Pikrinsäure. Doch reicht das Material nicht zur vollständigen Isolierung des Tb. (Sep. 114 SS. Okt. Upsala. Chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Lottermoser, *Über die Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen.* (Cf. J. f. pr. Chem. [2] 72. 39; 73. 374; C. 1905. II. 450; 1906. I. 1367.) Den früheren Ref. ist folgendes nachzutragen: Alle amorphen *Silbersalze* lassen sich durch Ionenrkk. als fl. Hydrosole gewinnen, falls eine obere Konzentrationsgrenze nicht überschritten wird. Hierzu ist es jedoch erforderlich, daß eines der reagierenden Ionen im Überschusse vorhanden ist. Sind diese völlig zu dem praktisch undissociierten Satze zusammengetreten, so ist auch die Fällung des Gels eingetreten. Hieraus folgt, daß die Existenz des Hydrosols bei den betr. Ionenrkk. von der Anwesenheit einer ganz bestimmten Menge von Anionen oder Ag-Ionen abhängt; andererseits kann in dem Gel kein Überschuss irgend eines Ions nachgewiesen werden. Diejenigen Hydrosole, die ihre Existenz dem Ag-Ion verdanken, also positiv geladen sind, sind sehr empfindlich gegen negative OH<sup>-</sup>-Ionen, d. h. werden leicht durch diese gelatiniert; auch die gelbildende Kraft 2- und mehrwertiger Anionen ist stark; merkwürdigerweise sind die durch Anionen erhaltenen Hydrosole gegen H<sup>+</sup>-Ionen fast gar nicht empfindlich. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1905. II. Teil. 1. Hälfte. 87—89. Dresden.) SACKUR.

E. Heyn und O. Bauer, *Kupfer und Phosphor.* Bei Fortsetzung der Unterss. über den O-Gehalt in Cu und Cu-Sn-Legierungen und die Mittel zu seiner Beseitigung haben die Vff. das Verhalten des P, des wichtigsten Desoxydationsmittels, in seiner Legierung mit Cu studiert (vgl. Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West 18. 315; C. 1901. I. 1354 und Mitteilungen a. d. k. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West 22. 137; C. 1905. I. 76). Zunächst wurden die Erstarrungskurven aufgenommen und das Kleingefüge zur Klarstellung der Verhältnisse herangezogen. Die Legierungen haben eine deutlich ausgeprägte eutektische Linie bei 707° und einen eutektischen Punkt bei 8,25% P. Die eutektische Gerade liefs sich bei den Abkühlungsverss. nur bis ca. 2,76% P verfolgen, an Schließen jedoch noch bis fast 0,5%, sicher 0,75% feststellen. Die Grenze liegt bei 0,175% P. Die Mischkristalle mit diesem Gehalte werden mit  $\epsilon$  bezeichnet. Bei 14% P endet die Gerade andererseits. Die Legierungen werden von da ab homogen, das Ende dürfte daher der Verb. Cu<sub>3</sub>P entsprechen mit einem P-Gehalt von 14,1%. Um Sicherheit darüber zu erlangen, daß tatsächlich die Verb. besteht, wurden Messungen von Spannungsunterschieden und DD. der einzelnen Glieder der Legierungsreihe durchgeführt. Aus den Spannungsmessungen ist zu schliessen, daß die erstarrten Legierungen von 0—14,1% P Gemenge von Cu u. Phosphid Cu<sub>3</sub>P u. daß die höher phosphorhaltigen Legierungen homogene Mischkristalle aus Cu<sub>3</sub>P und einer zweiten Verb. Cu<sub>3</sub>P<sub>2</sub> sind. Bei Bestst. der DD. u. spez. Volumina zeigte sich bei 14,1% P gleichfalls eine sprunghafte Änderung. Die Kurvenzweige weichen merkwürdigerweise von geraden Linien ab.

P steigert die Härte des Cu erheblich; Cu<sub>3</sub>P hat die Ritzhärte eines gehärteten und angelassenen Werkzeugstahls. Durch 8,25% wird Cu bezüglich der Härte zwischen weiches Flußeisen und geglühten Werkzeugstahl gestellt. Interessant ist, daß Sn und P, die beide so stark härtend wirken, Verbb. von gleichem At.-Verhältnis mit Cu bilden.

Durch Schmelzen kann man nur das eine Endglied der Reihe Mischkristalle  $\gamma$ , die Verb. Cu<sub>3</sub>P gewinnen, nicht jedoch das andere Endglied. Die Reihe bricht bei 15% ab. Bei niedrigeren Wärmegraden sind dagegen erheblich phosphorsäurereichere

Legierungen herstellbar. Wurden z. B. Cu-Feilspäne, mit rotem P gemengt, im bedeckten Tontiegel in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf 300—400° erhitzt, so blieb eine poröse M. mit über 30% P zurück, die bei weiterem Erhitzen allmählich P verlor. Die Messungen zeigen, daß mit steigender Hitze der P-Gehalt dem Grenzwert 14,1%  $\text{Cu}_3\text{P}$  zustrebt.

Nach diesen Verss. kann man Legierungen mit höherem P-Gehalt dadurch herstellen, daß man Späne, mit rotem P gemengt, unter einer Schicht Holzkohle in Tiegel bringt und diese alle mit Tonröhren untereinander verbindet, gegen die Atmosphäre aber durch Deckel abschließt. Dann erhitzt man Tiegel 1 bis höchstens 700° (300—400°). Wenn 1 keinen P mehr abgibt, wird er entfernt u. 2 an seine Stelle gerückt, während hinten ein neuer Tiegel in gleicher Weise angeschlossen wird. Die Vf. besprechen noch das Erstarrungsbild zwischen 14—15% P. Diese Diskussion läßt sich hier jedoch nicht wiedergeben. Das Resultat ist etwa folgendes. Jedem Wärmegrad entspricht ein bestimmter P-Gehalt, der unter Abgabe von P als Grenzzustand erreicht wird. Bei 1100° ist der Grenzgehalt 14,1%. Bei rascher Erhitzung phosphorreicher Legierungen genügt die Zeit nicht, den Grenzzustand herbeizuführen. Daher kann man durch Schmelzen auch Legierungen mit ca. 15% gewinnen. Legierungen mit über 14,1% P bilden Mischkristalle der Verb.  $\text{Cu}_3\text{P}$  u. einer zweiten Verb.  $\text{Cu}_5\text{P}_2$ . Diese Mischkristalle  $\gamma$  haben bei P-Gehalten über 14,3% gleichen Erstarrungspunkt (ca. 1022°). Dieser Wärmegrad entspricht dem Kp. von mit  $\gamma$  gesättigten Schmelzen. (Mitteilungen a. d. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde-West 24. 93—109. 11/7. Groß-Lichterfelde.) MEUSSER.

**Heinrich Biltz und Richard Gärtner, Gewinnung von geschmolzenem Molybdän.** Die aluminothermische Darst. von *Molybdänmetall* nach STAVENHAGEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3065; C. 1900. I. 101) sowie ROSENHEIM u. BRAUN (Z. f. anorg. Ch. 46. 312; C. 1905. II. 1078) wird sehr vereinfacht u. die Ausbeute verbessert, wenn man statt des flüchtigen Molybdäntrioxyds das nicht flüchtige *Molybdändioxyd* verwendet. Letzteres erhält man durch Reduktion des Trioxyds im H-Strom bei Rotglut, u. dieses durch schwaches Glühen von Ammoniummolybdat. Das nach den üblichen aluminothermischen Vorschriften in einer Ausbeute bis zu 93% erhaltene geschmolzene Metall bestand aus 98,3—98,6%  $\text{Mo}_2$ , 0,8—0,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 0,8—0,7%  $\text{SiO}_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3370—71. 20/10. [8/10.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) HAHN.

**H. E. Boeke, Über eine abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemperatur bei Mischkristallen.** Eine sehr geringe Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erniedrigt die Umwandlungstemperatur von  $\gamma$ - in  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (431°) erheblich; z. B. 0,1 Mol-Proz. um 60°, 0,4 um 134°, 1 Mol-Proz. um 183°. Dabei ist die Umwandlungswärme nicht unerheblich. Vf. bestimmt sie genauer nach TAMMANN aus der Abkühlungskurve des Salzes und derjenigen einer Vergleichssubstanz ( $\text{PbCl}_2$ ). Die molekulare Umwandlungswärme des  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ist (auf ca. 20% genau) 3330 Kal. Das würde eine molekulare Depression der Umwandlungstemperatur von 2,98° ergeben, während ca. 600° gefunden wird (aus den geringsten Zusätzen!). Löst sich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auch im Umwandlungsprodukt, dem  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  auf, so würde der theoretische Wert noch kleiner werden! Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert läßt sich durch keine Hypothese erklären. Beim  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ist die beobachtete Erniedrigung durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz etwa doppelt so groß als die berechnete, während ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ebenfalls eine anormale Erniedrigung verursacht. (Z. f. physik. Ch. 56. 686—88. 28/9. [Juni.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**A. Sucheni**, *Über Amalgampotentiale*. Gegenstand der Unters. sind die elektromotorischen Kräfte der *Thalliumamalgame*, in Anschluß an die Arbeiten von HABER und SACK und REUTER über die Na- und K-Amalgame. (Z. f. Elektroch. 8. 245. 801; C. 1902. I. 1388. II. 1280.) Die Potentialmessung erfolgte nach dem üblichen Kompensationsverf. gegen die Dezinormalelektrode bei 37°. Zur Analyse des Amalgams wurde eine verd. Lsg. von Thallo-sulfat mit  $\text{KMnO}_4$  unter Zufügung von HCl titriert; die Ggw. von Thallochlorür ist zur Erkennung des Endpunktes unentbehrlich. Trägt man die Gewichtsprocente Tl als Abszissen und die Potentialwerte als Ordinate auf, so erhält man folgende Kurve (Fig. 66):

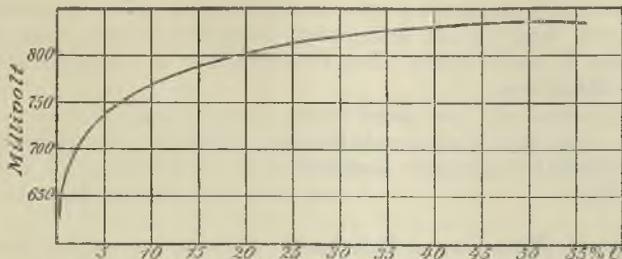


Fig. 66.

Bis zu 43 Atom-% Tl steigt die Kurve kontinuierlich; mithin sind die Legierungen in diesem Gebiete einphasige Gebilde.

Ist  $\text{TlHg}_2$  die einzige Verb. zwischen Tl und Hg, wie es aus älteren Schmelzpunktsbest. hervorgeht, so müssen  $\text{TlHg}_2$  und Hg bei 37° in allen Verhältnissen mischbar sein. Von dem Punkte, von dem an die Kurve horizontal verläuft, bleibt das Potential bis zu reinem Tl konstant, daraus folgt, daß in allen diesen Legierungen Tl als selbständige Phase gegenwärtig ist und die Verb.  $\text{TlHg}_2$  nicht merklich löst. Auch bei 0° wurde kein Sprung in der Potentialkurve beobachtet. Da die Kurve von 33—50 Atom-% Tl horizontal verläuft, so erstarren  $\text{TlHg}_2$  und Tl, ohne feste Lsgg. oder Mischkristalle zu bilden. Andererseits müssen Hg und  $\text{TlHg}_2$  in festem Zustande mischbar sein. Bei einem Gehalt von weniger als 25% Tl sind diese Mischungen auch bei 0° flüssig. Ähnlich vollständige Mischbarkeit zeigte die Potentialkurve bei — 80° — gemessen in mit Thallochlorür gesättigtem Methylalkoh. = an; ferner die Potentialkurve von Zn-Bi- und Zn-Sn-Legierungen, die nach HERSCHKOWITSCH (Z. f. physik. Ch. 27. 123; C. 98. II. 849.) Mischkristalle bilden. Diese Messungen sind mit den Resultaten von KURNAKOW und PUSCHIN (Z. f. anorg. Ch. 30. 86; C. 1902. I. 562.) nur schwer vereinbar. (Z. f. Elektroch. 12. 726—32. 28/9. [4/9.] Karlsruhe. Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

## Organische Chemie.

**O. Lehmann**, *Stoffe mit drei flüssigen Zuständen, einem isotrop- und zwei kristallinisch-flüssigen*. (Cf. S. 858.) Das *Cholesterylcaprinat*, das nach JAEGER zwischen 82,2 und 90,6° fließend-kristallinisch ist, tritt in zwei fließend-kristallin. Modifikationen auf, deren Umwandlung (ca. 70°) reversibel u. beliebig reproduzierbar ist. In einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Anilin u. Amylalkohol als Lösungsmittel kann Vf. Kristallindividuen beider Modifikationen erhalten. Modifikation I ähnelt dem Cholesterylbenzoat, II dem p-Azoxybenzoesäureäthylester. Die Wachs-

tums- u. Umwandlungserscheinungen in verschiedenen Lösungsmitteln werden eingehend beschrieben und abgebildet. Modifikation II ist stärker doppeltbrechend als I, aber auch relativ schwach; sie läßt sich leicht pseudoisotrop machen. Anilin macht die Modifikation I, Amylalkohol II stabiler. Beim *Capronat* tritt die Umwandlung noch in der Lsg. auf. Wie der F., kann auch der Umwandlungspunkt zweier Körper erniedrigt werden, wenn sie einfach miteinander in Kontakt gebracht werden. Beim *Capronat* und *Formiat* ist die fließend-kristallinische Modifikation der entsprechenden Modifikation I des *Caprinats* isomorph. Beim *Caprylat* existieren ebenfalls zwei fließend-kristallinische Modifikationen, aber von kurzer Lebensdauer. *Isobutyryrat* in reinem Zustand ist nicht fließend-kristallinisch, bei Zusatz von wenig p-Azoxyphenetol treten zwei fließend-kristallinische Modifikationen auf, die den oben besprochenen analog sind. Beim *Valerat* erlaubt derselbe Zusatz, die Modifikation II nachzuweisen. Das *Formiat* bildet im festen Zustand drei verschiedene Modifikationen.

*Phytosterylovalerat* wird nur durch starke Überkühlung der Schmelze fließend-kristallinisch, ohne daß Farbenercheinungen auftreten. Dem *Phytosterylformiat* scheint die fließend-kristallinische Modifikation II zuzukommen. (Z. f. physik. Ch. 56. 750—65. 29/9.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Tröger, G. Warnecke u. F. Schaub, *Über die vermutliche Konstitutionsformel der bei der Einwirkung von SO<sub>2</sub> auf Diazo-m-toluol entstehenden Sulfosäure, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>*. (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] 72. 511; C. 1906. I. 343 u. S. 1314) Trägt man die rote Sulfosäure C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>3</sub> in eine ammoniakalische Silberlsg. ein, so tritt bereits in der Kälte, sicher aber beim gelinden Erwärmen Abscheidung eines Silberspiegels u. B. eines mit dem l. c. beschriebenen identischen Silbersalzes von der Zus. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NSO<sub>3</sub>Ag, hellgelbe Kristalle aus verd. A., ein. Ersetzt man die Silberlsg. durch eine ammoniakalische Kupfersulfatlsg., so scheidet sich beim gelinden Erwärmen das Ammoniumsals C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> in dunkelgelben Kriställchen ab. Oxydiert man das K-Salz der roten Sulfosäure mit HgO, so resultiert das orangerote K-Salz C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NSO<sub>3</sub>K; aus diesem fallen Mineralsäuren keine gefärbte Sulfosäure aus, dagegen entzieht A. der angesäuerten Lsg. eine ölige, allmählich fest werdende, aber nicht rein zu erhaltende Sulfosäure. Durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liefs die S. sich in das Na-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NSO<sub>3</sub>Na, orange-gelbe Blättchen, verwandeln.

Übergießt man die reine, fein pulverisierte, rote Sulfosäure mit etwas A., fügt etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu u. erwärmt nach Zusatz von Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so tritt Violettfärbung der Fl. ein, die Sulfosäure verschwindet, und an ihrer Stelle scheiden sich violettblaue Kriställchen oder grünblaue bis schwärzliche, metallisch glänzende Blättchen ab. Arbeitet man mit Eg. als Vehikel, so erscheint das Reaktionsprod. metallisch u. grünschwarz gefärbt, während es bei Verwendung von A. + Eg. violett gefärbt ist. Ein solches in Eg.-Suspension erhaltenes Prod. erwies sich als die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verb. eines Hydrazons von der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH : N·NH·C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, grünschwarze, metallisch glänzende Blättchen, die beim Umsetzen mit was. NH<sub>3</sub> in orangerote Kristalle des freien *Hydrazons*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH : N·NH·C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N : NC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, F. 159—160°, übergingen. Die Kondensation zwischen Benzaldehyd u. der roten Sulfosäure erfolgt jedoch nicht immer in der Weise, daß 1 Mol. des Hydrazins C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N : N·C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NH·NH<sub>2</sub> sich mit 1 Mol. Benzaldehyd zum Benzylidenhydrazon umsetzt, sondern es kann auch eine Kondensation eintreten, bei der 1 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. Hydrazin zur Umsetzung gelangen. Die Bedingungen für den verschiedenen Verlauf der Rk. konnten noch nicht ermittelt werden. Äußerlich unterscheidet sich ein Kondensationsprod. von der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaum von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verb. des Hydrazons.

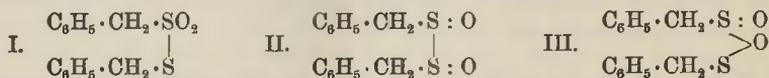
Aus m-Nitrobenzaldehyd u. der roten Sulfosäure entsteht in Ggw. von A. und etwas  $H_2SO_4$  eine dunkle  $H_2SO_4$ -Verb., welche bei der Umsetzung mit wss.  $NH_3$  das *Hydrazon*  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_7H_5N : NC_7H_7$ , dunkelbraunrote Kristalle aus Bzl., F. 177°, liefert. — p-Nitrobenzaldehyd bildete mit der Sulfosäure in Ggw. von A. u. Eg. eine blaugrüne, feinkristallinische  $H_2SO_4$ -Verb., deren Umsetzung mit  $NH_3$  zu dem *Hydrazon*,  $C_{21}H_{19}O_2N_6$ , tief rotbraune Blättchen aus Bzl., F. 160—161°, führte. — Im Gegensatz zu dem l. c. angegebenen Reaktionsverlauf entstand bei einer Wiederholung des Vers. aus Salicylaldehyd u. der Sulfosäure in Ggw. von A. u. etwas konz.  $H_2SO_4$  die grünschimmernde, kristallinische  $H_2SO_4$ -Verb. eines *Hydrazons*,  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_7H_5N : HC_7H_7 \cdot H_2SO_4$ . — Zimtaldehyd reagierte mit der Sulfosäure in Ggw. von Eg. unter B. kleiner, blaugrüner Kristalle der  $H_2SO_4$ -Verb. eines *Kondensationsprod.* aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Hydrazin,  $C_6H_5CH : CH \cdot CH(C_{14}H_{15}N_4) \cdot H_2SO_4$ . Bei der Umsetzung mit  $NH_3$  entstand ein gelbrotes, feinkristallinisches Pulver von der Zus.  $C_{37}H_{33}N_8$  und dem F. 124°. — Bei der Einw. von m-Brombenzaldehyd auf die Sulfosäure in Ggw. von A. + Eg. schied sich ein grünschimmerndes, kristallinisches Prod. von kantharidengrüner Farbe ab, in dem weder die  $H_2SO_4$ -Verb. des *Hydrazons*,  $BrC_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_7H_5N : NC_7H_7$ , noch diejenige des *Kondensationsprod.*  $BrC_6H_4 \cdot CH(C_{14}H_{15}N_4)$  vorlag. Der durch Umsetzung mit k. wss.  $NH_3$  aus dieser  $H_2SO_4$ -Verb. resultierende Körper, orangefarbene Blättchen aus A., F. 137°, besitzt möglicherweise die Zus.  $BrC_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_7H_5N : NC_7H_7 + \frac{1}{2} C_6H_5OH$ . — Die Sulfosäure  $C_{14}H_{16}N_4SO_3$  besitzt demnach den Charakter einer Hydrazinverb. u. vermutlich die Konstitution  $C_7H_7N : N \cdot C_7H_5NH \cdot NH \cdot SO_3H$ . (Arch. der Pharm. 244. 312—25. 11/8. u. 22/9. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

**J. Tröger, H. Berlin u. M. Franke, Über die vermutliche Konstitutionsformel der bei der Einwirkung von  $SO_2$  auf Diazobenzolsalz entstehenden Sulfosäure  $C_{12}H_{12}N_4SO_3$ .** (Vgl. S. 1314 und vorsteh. Ref.) Trägt man die blutrote Sulfosäure  $C_{12}H_{12}N_4SO_3$  in ammoniakalische Silberlsg. ein, so erfolgt bereits in der Kälte, sicher aber beim gelinden Erwärmen Spiegelbildung u. Ausscheidung eines Silberosalzes von der Zus.  $C_{12}H_9O_3N_4Ag$ , bräunlich gelbe Kristalle aus verd. A. Dieses Ag-Salz ist identisch mit demjenigen, welches man durch Oxydation des K-Salzes  $C_{12}H_{11}O_3N_4K$  mit  $HgO$  und Umsetzen des resultierenden K-Salzes  $C_{12}H_9O_3N_4K$  mit wss.  $AgNO_3$ -Lsg. erhält. Mit ammoniakalischer Kupfersulfatlsg. reagiert die Sulfosäure unter B. des Ammoniumsalzes,  $C_{12}H_9O_3N_4 \cdot NH_4$ , ledergelbe Nadeln aus h. W. — Lässt man auf die in Eg. suspendierte rote Sulfosäure einen aromatischen Aldehyd einwirken, so bilden sich die  $H_2SO_4$ -Verbb. der entsprechenden Hydrazone, stahlblaue, violette oder kantharidengrüne, kristallinische Prodd., aus denen durch Umsetzung mit wss.  $NH_3$  die freien Hydrazone erhalten werden. Die Analyse dieser  $H_2SO_4$ -Verbb. lieferte häufig schwankende Werte.

*Hydrazon aus Benzaldehyd*,  $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5N : NC_6H_4NH \cdot N : CHC_6H_5$ , rotgelbe Blättchen aus Bzl., F. 168,5—169°.  $C_{16}H_{16}N_4 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue Nadelchen. — *Hydrazon aus m-Nitrobenzaldehyd*,  $C_{19}H_{15}O_2N_6 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4N : NC_6H_5$ , tiefrote Nadeln aus Bzl., F. 198—199°.  $C_{19}H_{15}O_2N_6 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue Nadeln. — *Hydrazon aus p-Nitrobenzaldehyd*,  $C_{19}H_{15}O_2N_6$ , tiefrote Nadeln aus Bzl., F. 173°. — *Hydrazon aus Salicylaldehyd*,  $C_{19}H_{10}ON_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4N : NC_6H_5$ , goldgelbe Blättchen aus Bzl., F. 205—206°. Die  $H_2SO_4$ -Verb. bildet kantharidengrüne Kriställchen. — *Hydrazon aus Anisaldehyd*,  $C_{20}H_{16}ON_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4N : NC_6H_5$ , gelbe Kristalle aus wss. A., F. 132°.  $C_{20}H_{16}ON_4 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue Nadelchen, die die  $H_2SO_4$  bereits an sd. W. leicht abgeben. — *Hydrazon aus Zimtaldehyd*,  $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NHC_6H_4N : NC_6H_5$ , rotgelbe Blättchen oder Nadeln aus A., F. 167°.  $C_{21}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ , kanthariden-

grüne Kriställchen. — Kondensationen sind ferner ausgeführt worden mit m-Brombenzaldehyd, Cuminol u. Piperonal. Auch Ketone der aromatischen Reihe reagieren mit der Sulfosäure in analoger Weise. Wie die  $H_2SO_4$  bilden auch die anderen Mineralsäuren, wie HCl und  $HNO_3$  mit den Hydrazonen dunkelgefärbte Additionsprodd. — Die Sulfosäure  $C_{12}H_{12}N_4SO_3$  dürfte die Konstitution  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$  besitzen. (Arch. der Pharm. 244. 326—35. 22/9. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Emil Fromm u. José de Seizas Palma, *Über Benzylsulfinsäure und Benzyl-disulfoxyd*. Die Vf. studierten die von OTTO u. LÜDEERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1277) festgestellte Zersetzlichkeit der Benzylsulfinsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ , vor allem die B. von Benzylsulfon bei der Einw. von Benzylchlorid. Sie stellten fest, daß sich Benzylsulfon schon bei der Darst. der Benzylsulfinsäure bildet, also stets Verunreinigung der S., auch bei reinem Benzylsulfochlorid als Ausgangsmaterial, ist; sie charakterisierten die S. durch ihre Salze, die tatsächlich leicht zersetzlich und oxydierbar (durch den Luftsauerstoff, besonders in feuchtem Zustande) zu Benzylsulfosäure sind, weiter durch Übergang (mittels Alkylhalogeniden) in Benzylalkylsulfone, und stellten endlich fest, daß die Benzylsulfinsäure in wss. Lsg. zu einer unl. Substanz, dem *Benzyl-disulfoxyd*, zerfällt, für welches die Vf. von den 3 Formeln (I.—III.) nach seinen Spalttrkk. und nach der Analogie mit der Formel der hydroschwefigen S. diejenige (III.) eines Anhydrids der Benzylsulfosäure mit dem hypothetischen Benzylsulhydroxyd,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SOH$ , bevorzugen.



Experimenteller Teil. *Benzylsulfosäure*,  $C_7H_8O_3S = C_6H_5CH_2 \cdot SO_3H$ . Das Na-Salz entsteht aus Benzylchlorid und einer konz. Lsg. von Natriumsulfit; mit verd. wss. Alkalisulfatlsg. wird *Benzylchlorid* nur zu Benzylalkohol u. Dibenzyläther verseift; zur (fast quantitativen) Darst. des Na-Salzes erhitzt man 250 g kristallisiertes, fein gepulvertes Natriumsulfit, 125 g Benzylchlorid und 200 ccm 10% iger NaOH  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zum Sd. — Na-Salz,  $C_7H_7O_3SNa + H_2O$ , entsteht auch aus benzylsulfinsaurem Na an der Luft; Schuppen (aus A.), swl. in W., die wasserhaltigen Kristalle verwittern leicht; zers. sich beim Aufbewahren in Benzaldehyd, bei der trockenen Dest. in Benzaldehyd,  $SO_2$ , Benzoesäure, Stilben, S u. etwas Thionessal; es kann wegen seiner geringen Löslichkeit zum Nachweis der Benzylsulfosäure dienen. — *Benzylsulfosäure, Amid*,  $C_7H_7SO_2NH_2$ ; aus dem Chlorid u. Ammoniumcarbonat; Kristalle (aus Ä.), F. 105°. — *Anitid*,  $C_{13}H_{13}O_2SN$ ; weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 103,5°. — *p-Toluidid*,  $C_{14}H_{15}O_2SN$ ; weiße Prismen (aus verd. A.), F. 113°. — *o-Phenetidid*,  $C_{15}H_{17}O_2SN$ ; weiße Prismen (aus verd. A.), F. 85°.

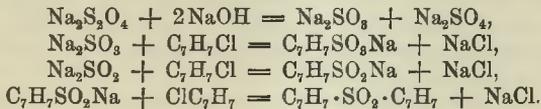
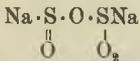
*Benzylsulfinsäure*,  $C_7H_8O_3S$ ; man stellt das Na-Salz her durch Reduktion von 25 g Benzylsulfochlorid bei Ggw. von 500 g A. durch 12 g Zinkstaub bei möglichst niedriger Temperatur und Zusatz von Soda, führt das Na-Salz in das Pb-Salz über, zers. letzteres mittels  $H_2S$  und dunstet im Vakuum über  $H_2S$  ein. Lange Nadeln, l. in W.; die wss. Lsg. entfärbt Jodlsg. u. zers. sich beim Eindampfen im Vakuum teilweise in Benzyl-disulfoxyd, Benzaldehyd und  $SO_2$ . —  $C_7H_7O_2SNa$ ; ll. in k. W., entfärbt Jodlsg., aber nicht Indigo. — Pb-Salz, charakteristisch für die S.; rosettenartig angeordnete Nadeln (aus Essigsäure + A.), entfärbt Jod; gibt mit Jodalkylen die entsprechenden Sulfone. — *Methylbenzylsulfon*,  $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ ; aus benzylsulfinsaurem Na in wss. Lsg., wenig überschüssigem  $CH_3J$  und NaOH; lange Nadeln (aus W.), F. 127°. — *Äthylbenzylsulfon*,  $C_9H_{12}O_2S = C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ ; aus benzylsulfosaurem Na u.  $C_2H_5J$  analog der Methylverb. Schuppen oder

Nadeln (aus W.), F. 84°. — *Benzyldisulfoxyd*,  $C_7H_7O_2S_2$  (III. ?); aus Benzylsulfinsäure in wss. Lsg.; Prismen (aus verd. A.), F. 108°, unl. in W., reagiert neutral, entfärbt Jodlsg. nicht, gibt mit  $CH_3J$  und  $NaOH$  Methylbenzylsulfon, beim Kochen mit Benzylchlorid und  $NaOH$  in alkoh. Lsg. Benzylsulfoxyd und *Benzylsulfon*,  $(C_7H_7)_2SO_2$ , Kristalle (aus verd. A.), F. 151°, l. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3308—17. 20/10. [1/10.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab., Abteil. der philosoph. Fakultät.)  
BLOCH.

Emil Fromm u. José de Seixas Palma, *Die Oxyde des Schwefelwasserstoffs*.

Ausgehend von der im vorsteh. Ref. beschriebenen Beobachtung, daß sich Natriumsulfit in alkal. Lsg. mit Benzylchlorid quantitativ zu Benzylsulfosäure umsetzt, verwendeten die Vff. *Benzylchlorid* u. Alkali als Reagenzien auch für die übrigen niederen Oxyde des  $H_2S$ . Es liefs sich nämlich erwarten, daß, wie schweflige S. in Benzylsulfosäure, auch  $H_2SO_2$  (*Sulfoxylsäure*) in Sulfinsäuren, und  $H_2SO$  (*hypothetisches Schwefelhydrat*), resp.  $Na_2SO$  (*hypothet. Natriumsulfoxyd*) in Sulfoxyde übergehen.

Mit trockenem Natriumhydrosulfit, wss.  $NaOH$  u. etwas Zinkstaub 2 Stdn. am Rückfluschkühler erhitzt, geht Benzylchlorid in Benzylsulfon, benzylsulfosaures Na und Benzylalkohol über; in der Kälte läßt sich die B. von Benzylsulfinsäure nachweisen. Der Verlauf dieser Rk. dient als Beweis für die BINZsche Formel (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 4. 161; C. 1905. I. 1360) des Hydrosulfits (s. nebenstehend); eine heifse alkal. Lsg. des Hydrosulfits wirkt wie eine Lsg. von schwefligsaurem und sulfoxylsaurem Salz, das Sulfit liefert mit Benzylchlorid sulfosaures Salz, das Sulfoxylat liefert Benzylsulfon:



Weiter zeigt diese Rk., daß, wenn die schweflige S. die Muttersubstanz der Sulfosäuren, die Sulfoxylsäure  $H_2SO_2$  die Muttersubstanz der Sulfinsäuren und Sulfone ist.

Sulfoxylsäure. *Sulfurylchlorid* (14 g) in absolut äth. Lsg. und *Zinkstaub* (allmählich 15 g in der Kälte eingetragen) reagieren (bei wiederholtem Eintauchen in eine Kältemischung) ausschließlich unter B. von  $ZnCl_2$  und *Zinksulfoxylat*:  $SO_2Cl_2 + 2Zn = ZnCl_2 + ZnSO_2$ , welche beide in Ä. l. sind. Die filtrierte äth. Lsg. gibt mit 40 cem 50%igem A., 10 cem 10%igem  $NaOH$  u. 25 g Benzylchlorid bei einstündigem Erhitzen unter Rückflus nur Benzylsulfon, nicht Benzylsulfosäure; daher ist in der äth. Lsg. nur Zinksulfoxylat, nicht Zinkhydrosulfit enthalten; beim Eindampfen der äth. Lsg. im Vakuum zers. sich das Salz; es hinterbleibt eine braune,  $ZnCl_2$ -haltige, sirupöse Substanz, welche mit Benzylchlorid und Alkali kein Sulfon mehr liefert.

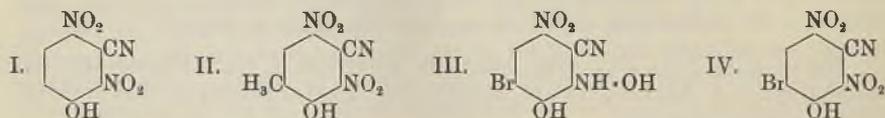
Schwefelhydrat, bezw. Natriumsulfoxyd. Die Vff. suchten mittels Benzylchlorid und Alkali die B. dieser Verbb. nach folgenden Rkk. nachzuweisen: 1. Aus *Thionylchlorid* u. *Zinkstaub*; die Rk. verläuft jedoch, selbst bei Anwesenheit von Benzylchlorid u. Ä., nach der Gleichung:  $2SOCl_2 + 2Zn = 2ZnCl_2 + SO_2 + S$ . — 2. Aus *Natriumsulfid* und *Wasserstoffsperoxyd*; das Reaktionsprod. gibt mit Benzylchlorid nur Merkaptan, Benzylsulfid und Benzyldisulfid. — 3. Aus *Natriumhypochlorit* und *Natriumsulfid*; das Hypochlorit oxydiert einen Teil des Sulfids zu Sulfat. — 4. Aus *Alkalioxyden* und *Schwefel*:  $2KOH + S = K_2SO + H_2O$ . Die Einw. von Schwefel auf ein Gemisch von wss.  $KOH$ , A. und Benzylchlorid ergibt

Benzyldisulfid, KCl,  $K_2S_2O_3$ , Thiolbenzoesäure und Benzoesäure, die Rk. erfolgt etwa nach dieser Gleichung:



Ob die erreichte kräftige Oxydation durch die Aufsg. des S in der Kalilauge selbst bewirkt oder ob zuerst  $KO \cdot SK$  gebildet wird, welches wie Alkalisuperoxyde oxydierend wirkt, kann nicht entschieden werden. Eine Zusammenstellung der Oxydationsstufen des  $H_2S$  nach 2-, 4- u. 6-wertigem S lehrt, dafs alle Derivate des 6-wertigen S mit 2, 3 oder 4 O-Atomen relativ indifferent und alle Derivate des 4-wertigen S mit 1, 2 oder 3 O-Atomen gute Reduktionsmittel sind. Vielleicht sind die Derivate des 2-wertigen S Oxydationsmittel, dann liesse sich erklären, warum die Darst. und der Nachweis des Natriumsulfoxyds nicht glückt, denn es wäre in der einen tautomeren Form,  $NaO \cdot SNa$ , ein Oxydationsmittel, in der anderen,  $Na_2S : O$ , ein Reduktionsmittel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3317—26. 20/10. [1/10.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab., philos. Abt.) BLOCH.

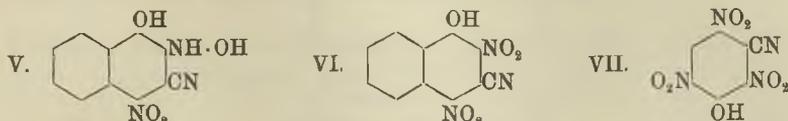
W. Borsche und G. Gahrtz, *Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. IX. Verhalten der aromatischen Purpursäuren bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3938; C. **1906**. I. 189.) Die aus KCN und Polynitrophenolen erhaltenen Purpurate werden in alkal. Lsg. durch Kaliumhypobromit zu den entsprechenden Cyanpolynitrophenolen oxydiert; die Ausbeute ist wenig befriedigend, da ein grosser Teil des Ausgangsmaterials völlig zerstört wird. — Die Reduktion von Cyanpolynitrophenolen (Dinitrooxybenzonitril) mittels Schwefelammonium führt zu Hydroxylaminderivaten, die dann keine Aminoverbb., sondern undefinierbare Zers.-Prodd. liefern. — Aus dem Kalium-m-purpurat in W. wird durch  $KBrO$ -Lsg. bei  $0^\circ$  neben Brompikrin das *K-Salz des Dinitrooxybenzonitrils* in gelben Kriställchen erhalten. — Aus diesem wird durch HCl das *2,6-Dinitro-3-oxybenzonitril* (I.) abgeschieden; Nadeln, F.  $134^\circ$ . — *Anilinsalz*,



$C_6H_7N$ ,  $C_7H_5O_5N_3$ . Goldgelbe Nadeln aus h. W., F.  $162$ — $163^\circ$ . — *Acetat*,  $C_7H_5O_5N_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Täfelchen aus Chlf., F.  $122$ — $123^\circ$ ; wl. in A. — Das durch Oxydation des Kalium-o-kresylpurpurats erhaltene *K-Salz* gibt mit  $HNO_3$  das *3,5-Dinitro-2-oxytolunitril(-4)* (II.). — Aus dem Kalium-p-kresylpurpurat wird kein Dinitronitril erhalten. — Das aus dem 2,4-Dinitro-6-bromphenol u. KCN dargestellte *K-Salz der 2-Hydroxylamino-6-nitro-3-oxy-4-brombenzonitrils* (III.) ist dem bromfreien Metapurpurat sehr ähnlich, leichter l. in W. und zersetzlicher als dieses. — Das durch Oxydation des K-Purpurats gewonnene, in grüngelben Blättchen kristallisierende *K-Salz* gibt das *2,6-Dinitro-3-oxy-4-brombenzonitril* (IV.), das zweckmässig aus Brommetapurpurat und  $HNO_3$  (D. 1,25) dargestellt und bisweilen als Kaliummetapurpurat und  $KBrO$  erhalten wird; gelbe Nadeln aus h. verd.  $HNO_3$ ; F.  $152^\circ$ . — *Anilinsalz*,  $C_6H_7N$ ,  $C_7H_5O_5N_3Br$ . Gelbe Nadelchen aus h. W., F.  $185^\circ$ . — Beim Erwärmen mit überschüss. Kalilauge geht das Nitril in das *2,6-Dinitro-3-oxy-4-brombenzamid*,  $C_7H_4O_5N_3Br$ , über; gelblichweiße Blättchen aus h. W., F.  $231^\circ$ ; verpufft auf dem Platinblech.

Das aus dem 2,4-Dinitronaphtol(-1) gewonnene Purpurat (V.) wird durch  $KBrO$  zu dem *K-Salz des 2,4-Dinitro-1-oxynaphtonitrils(-3)* oxydiert; das aus diesem durch  $HNO_3$  erhaltene *Nitril* (VI.) kristallisiert aus Eg. in gelben, bei  $165$ — $166^\circ$  schm.

Nadeln. — *Anilinsalz*,  $C_{17}H_{12}O_6N_4$ . Gelbes Kristallpulver, F. 152°. — Aus 2,6-Dinitro-3-oxybenzonitril und einem Gemisch von konz.  $H_2SO_4 + HNO_3$  (D. 1,53) wird bei höchstens 80° die *Cyanpikrinsäure* (2,4,6-Trinitro-3-oxybenzonitril, VII.) erhalten;

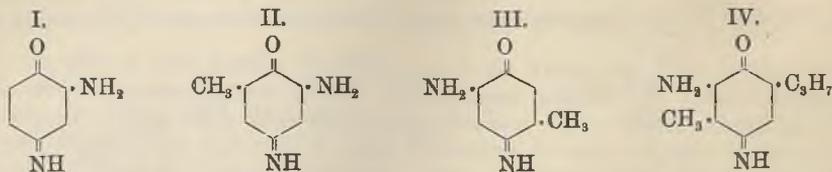


gelblichweiße Nadelchen oder Blättchen aus verd.  $HNO_3$ ; F. 131–132°; gibt mit KCN ein Purpurat; ihre Lsg. in alkoh.  $NH_3$  färbt sich beim Einleiten von  $H_2S$  dunkelrot, oxydiert sich aber an der Luft unter B. harziger Prodd. — *Anilinsalz*,  $C_{13}H_9O_7N_6$ . Gelbe Nadelchen aus h. W.; F. 179–180°. — Leitet man in die mit  $NH_3$  versetzte alkoh. Lsg. von 2,6-Dinitro-3-oxybenzonitril unterhalb 25°  $H_2S$  ein, so geht das Nitril in das  *$NH_4$ -Salz der Metapurpursäure* (metallisch glänzendes, dunkelgrünes Kristallpulver) über, aus dem durch wss.  $SO_2$  die *Metapurpursäure*,  $C_7H_6O_4N_4$ , erhalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3359–66. 20/10. [5/10.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)  
SCHMIDT.

F. Kehrman u. H. Prager, *Oxydation der Diaminophenole*. Wie seit langem bekannt ist, färbt sich eine wss. Lsg. des 2,4-Diaminophenols auf Zusatz von  $FeCl_3$  rot; die hierbei entstehende Verb., in welcher nach Analogie mit dem Verhalten des 2,4-Diamino-1-naphtols ein 2-Amino-1,4-chinonimid (I.) zu vermuten war, hatte jedoch bisher nicht isoliert werden können. — Vff. schüttelten eine konz. wss., mit  $FeCl_3$  versetzte Lsg. des Diamins längere Zeit mit viel NaCl und erhielten so dunkelrote Kriställchen eines Chlorhydrats, die aber so ll. waren, daß sie sich nicht völlig vom beigemengten Kochsalz befreien ließen. Als besser charakterisiert erwiesen sich dagegen das Dichromat und das Pikrat des Aminochinonimids: Ersteres schied sich bald in fast schwarzen Kristallkörnern der Zus.  $(C_6H_7ON_2)_2Cr_2O_7$  ab, als eine Lsg. von 1,5 g 2,4-Diaminophenolchlorhydrat in 60 ccm k. W. mit konz.  $FeCl_3$ -Lsg. in geringem Überschuss und dann sofort mit  $Na_2Cr_2O_7$ -Lsg. versetzt wurde. Das Salz ist in k. W. mit roter Farbe l., wird aber von h. W., sowie beim Erwärmen auf 60° zers. — Das als schokoladenbrauner, kristallinischer Nd. ausfallende Pikrat  $C_6H_7ON_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$  läßt sich unzers. bei 80° trocknen; in k. W. und A. ist es mit roter Farbe zll. — Alle Verss., die freie Base darzustellen, schlugen fehl.

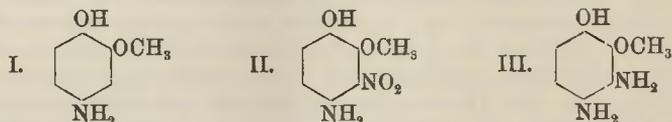
Die auf ganz gleichem Wege darstellbaren homologen *Chinonimidderrivate* aus den 2,4-Diaminokresolen erwiesen sich als etwas beständiger; die Ausgangsbasen wurden durch Reduktion der zugehörigen Nitrokörper gewonnen. Das bisher noch unbekannt 2,4-Dinitro-m-kresol stellten Vff. durch Nitrieren von p-Nitro-m-kresol in Eg. dar; es scheint in 2 Formen zu existieren, worüber noch eingehender berichtet werden soll. — *Chinonimidsalze* aus dem 3,5-Diamino-1,2-kresol (II.): Nitrat,  $C_7H_9ON_2 \cdot HNO_3$ . Dunkelrote Nadeln, die bei 100° getrocknet werden dürfen; ll. in W. und A. mit etwas blauschig roter Farbe; unl. in Ä.; beim Erhitzen zers. sich die Lsgg. ziemlich rasch unter Braunfärbung. — Dichromat,  $(C_7H_9ON_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ . Braunrotes, kristallinisches Pulver; in W. mit roter Farbe wl. — Pikrat,  $C_7H_9ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Fällt in dunkelbraunen Nadeln aus, die sich in der Mutterlauge rasch in metallglänzende, braunrote Blättchen verwandeln; wl. in W. — *Chinonimidsalze* aus 4,6-Diamino-1,3-kresol (III.): Nitrat,  $C_7H_9O_4N_3$ . Schwarzrote Nadeln; läßt sich bei 80–100° trocknen; in W. noch leichter l. als das schon beschriebene Isomere; auch das Pikrat,  $C_{13}H_{11}O_8N_5$ , ist in W. zll. — Das Dichromat ist sogar ll., dagegen kristallisiert das  $HgCl_2$ -Doppelsalz gut in schwarzroten Nadeln. — Das Chlorhydrat

des *2,4-Diaminohymols* wurde aus der Nitroverb. mit Sn + HCl gewonnen; das aus ihm bei der Oxydation entstehende *Chinonimid* (IV.) ist ziemlich beständig,

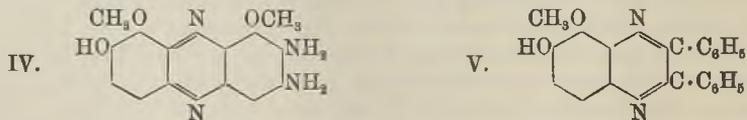


konnte aber nur in Gestalt eines schwarzroten Öles erhalten werden. — Nitrat,  $C_{10}H_{16}O_4N_3$ . In W. und A. zerfließliche, schwarzviolette Nadeln. — Pikrat,  $C_{16}H_{17}O_8N_5$ . Fällt schon aus sehr verd. Lsgg. in violettbraunen Nadelchen aus, die bei  $100^\circ$  beständig sind. — Chlorid, Dichromat,  $HgCl_2$ -Doppelsalz und Oxalat sind in W. sl., lassen sich aber aussalzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3437—41. 20/10. [Juli]. Genf. Univ.-Lab.)  
STELZNER.

Fr. Fichter und Julius Schwab, *Notiz über 3,4-Diaminogujajakol*. Das von RUPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2444; C. 97. II. 1142) beschriebene *4-Aminogujajakol* (I.) läßt sich acetylieren und nitrieren, worauf das durch Abspaltung des Acetylrestes erhaltene *3-Nitro-4-aminogujajakol* (II.) zum *3,4-Diaminogujajakol* (III.)



reduziert werden kann. Dieses o-Diamin geht unter der Einw. des Luftsauerstoffs in ähnlich glatter Weise, wie dies KEHRMANN und GAUHE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2404; C. 98. II. 1016) beim 4-Oxy-1,2-phenylen-diamin beobachtet haben, in ein unsymm. Diaminophenazin (IV.) über. — *4-Acetaminogujajakolacetat*,  $C_{11}H_{13}O_4N$ . Flitterchen aus W.; F.  $149^\circ$ . — Wird beim Kochen mit Soda zu *4-Acetaminogujajakol*,  $C_9H_{11}O_3N$ , verseift, das aus W. kristallisiert und bei  $118^\circ$  schm. — Beim Eintragen in eiskalte konz.  $HNO_3$  liefert die *O,N-Diacetylverb.* das *3-Nitro-4-acetaminogujajakolacetat*,  $C_{11}H_{13}O_6N_2$ ; gelbe, rhombische Tafeln oder Nadeln aus W., bezw. A.; F.  $158^\circ$ . — *3-Nitro-4-acetaminogujajakol*,  $C_9H_{10}O_6N_2$ . Orangerote Säulen aus A.; F.  $223^\circ$ . — *3-Nitro-4-aminogujajakol*,  $C_7H_9O_4N_2$ . Hellrote Nadelchen aus Bzl. oder W.; F.  $169-171^\circ$ . — *3-Nitro-4-benzoylaminogujajakolbenzoat*,  $C_{21}H_{18}O_6N_2$ . Gelbe Nadeln aus A.; F.  $177^\circ$ . — Bei der Reduktion des 3-Nitro-4-aminogujajakols oder seines Diacetylderivats mit  $SnCl_2 + HCl$  entstand das leicht oxydable *Chlorhydrat des 3,4-Diaminogujajakols*, das sich in alkoh., mit Na-Acetat versetzter Lsg. mit Benzil zum *2,3-Diphenyl-7-oxy-8-methoxychinazolin* (V.) kondensieren liefs;



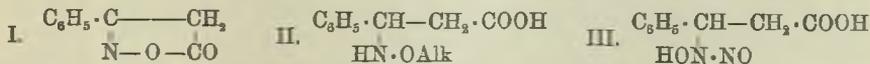
braunrote, metallglänzende Nadelchen aus verd. A.; F.  $235^\circ$ . — Als durch die wss., mit  $NH_3$  versetzte Lsg. des o-Diamins kurze Zeit Luft hindurchgeleitet wurde, fiel das *1,9-Dimethoxy-8-oxy-2,3-diaminophenazin* (IV.) in metallglänzenden Flitterchen aus, die sich beim Umlösen aus W. in fast schwarze Nadelchen verwandelten; die grüne Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich auf Zusatz von W. blau, dann violett und

schliefslich rot; W. l. mit braunroter, nach Zusatz von Alkalien rötlichgelber Farbe; die ebenfalls braunrote alkoh. Lsg. fluoresziert grün; pflanzliche und tierische Fasern werden von dem Phenazinderivat in essigsäurem Bade braunrot angefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3339—41. 20/10. [Sept.] Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

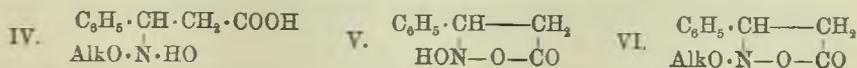
G. Ponzio, *Verhalten der Benzaldoxime gegen sogenannte „salpetrige Säure“ und gegen Stickstofftetroxyd*. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach J. f. pr. Chem. [2] **73**, 494; C. 1906. II. 328 im wesentlichen wiedergegeben. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 287—98. 5/9. [Mai]. Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Puxeddu und M. Comella, *Nitroisoeugenol*. (Vgl. PUXEDDU S. 1124 und 1495.) 20 g Isoeugenol werden, in dem doppelten Volumen käuflicher Essigsäure gel., vorsichtig unter Eissalzkühlung in eine Lsg. von 18 g HNO<sub>3</sub>, D. 1,48, in 50 ccm Essigsäure gegossen. Das so gewonnene Prod. bildet nach dem Waschen und Reinigen durch Lösen in verd. KOH und Fällen mit CO<sub>2</sub>, bezw. beim Umkristallisieren aus Amyl- oder Isobutylalkohol ein amorphes, gelbrotes Pulver, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, das in Analogie mit dem Nitroisoeugenol (vgl. WESELSKY u. BENEDIKT, Monatshefte f. Chemie **3**, 388) die NO<sub>2</sub>-Gruppe wohl in Stellung 5 zur ungesättigten Seitenkette enthält. Zers. sich gegen 150°, ohne F., ll. in A. und Chlf., an der Luft sich verharzend, fast unl. in W. und verd. Mineralsäuren, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>, all. in verd. Alkalien. Liefert (5 g) in Chlf.-Lsg. mit etwa 4 g Br, ebenfalls in Chlf., unter Kühlung ein nicht ganz rein erhaltenes *Monobromprod.*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NBr, gelbrotes Pulver, ohne F., über 175° sich zers., l. in A. und Essigsäure, wl. in Ä. und Lg., unl. in W., l. in sd. HNO<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fast unl. in konz. HCl, ll. in verd. Alkalien. — Bei etwa 8-stdg. Kochen von 6 g Nitroisoeugenol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat entsteht das entsprechende *Acetylprod.*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, aus A. gelbbraunes, amorphes Pulver, über 200° sich zers., unl. in k. Alkalien, l. in A., Chlf. und Essigsäure. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 450—55. 3/10. [1/7.] Cagliari. Chem.-pharmazent. Inst) ROTH-Cöthen.

Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. II. Über die Anlagerung von freiem Hydroxylamin an Zimtsäure. Konstitution und Derivate der β-Hydroxylamino-β-phenylpropionsäure*. Über die Addition von Hydroxylamin an Zimtsäure ist schon vorläufig berichtet worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4305; C. 1904. I. 448). Die hierbei entstehende S. wurde damals infolge falscher Literaturangaben (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2316; C. 1905. II. 478) für die α-Hydroxylaminosäure gehalten. Die Konstitution als β-Hydroxylamino-β-phenylpropionsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(NHOH)·CH<sub>2</sub>·COOH, konnte jetzt dadurch bewiesen werden, daß aus ihr durch Oxydation γ-Phenylisoxazolone (I.) entsteht. Die Hydroxylaminosäure ist außerordentlich leicht alkylierbar, und zwar tritt eine Alkylgruppe in die OH-Gruppe des Hydroxylaminorestes ein (II.). Die Hydroxylamino-



säure selbst sowie ihre Alkylderivate bilden mit salpetriger S. Nitrosaminoverbb. (III. und IV.), die sehr leicht HNO abspalten unter B. von *N-Hydroxy-* oder *N-Alkoxy-γ-phenylisoxazolidonen* (V. und VI.).



β-Hydroxylamino-β-phenylpropionsäure wird durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von 90 g

Zimtsäure mit einer methylalkoh. Lsg. von Hydroxylamin (29,5 g Na in 750 ccm Methylalkohol + 90 g Hydroxylaminchlorhydrat in 750 ccm sd. Methylalkohol) dargestellt. Glänzende, weiße Blättchen aus viel A. F. 166° unter Zers.; bei 150° Rotfärbung; wl. in W., A., Ä., Chlf.; ll. in SS., Alkalien und Soda. Reduziert in der Kälte FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silbernitratlsg. unter B. von  $\gamma$ -Phenylisoxazolone (I). — *Diacetyl- $\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure*,  $C_{13}H_{15}O_6N = C_6H_5 \cdot CH[N(COCH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)] \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Kristalle aus A. F. 166—167°; l. in Soda und Alkalien; unl. in verd. SS. — *Dibenzoyl- $\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure*,  $C_{23}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH[N(CO \cdot C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5)] \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Kristalle aus A. F. 110°; ll. in A., Ä., und Alkali; wl. in W. und SS. Aus dem  $\gamma$ -Phenylisoxazolone (s. oben) wurden neu dargestellt: *Acetyl- $\gamma$ -phenylisoxazolone*,  $C_{11}H_9O_3N$ . Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A. F. 137—138°; zwl. in k. A.; ll. in Soda u. Alkalien; unl. in verd. SS. — *Monobrom- $\gamma$ -phenylisoxazolone*,  $C_6H_4O_2NBr$ . Aus  $\gamma$ -Phenylisoxazolone in Chlf. u. der gleichen Gewichtsmenge Brom in Chlf. Prismatische Kristalle aus Methylalkohol. F. 121—122°; wl. in h. Bzl.; ll. in h. A. und Chlf.

*$\beta$ -Methoxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure*,  $C_{10}H_{13}O_3N$  (II). 20 g Hydroxylaminsäure werden mit einem Gemisch von je 30 ccm Methylalkohol u. konz. Salzsäure 1 Minute gekocht, mit W. verd. und mit Soda genau neutralisiert. Feine, weiße Nadelchen aus Bzl. + PAe. F. 101,5—102,5°; ll. in Bzl., Ä. und A.; wl. in W. und PAe.; sll. in verd. SS., Alkalien und Soda. Analog entsteht  *$\beta$ -Äthoxylamino- $\beta$ -phenylpropionsäure*,  $C_{11}H_{15}O_3N$  (II). Farblose Nadelchen aus PAe. + Bzl., F. 74,5—75°, von gleichen Eigenschaften. Beide Alkylverb. werden von Alkali schon in der Kälte verseift und reduzieren daher FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. unter B. von  $\gamma$ -Phenylisoxazolone. —  *$\beta$ -Hydroxylnitrosamino- $\beta$ -phenylpropionsäure*,  $C_9H_{10}O_4N_2$  (III). Eine Lsg. der Hydroxylaminsäure in verd.  $H_2SO_4$  wird unter Eiskühlung mit  $NaNO_2$ -Lsg. behandelt, bis bleibende  $HNO_2$ -Rk. nachweisbar ist, ausgeäthert, Ä. in der Kälte verdunstet und das erstarrte Prod. mit k. Bzl. u. k. PAe. gewaschen. Farbloses, kristallin. Pulver. F. bei schnellem Erhitzen 133°. Zers. sich schnell beim Stehen oder besser in h. Bzl. unter Abgabe nitrosöser Gase und B. von *N-Hydroxy- $\gamma$ -phenylisoxazolidone*,  $C_9H_9O_3N$  (V.). Farblose Kristalle aus verd. Methylalkohol. F. bei schnellem Erhitzen 129°; sll. in A.; wl. in Bzl. und W.; ll. in Alkalien u. Soda, unl. in verd. SS. Reduziert nicht mehr FEHLINGSche Lsg. Zerfällt beim Kochen mit SS. unter B. von Zimtsäure. — *N-Methoxy- $\gamma$ -phenylisoxazolidone*,  $C_{10}H_{11}O_3N$  (VI.), entsteht in analoger Weise aus Methoxylaminophenylpropionsäure unter intermediärer B. des zersetzlichen Nitrosokörpers (IV.). Vierseitige, schräg abgeschnittene Prismen aus wenig Bzl. F. 128°; unl. in k. W.; zwl. in k. Bzl. und Ä.; unl. in Alkalien und Soda. Beim Kochen mit SS. wird anscheinend zuerst die Methylgruppe abgespalten, worauf Zerfall in Hydroxylamin und Zimtsäure folgt. Die gleiche Verb. entsteht auch aus N-Hydroxy- $\gamma$ -phenylisoxazolidone (3,6 g) durch Methylierung mit Dimethylsulfat (3 g) und Alkali (3 ccm 30%iges NaOH + 20 ccm W.) beim Schütteln in der Kälte. Aus der Äthoxylaminophenylpropionsäure entsteht völlig analog mit salpetriger S. zuerst ein unbeständiges Nitrosamin (IV.) u. dann *N-Äthoxy- $\gamma$ -phenylisoxazolidone*,  $C_{11}H_{13}O_3N$  (VI.). Farblose Schuppen aus wenig Bzl. F. 109°; unl. in Soda und Alkalien.

Beim Kochen des N-Hydroxy- $\gamma$ -phenylisoxazolidons mit Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverb., sondern nur zwei stickstofffreie Spaltungsprodd. *Säure*

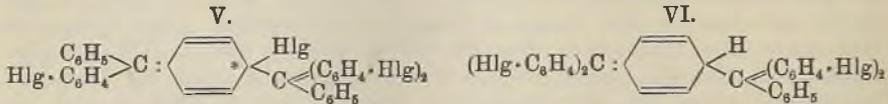
O

$C_9H_9O_3$  (?) =  $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot COOH$  (?). Fast farbloses, kristallinisches Pulver aus A. Bräunt sich bei 130°. F. 148—149°. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. intensive

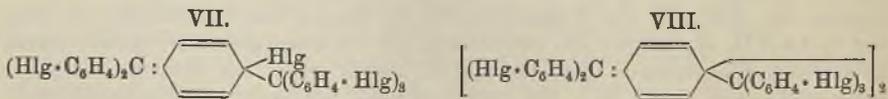


noch ein ganzes Mol. Halogen herauslösen können. — Ferner ist der Unterschied in den Mol.-Geww. der Verb. VIII. u. X. zu beachten: Das Mol.-Gew. der ersteren ist fast doppelt so groß als das der Verb. VII.; das Mol.-Gew. der letzteren kleiner als das der Verb. IX. — Über den Verlauf der gesamten Einw. des Ag mußte sich Klarheit gewinnen lassen, sobald man für die Verss. solche halogenierten Triphenylmethylhalogenide auswählte, in welchen das Carbinolhalogen z. B. Chlor, das Kernhalogen aber Brom oder Jod war. Die quantitative Analyse von nach Ablauf bestimmter Zeiten entnommenen Proben des ausgeschiedenen Silbernd. mußte dann erkennen lassen, wieviel Carbinol- und wieviel Kernhalogen inzwischen herausgenommen war.

Bei der praktischen Durchführung dieses Gedankens liefs sich zunächst feststellen, daß die gleichzeitige, wie auch die aufeinanderfolgende Einw. des Silbers und der Luft zu identischen Peroxyden führte — ein Beweis, daß im Sinne der obigen Annahme die Abspaltung des Kernhalogens auf die des Carbinolhalogens folgt. Wurde die Einw. des Ag erheblich (auf Wochen und selbst Monate) verlängert, und dann erst der Zutritt der Luft gestattet, so lieferten die halogenierten Triphenylmethylchloride teils gar kein, teils nur noch wenig Peroxyd; es hatten sich also in der Zwischenzeit neue Verb. — vielleicht von den Typen VIII. oder



X. — gebildet, aus denen keine Peroxyde mehr erhältlich sind. — Die Geschwindigkeit, mit welcher das Ringhalogen herausgenommen wird, ist bei den Mono-, Di- und Trihalogen-triphenylmethylchloriden eine andere; in einigen Fällen erfolgt sie fast ebenso rasch, wie die des Carbinolhalogens. In ähnlicher Weise sind die bei der verlängerten Einw. des Ag auftretenden Färbungen der Lsgg. abhängig von der Art, Stellung und Anzahl der Ringhalogene, und zwar scheint die m-Stellung den geringsten, die o-Stellung den stärksten Einfluß auszuüben. Die Farben der o-Derivate sind bemerkenswert durch ihre Brillanz und Stärke, sowie durch die Hinneigung zum violetten Ende des Spektrums [vgl. die analogen Beobachtungen NOELTINGS (S. 242) über den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Nuance des Malachitgrüns]. — Die quantitativen Bestst. der nach bestimmten Zeiten abgespaltenen Mengen der einzelnen Halogene liefsen bezüglich der Übereinstimmung der Resultate zu wünschen übrig, zeigten aber immerhin deutlich, daß in allen Fällen das Carbinolhalogen schon in ganz kurzer Zeit abgelöst wird. Findet sich in dem ursprünglichen Triphenylmethylchlorid auch p-ständiges Halogen, so wird gleichzeitig mit dem Carbinolhalogen auch von diesem etwas an das Ag gebunden; die schrittweise Zunahme in der Menge des abgespaltenen Ringhalogens ist bei den Di- und Trihalogenderivaten eine größere als bei den Monohalogenderivaten, läßt aber kaum den Schluß zu, daß mit der Entfernung des Carbinolhalogens mehr als



eine Phenylgruppe eine andere Funktion annimmt (chinoid wird). — Im allgemeinen reagierten von den p-Verb. die Bromderivate etwas rascher als die chlorhaltigen Triphenylmethylchloride; o- und m-Monohalogenderivate verloren ihr Ringhalogen selbst bei mehrwöchigem Schütteln mit Ag nicht; die Ursache dieser Erscheinung kann darin liegen, daß einer der halogenfreien Kerne chinoid wird, oder aber darin,

dafs die *m*- u. *o*-ständigen Halogenatome chinoider Kerne ebenfalls nur wenig beweglich sind. — Die Menge des vom Ag herausgel. Halogens war bei den di- u. trihalogenierten Verb. gröfser, als die Triphenylmethylformel von JACOBSON erwarten läfst, aber in allen Beispielen kleiner als der HEINTSCHEL'schen Formel entsprechen würde. — Während die nach ausschliesslicher Entfernung des Carbinolhalogens erhaltenen gefärbten Fll. unter der Einw. der Luft verblässen u. gut charakterisierte Stoffe vom Verb. der Peroxyde liefern, verhalten sich zwar auch die bei verlängerter Einw. von Ag auf die *p*-halogenierten Triphenylmethylchloride entstehenden Prodd. ganz ähnlich in Bezug auf das Auftreten und Bestehenbleiben der Färbungen, die beim Verdampfen der Bzl.-Lsgg. unter Luftzutritt resultierenden Fll. liefern aber lediglich amorphe, glasartige MM. von blafsgelber Farbe, die in Bzl., oft auch in Ä., l. sind und sich demnach von den *n*. Peroxyden wesentlich unterscheiden. Die



Analysen dieser Stoffe gaben bisher keine zuverlässigen Werte, und auch die Molekulargewichtsbest. führten zu kleineren Zahlen als der Formel VIII. und zu gröfseren als der Formel X. entsprechen würden.

Wenn demnach die bisherigen Verss. auch noch keine definitive Entscheidung gebracht haben, so geht doch mit Sicherheit aus ihnen hervor, dafs die aus den tri-*p*-halogenierten Triphenylmethylchloriden bei der Einw. von Silber entstehenden Körper die Formel  $(\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}$  nicht besitzen können, weil einer der drei Benzolkerne eine andere Funktion zeigt als die beiden anderen. Hiermit hat auch die analoge Triphenylmethylformel viel an Wahrscheinlichkeit verloren. — Die erwähnte abweichende Funktion des dritten Benzolringes ist wohl mit Sicherheit durch eine chinoider Struktur dieses Ringes zu deuten, wenn diese Konstitution der dimolekularen Triphenylmethyls in Wirklichkeit auch eine andere sein dürfte, als sie in den Formeln I. und II. zum Ausdruck kommt. — Schliesslich machen Vff. noch darauf aufmerksam, dafs eine sehr nahe konstitutive Beziehung zwischen den stabilen Triphenylmethanfarbstoffen und den nicht weniger intensiv gefärbten, aber instabilen Triphenylmethylfarbstoffen bestehen dürfte. Höchstwahrscheinlich ist in beiden Fällen die abweichende Funktion einer Phenylgruppe die bestimmende Ursache, und so gewinnt die Hypothese bezüglich der chinoiden Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe durch die Arbeit der Vff. eine direkte experimentelle Stütze.

Zur Darst. von *p*-Chlorbenzophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , trägt man am besten in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 1 Mol Benzoylchlorid mit 2 Molen Chlorbenzol innerhalb 3 Stdn. 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  ein, erhitzt dann noch 2 Stdn. auf  $120^\circ$ , zers. mit W. u. fraktioniert im Vakuum. Ausbeute 80–90% der Theorie. — Das aus Benzophenondichlorid + Chlorbenzol, bezw. *p*-Chlorbenzophenondichlorid und Bzl. nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Rk. bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1634; C. 1904. I. 1647) erhaltene *p*-Chlortriphenylmethylchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{Cl}$ , vom F.  $87^\circ$  konnte auch aus *p*-Chlorbenzophenon u.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  synthetisiert werden. — Mit *p*-Toluidin liefert es das *N-p*-Chlortriphenylmethyl-*p*-toluidin,  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NCl}$ , das bei  $131^\circ$  schm. — Durch Hydrolyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das nur schwer kristallisierende, bei  $85^\circ$  fl. werdende *p*-Chlortriphenylcarbinol,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{OCl}$ . — Die Darst. des *p*-Brombenzophenons wurde analog wie die der Chlorverb. durchgeführt, nur erwies es sich als vorteilhaft, die Temperatur des Gemisches nicht über  $80^\circ$  steigen zu lassen; bei der Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  bildete sich ein nicht trennbares Gemisch von *p*-Brom- und *p*-Chlorbenzophenondichlorid. Vff. haben deshalb zur Gewinnung von *p*-Bromtri-phenylmethylchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{Cl}$ , *p*-Brombenzophenon mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  kondensiert u. das so erhaltene, erst nach längerem Stehen kristallisierende *p*-Brom-

*triphenylcarbinol* (F. 74°) in das Chlorid (F. 114°) übergeführt. — Die Darst. des *p*-Jodtriphenylmethylchlorids,  $C_{19}H_{14}ClJ$ , (F. 123°) gelingt relativ am besten aus Benzophenondichlorid und Jodbenzol unter Zusatz von  $AlCl_3$ , doch beträgt, infolge reichlicher Jodabscheidung die Ausbeute auch in diesem Falle nur ca. 30% der Theorie. — Alle Vers., das *Di-p*-chlortriphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Cl)_2(C_6H_5)C \cdot Cl$ , kristallisiert zu erhalten, schlugen fehl; aus Benzotrichlorid + Bzl., bezw. *p*-Chlorbenzophenon + Chlorbenzol nach FRIEDEL-CRAFTS entstanden nicht zu reinigende Gemische, und auch das aus *Di-p*-chlorbenzophenon +  $C_6H_5 \cdot MgBr$  gewonnene Carbinol wollte nicht fest werden. Es wurde deshalb mittels  $HCl$  in das Chlorid verwandelt, aus dessen Essigesterlsg.  $FeCl_3$  das Doppelsalz  $C_{19}H_{13}Cl_3 \cdot FeCl_3$  in grünlich irisierenden Kristallen abschied. Aus diesen regenerierte angesäuertes W. das nunmehr reine *Carbinol*, das durch längeres Stehenlassen seiner PAe.-Lsg. bei 0° schliesslich in bei 87° schm. opaken Klumpen erhalten wurde. — *Di-p*-bromtriphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Br)_2(C_6H_5)C \cdot Cl$ , wurde aus *Di-p*-brombenzophenon +  $C_6H_5 \cdot MgBr$  synthetisiert; es schm. bei 100°, ist ebenso wie das zugehörige *Carbinol* (F. 110°) in PAe. ll. und scheidet sich aus diesem Solvenz in opaken Massen ab. — Kohlenstofftetrachlorid liefert bei der Kondensation mit Bzl. unter Zusatz von  $AlCl_3$  zwei tertiäre, dreifach chlorierte Carbinolchloride, von welchen das *o,p',p''*-Derivat in grösseren u. das *p,p',p''*-Derivat in weit geringerem Betrage entsteht; ersteres ist in PAe. zwl., letzteres sl. — Benutzt man bei der Darst. dieser Verb.  $CS_2$  als Lösungsmittel, so erreicht die Ausbeute nur etwa 20% der theoretischen; die besten Resultate wurden erzielt, als Vf. in ein auf 60–70° erwärmtes Gemisch von 1 Mol  $CCl_4$  und 6 Molen Chlorbenzol 1 Mol  $AlCl_3$  langsam eintrugen und die Rohcarbinole durch Einleiten von  $HCl$  in die Bzl.-Lsg. in die Chloride überführten. Beim Einengen schied sich dann das *o,p',p''*-Derivat kristallinisch ab, während das Isomere gel. blieb. Das *o,p',p''*-Trichlortriphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Cl)_3C \cdot Cl$ , entstand so zu 35–40% der Theorie; grofse, gut ausgebildete Kristalle aus PAe.; F. 153°; die angenommene Formel der Verb. konnte durch Synthese mittels der GRIGNARDSchen Rk., wie auch durch Oxydation zu *p,p'*-Dichlorbenzophenon sichergestellt werden. — Zur Darst. von *p*-Jodchlorbenzol diazotiert man *p*-Chloranilin in verd.  $HCl$ , entfernt vor dem Zufügen des  $KJ$  den Rest der salpetrigen S. durch Einleiten eines Luftstromes u. fraktioniert das Rohprod. mit Wasserdampf. Ausbeute 80–90% der zu erwartenden. — Lieferte mit  $Mg$  in Ä. *p*-Chlorphenylmagnesiumjodid, das 5 Stdn. mit *o,p'*-Dichlorbenzophenon erwärmt wurde. Dann zers. Vf. die  $Mg$ -Doppelverb. mit verd. S., entfernten den Rest des Jodchlorbenzols mit Wasserdampf, nahmen den Rückstand in Bzl. auf, trockneten mit  $CaCl_2$ , sättigten mit  $HCl$ , fällten mit Chlorzinn, zerlegten die Doppelverb. und wandelten das so gewonnene Rohcarbinol mittels Acetylchlorid in das schon beschriebene Chlorid um. — Beim Kochen mit W. oder besser mit 10% ig. Sodalsg. ging es leicht in *o,p',p''*-Trichlortriphenylcarbinol,  $(C_6H_4Cl)_3C \cdot OH$ , über; Kristalle aus PAe.; F. 111,5–112,5°; bei 3-stdg. Kochen mit Eg. +  $CrO_3$  entstand *p,p'*-Dichlorbenzophenon, das, aus A. umkristallisiert, bei 146–147° schm. und ein Oxim vom F. 133° lieferte. Bei der Reduktion einer Eg.-Lsg. des Carbinols wie auch seines Chlorids mit Zinkstaub bildete sich *o,p',p''*-Trichlortriphenylmethan,  $C_{18}H_{13}Cl_3$ ; Kristalle aus PAe.; F. 106°; die Ausbeute war in beiden Fällen gering. — *o,p',p''*-Trichlortriphenylmethyläthyläther,  $(C_6H_4Cl)_3C \cdot O \cdot C_2H_5$ , durch Kochen einer alkoh. Lsg. des Chlorids mit Natriumäthylat erhalten; wurde erst nach 2-wöchigem Stehen bei 0° fest und schied sich dann aus A. + PAe. in bei 40° unscharf schm. Kristallen ab; in fast allen Solvenzien sl.

Das gleichzeitig mit der *o,p',p''*-Trichlorverb. — allerdings nur in sehr geringer Menge — entstehende *Tri-p*-chlortriphenylmethylchlorid,  $C_{19}H_{12}Cl_4$ , sammelt sich, weil leichter l., in den Mutterlaugen an, aus welchen man es als wl.  $SnCl_4$ -Doppelsalz ausfällen kann. Letzteres liefert dann beim Kochen mit verd.  $HCl$  das

zugehörige *Carbinol* als ölige M., deren Bzl.-Lsg. beim Behandeln mit HCl-Gas das Chlorid regeneriert. Nadeln aus PAe.; F. 112—113°; identisch mit der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 587; C. 1905 I. 823) aus p-Jodchlorbenzol u. p-Chlorbenzoesäureester dargestellten Substanz. — Bei der Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  mit Brombenzol gewinnt man ganz vorwiegend das Tri-p-bromderivat, während die isomere Verb. — auch hier wohl das o,p',p''-Derivat — nur in kleinen Quantitäten auftritt. Die Trennung der zugehörigen, bei der Zerlegung der Mg-Verb. entstehenden Carbinole ist wegen ihrer gleichen Löslichkeit in allen Solvenzien schwierig; am besten nimmt man das nach der Dest. mit Wasserdampf hinterbleibende Gemisch in Bzl. auf, engt stark ein u. fügt PAe. hinzu; es scheidet sich dann die Tri-p-bromverb. zuerst ab, und durch wiederholtes Umlösen gelingt es schliesslich, sie von dem etwas leichter l. Begleiter zu befreien. — *Tri-p-bromtriphenylcarbinol*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{OH}$ . Durchsichtige, hexagonale Prismen; F. 131°. — Wird von Acetylchlorid in *Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{Cl}$ , umgewandelt; dünne hexagonale Prismen, die oft tafelförmig entwickelt sind; F. 153°. — Zur Reingewinnung des o,p',p''-*Tribromtriphenylmethylchlorids* führt man die noch mit der p-Verb. verunreinigten Rohprodd. durch Kochen mit Natriumäthylat in die zugehörigen Äthoxyverbb. über; von diesen ist das Tri-p-bromprod. fast unl. in A. u. PAe, während das Isomere in diesen Solvenzien zll. ist; die Rückverwandlung der Äther in die Chloride gelingt mit Acetylchlorid. Das o,p',p''-Tribromtriphenylcarbinolchlorid kristallisiert in kleinen würfelartigen Formen und schm. bei 154—155°, während das *Carbinol* bei 134° fl. wird. — Am schärfsten unterscheiden sich die beiden isomeren Chloride in der beim Zufügen von molekularem Silber zu ihrer Bzl.-Lsg. auftretenden Färbung, die bei der Tri-p-verb. tief orangerot, bei dem Isomeren zunächst tief rot, dann aber intensiv purpurn erscheint. Die o,p',p''-Verb. ist ferner nicht so leicht hydrolysierbar wie das Tri-p-derivat. — Das Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid wurde auch aus *Rosanilin* synthetisiert, indem das nach BAEYER dargestellte, feste, von Methylalkohol befreite Diazoniumsulfat des letzteren bei Ggw. von Kupferbromür zers., das Prod. mit Bzl. extrahiert, die Bzl.-Lsg. mit HCl gesättigt u. eingengt wurde; als Nebenprodd. traten Azokörper auf. — *Tri-p-bromtriphenylmethyläthyläther*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , aus dem Chlorid u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ; Kristalle aus Bzl. + wenig PAe.; F. 206°; zll. in Bzl., kaum l. in A. und PAe. — o,p',p''-*Derivat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{OBr}_3$ . Kristalle aus k. PAe.; schm. unscharf bei 75—80°; zll., außer in PAe.

Zur *Darst. des molekularen Silbers* erwies sich die Reduktion mit Formaldehyd in alkal. Fl. infolge einer nicht zu entfernenden Verunreinigung als für die Zwecke der Vf. ungeeignet; letztere wählten deshalb ein Verf., bei welchem sämtliche, im Verlauf der Umsetzung auftretenden Prodd. in W. ll. waren und sich durch Auswaschen bequem entfernen liessen. Sie brachten gut ausgewaschenes AgCl in ein Batterieglas, überschichteten es mit W., und stellten eine feinporige Zelle, die mehrere Zinkstangen enthielt, darüber; dann versenkten sie ein Pt-Blech in das AgCl und schlossen den Strom durch Umwickeln des Zinks mit einem an das Pt-Blech angelöteten Pt-Draht. Wurde die Reduktion durch Zufügen einiger Tropfen HCl zu dem in der Zelle befindlichen W. beschleunigt, so konnten 250 g AgCl innerhalb weniger Tage verarbeitet werden. Mit Hilfe eines Hebers wurde die Oberfläche der Fl. in der Zelle etwas tiefer stehend erhalten, als das W. im Batterieglas; hierdurch liess sich die Diffusion des  $\text{ZnCl}_2$  nach aufsen auf ein Minimum beschränken. Das graue, pulverige Silber wurde mit W. u.  $\text{NH}_3$ , dann mit A. u. Ä. ausgewaschen, hierauf im Vakuum und zuletzt bei 150° getrocknet.

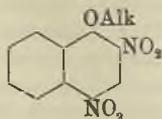
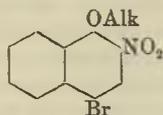
Die *Darst. der Peroxyde* wurde in dem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1629; C. 1904. I. 1647) beschriebenen App. ausgeführt, u. zwar wurde durch die mit Ag versetzte Bzl.-Lsg. des Carbinolchlorids so lange ein Luftstrom geleitet, bis die über dem Metall stehende Fl. ungefärbt blieb. Da die Prodd. zum Teil in Bzl. wl.

sind, wurde der aus Ag und AgCl bestehende Bodensatz mit Bzl. extrahiert u. das Filtrat an der Luft verdunsten gelassen. Durch Waschen mit etwas Ä. konnten die so erhaltenen Peroxyde dann leicht von öligen Beimischungen befreit werden. — Eine für die Konstitutionsaufklärung der Peroxyde wichtige, für die Gewinnung dieser Verbb. aber wegen der schwankenden Ausbeuten (meist 50–60%, beim Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid aber nur 3–4%) kaum in Betracht kommende Methode zur Herst. von Peroxyden bestehe in ungefähr 1-stdg. Schütteln einer Bzl.-Lsg. der Carbinolchloride mit einer 10%ig. wss. *Natriumsuperoxydlsg.*, Verdampfen des Solvens bei Zimmertemperatur u. Befreien des Rückstandes von unverändertem Carbinolchlorid wie auch von durch Hydrolyse entstandenem Carbinol mittels Ä. — Als neu beschreiben Vf. folgende Verbb.: *o-Chlortriphenylmethylperoxyd*,  $[(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2C \cdot O -]_2$ , F. 150°; das *analoge Bromderivat* schm. bei 170°. — Die Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1634 erwähnte, durch 10-tägiges Schütteln einer Bzl.-Lsg. des betreffenden Carbinolchlorids mit Ag gewonnene u. für *o,p',p''-Trichlortriphenylmethylperoxyd* gehaltene Verb. kann das erwartete Peroxyd nicht gewesen sein; letzteres bildet sich nur bei gleichzeitiger Einw. von Ag und Luft; aus wenig Bzl. u. etwas PAe. umkristallisiert, schm. es bei 140°; in Ä. u. PAc. ist es nur wl., in Bzl. ll. — Das isomere *Tri-p-chlortriphenylmethylperoxyd*,  $C_{33}H_{24}O_2Cl_3$ , ist dagegen in k. Bzl. nur zwl.; aus h. Bzl. scheidet es sich in hexagonalen Prismen mit 2 Mol.  $C_6H_6$  ab, die bei 182° schm. u. in Ä. sowie k. PAe. unl. sind. — Die entsprechende *Tri-p-bromverb.* wird bei 192° fl.; in Ä., PAe. u. k. Bzl. ist sie wl. — Das *o,p',p''-Tribromtriphenylmethylperoxyd* schm. bei 153°, l. sich in Bzl., ist aber in Ä. u. PAe. unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3274–97. 20/10. [13/8.] Ann Arbor.) STELZNER.

**Mario Betti**, *Spaltung des Naphtolbenzylamins in seine optischen Antipoden*. 22 g des vom Vf. früher (Gaz. chim. ital. **31**. I. 386; C. **1901**. II. 348) beschriebenen  $\beta$ -Naphtolbenzylamins,  $CH(C_6H_5)(NH_2)(C_{10}H_7OH)$ , werden, in 700 ccm 95%ig. A. bei 50–60° gel., mit 13,4 g d-Weinsäure in 40 ccm A. versetzt u. die sich abscheidenden Kristalle nach 12 Stdn. abfiltriert, gewaschen und getrocknet. (Gesamtgewicht der gel. Substanz 35,4 g, Ausbeute der kristallisierten Substanz 17,5 entsprechend der Theorie.) Das *Tartrat*, bei 180° erweichend u. über 240° sich zers., wl. in sd. A., wird mit etwas W. zu einem feinen Brei angerührt, mit 20%ig. NaOH behandelt, wiederholt mit Ä. extrahiert, über geschm.  $CaCl_2$  getrocknet, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt u. eingeengt. Die freie *Base* bildet weisse, glänzende Nadelchen, F. 137°,  $D^{18}$  0,8957,  $[\alpha]_D = +58,84^\circ$ . Die aus dem Filtrat des Tartrats analog gewonnene l-Base, weisse Nadeln, F. 136–137°, zeigt  $[\alpha]_D = -58,96^\circ$ , so dafs als Mittel  $[\alpha]_D = \pm 58,90^\circ$  zu setzen ist. Auffallend ist der höhere F. der beiden optischen Antipoden im Verhältnis zum F. der r-Verb., F. 124°. Chlorhydrat der d-Base, weisse Nadeln,  $D^{18}$  0,8139,  $[\alpha]_D = +52,89^\circ$ , u. der l-Base,  $[\alpha]_D = -52,51^\circ$ . (Gaz. chim. ital. **36**. H. 392–94. 3/10. [Juni.] Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

**Raphael Meldola**, *Notiz über Derivate des  $\alpha$ -N-alkylierten Naphtylamins*. (Vgl. S. 881.) Aus dem in der Farbentechnik gebrauchten *Äthyl- $\alpha$ -naphtylaminchlorhydrat* stellte Vf. die *Acetylverb.*  $C_{14}H_{15}ON$  durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dar. Flache Nadeln aus verd. A.; F. 68°. Eine Mononitroverb. liefs sich aus dieser Acetylverb. nicht darstellen, wohl aber mit konz.  $H_2SO_4$  und rauchender  $HNO_3$  eine *Dinitroverb.*  $C_{14}H_{13}O_5N_2$ . Ockergelbe Nadeln aus A.; F. 221 bis 222°. Gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl vorübergehend eine intensive Violett färbung. Eine der beiden Nitrogruppen mufs in p-Stellung stehen, denn wenn man *4-Nitro-1-äthylnaphtylamin* (DRP. 117006; orangefarbige Kristalle; F. 179–180°) acetyliert und dann nitriert, entsteht die gleiche Dinitroverb. *4-Nitro-1-äthylacetnaphtalid* bildet farblose Nadeln aus verd. A.; F. 112–113°. *2,4-Dinitro-*

1-( $\alpha$ )-*äthyl*naphtylamin,  $C_{13}H_{11}O_4N_3$ , entsteht leicht aus Äthylamin und Dinitro- $\alpha$ -naphtoläthyläther in A. bei gewöhnlicher Temperatur. Braune Prismen; F. 169 bis 170°; swl. in sd. A., l. in sd. Eg. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverb. Behandelt man eine Lsg. dieser Verb. in Eg. mit  $NaNO_2$ , so entsteht das *Nitrosamin*,  $C_{10}H_5(NO_2)_2N(C_2H_5) \cdot NO$ . Gelbe Prismen aus A.; F. 93 bis 94°. — 4-Brom-2-nitro-1-( $\alpha$ )-benzylnaphtylamin entsteht leicht aus Bromnitro- $\alpha$ -naphtoläthyläther u. Benzylamin in A. beim kurzen Erwärmen. Rote Nadeln aus A.; F. 126—127°. Die *Acetylverb.*  $C_{19}H_{15}O_3N_3Br$  entsteht mit Essigsäureanhydrid



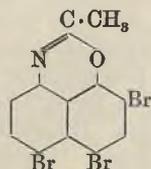
bei 170° im Rohr. Farblose Prismen aus A.; F. 128°. In kaltem Eg. mit  $NaNO_2$  entsteht aus dem Bromnitrobenzylnaphtylamin ein *Nitrosamin*,  $C_{17}H_{13}O_3N_3Br$ . Strohgelbe Nadeln aus A.; F. 98°. Die *Acetylverb.* liefert bei der Reduktion anscheinend

ein Gemisch der Bromanhydrobase und des Benzylamidins. Das Hauptresultat der vorstehenden Arbeit ist die Beobachtung der außerordentlich großen Beweglichkeit der Alkoxygruppe in Naphtalinderivaten von obenstehenden Typen. (Proceedings Chem. Soc. 22. 245. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1434—37. Sept.) POSNER.

Fr. Fichter und Rudolf Gageur, *Zur Kenntnis des peri-Aminonaphtols*. Der leitende Gedanke der Arbeit war, unter jeweiligem Festlegen der anderen Funktion, die Rkk. der Aminogruppe und des Hydroxyls einzeln zu studieren; auch haben sich Vff. mit der Diazotierung des 8-(*peri*-)Amino-1-naphtols,  $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , beschäftigt. — Letzteres wurde in Anlehnung an die DRPP. Nr. 54662, 55404 und 62289 der Bad. Anilin- und Sodafabrik wie folgt dargestellt: Mit etwas W. angelegte 1-Naphtylamin-8-sulfosäure wurde bei ca. 220° in ein geschmolzenes Gemisch gleicher Mengen KOH und NaOH eingetragen und dann unter fortwährendem Rühren die Temperatur auf 260—280° gesteigert. Wird die rasch abgekühlte Schmelze in HCl aufgenommen, zum Sieden erhitzt und vom Harz abfiltriert, so erhält man beim Erkalten etwa 60% der Theorie an *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat in graugelblichen Nadeln. Durch Anwendung eines geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kesselschens, welches den Zutritt des Luftsauerstoffs zu der Schmelze verhindert, wird das Ergebnis ein noch besseres. — Mischt man das Salz mit Na-Acetat und übergießt es mit Acetanhydrid + Eg. (Acetylierungsmethode von WITT und DEDICHEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2947; C. 97. I. 290), so gewinnt man das 8-Acetaminonaphtol-1,  $C_{14}H_{11}O_3N$ , das durch Zufügen von W. zur h. alkoh. Lsg., besser noch durch Dest., gereinigt wird. Breite Nadeln oder Täfelchen; F. 168 bis 169°;  $Kp_{16}$ . 170—172°; ll. in Eg., A.; swl. in Bzl., Ä., Chlf; nach FRIEDLÄNDER u. SILBERSTERN (Monatshefte f. Chemie 23. 513; C. 1902. II. 743) soll die Verb. bei 138° schm. — Bei der Behandlung mit salpetriger S. entsteht ein *Nitrosoderivat*  $C_{12}H_{10}O_3N_2$  (braunrote, sich bei 175—180° zers. Nadelchen aus A.) von noch unbekannter Konstitution. — 8-Benzoylamino-1-naphtol,  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , durch Erwärmen des Chlorhydrats mit Benzoesäureanhydrid, Eg. und Na-Acetat dargestellt und aus Eg., dann aus verd. A. umkristallisiert; Nadelchen; F. 193—194°. — Bei kurzem Erwärmen des salzsauren Salzes mit Ameisensäure + etwas Na-Formiat bildet sich das 8-Formylamino-1-naphtol,  $C_{11}H_9O_2N$ ; rötlichweiße Nadeln aus verd. A., die sich bei 140—150° dunkler färben und dann zers. — Durch Kombination von in A. gel. Acetylderivat mit Benzoldiazoniumchlorid wurde das 4-Benzolazo-8-acetamino-1-naphtol,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(NH \cdot COCH_3) \cdot OH$ , gewonnen; dunkelrote, metallglänzende Nadeln aus Eg.; F. 215—216°. — Liefert bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  + HCl 4,8-Diamino-1-naphtol, dessen Chlorhydrat,  $C_{10}H_{10}ON_2 \cdot 2HCl$ , durch HCl in Nadelchen gefällt wird. Diese Base muß identisch sein mit dem

von FRIEDLÄNDER u. v. SCHERZER (C. 1900. I. 411) aus 4-Nitroso-8-nitro-1-naphtol erhaltenen „1,5-Diamino-4-naphtol“, für dessen Acetylderivat der F. 245° angegeben ist. Als Vff. ihr Diamin acetylierten, entstand ein *Triacetylderivat*, das beim Lösen in w. NaOH in 4,8-Diacetamino-1-naphtol,  $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{OH}$ , überging; Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  aus A.; F. 247°; wandelt sich beim Behandeln mit Acetanhydrid in 4,8-Diacetamino-1-naphtolacetat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$  (Nadelsterne aus Eg.; F. 258°) um.

Läfst man auf eine h. Eg.-Lsg. des 8-Acetamino-1-naphtols 10 Mole Brom einwirken, so scheidet sich unter heftiger Entw. von HBr ein Körper der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{ONBr}_3$  ab, den die Verfasser für ein *Tribrom- $\mu$ -methyl-naphto-*peri*-oxazoldibromid* halten; gelbe, verfilzte Nadelchen aus Bzl.; Schmelzpunkt 235°; sehr beständig gegen SS. und Alkalien; geht durch Reduktion mit



$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  in das *Tribrom- $\mu$ -methyl-naphto-*peri*-oxazol* selbst (vgl. nebenstehende Formel) über. Nadeln aus Eg. oder Bzl.; F. 215°; unl. in Alkalien; liefert mit Brom das Dibromid zurück. — Bei der Einw. auch von mehr als 6 Molen Brom auf eine Eg.-Lsg. des 8-Benzoylamino-1-naphtols fand dagegen keine Addition des Halogens statt, und es wurde direkt das *Tribrom- $\mu$ -phenylnaphto-*peri*-oxazol*,  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ONBr}_3$ , gewonnen; Nadeln aus Bzl.; F. 234°.

Eine Aufspaltung des heterocyclischen Ringes gelang bei keinem der drei Oxazolderivate. — Wird das *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat mit dem gleichen Gewicht Na-Acetat und der 3—4-fachen Menge Acetanhydrid kurze Zeit gekocht, so hinterbleibt beim Auslaugen mit W. das 8-Acetamino-1-naphtolacetat,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ ; Nadeln aus verd. A.; F. 118,5°; ll. in Bzl., wl. in Ä. und PAe.; zers. sich beim Destillieren im Vakuum, sowie beim Lösen in verd. NaOH unter Rückbildung von 8-Acetamino-1-naphtol. — Von Brom in k. Eg. wird das *O,N*-Diacetat in ein *Monobromderivat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$  (F. 203°), verwandelt, während überschüssiges Brom und höhere Temperatur zur B. des weiter oben erwähnten Tribrom- $\mu$ -methylnaphto-*peri*-oxazoldibromids führen. — Durch längeres Erhitzen von 8-Aminonaphtolchlorhydrat mit Na-Acetat u. Benzoesäureanhydrid entstand 8-Benzoylamino-1-naphtolbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ . Nadeln aus verd. A.; F. 206—207°. — Beim Eintragen der Acetylverb. in eiskalte  $\text{HNO}_3$  der D. 1,38 bildete sich 8-Acetamino-5-nitro-1-naphtolacetat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ ; hellgelbe Nadeln aus A.; F. 224°; l. sich beim Aufkochen mit verd. NaOH mit roter Farbe unter Verseifung zu 8-Acetamino-5-nitro-1-naphtol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Rote Nadeln aus verd. A.; F. 192°; ll. in A., wl. in Bzl., Ä., Chlf.; reagiert in alkal. Fl. mit Diazoniumsalzen unter B. von Azokörpern — ein Beweis, daß die *p*-Stellung zum Hydroxyl frei ist. Bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  erhält man ein leicht oxydables *Diamino-naphtol* und keine Anhydrobase — die  $\text{NO}_2$ -Gruppe steht mithin in *p*- und nicht in *o*-Stellung zur Aminogruppe. — *peri*-Acetaminonaphtol läßt sich in 1%ig. NaOH mit Dimethylsulfat glatt alkylieren; der sich hierbei bildende 8-Acetamino-1-naphtolmethyläther,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OCH}_3$ , ist durch Umlösen aus verd. A. oder Fraktionieren im Vakuum zu reinigen. Nadeln; F. 128°;  $\text{Kp}_{14}$ . 138—140°. — Liefert mit Brom in Eg. ein *Monobromderivat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$ ; Kristalle aus PAe.; F. 124°. — Durch kurzes Kochen mit HCl wird das Acetylderivat zum 8-Aminonaphtol-1-methyläther,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ , verseift; Öl vom  $\text{Kp}_{14}$ . 180—185°, das sich rasch dunkel färbt und mit Essigsäureanhydrid die Acetylverb. zurückliefert. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{HCl}$ . Kristalle aus A. — Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Grüngelbe Nadeln aus Bzl.; F. 172°. — Durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphtol geht der Methyläther in 8-Methoxy-1-naphtalinazo- $\beta$ -naphtol,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}$ , über; dunkelviolettrote, metallglänzende, sechseckige Täfelchen aus Bzl.; F. 177°. Beim Verkochen des diazotierten Methyläthers in schwefelsaurer Lsg. entsteht

*8-Methoxy-1-naphtol*, dessen Pikrat,  $C_{11}H_{10}O_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ , bei  $173^\circ$  schmilzt. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure tritt der Doppelcharakter des *peri-Aminonaphtols* in der Weise hervor, daß es einerseits als Amin diazotiert wird, andererseits als Naphtol aber auch ein Nitrosoderivat liefert. Am glattesten vollzieht sich die Diazotierung, wenn man das salzsaure Salz der Base langsam in eine stark abgekühlte und sehr verd. Lsg. von salpetriger S. einträgt, wobei die B. dunkler, durch Rk. zwischen bereits diazotierter und noch unveränderter Base entstehender Nebenprodd. am besten vermieden wird. — Nach den Angaben der Patentliteratur vereinigt sich die so erhaltene Diazolsg. mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen; Verss. der Vff. mit  $\beta$ -Naphtol gaben jedoch in dieser Beziehung kein eindeutiges Resultat. — Beim Verkochen der mit  $H_2SO_4$  versetzten alkoh. Lsg. ließen sich nur bis 40% der zu erwartenden Menge  $\alpha$ -Naphtol nachweisen. — Wird die Diazotierung des *peri-Aminonaphtolchlorhydrats* in konz., stark saurer Lsg. bei  $-8^\circ$  bewirkt, so erhält man *8-Amino-2(?)nitroso-1-naphtol*, dessen Chlorhydrat,  $C_{10}H_8O_2N_2 \cdot HCl$ , aus A. + Bzl. in grünlichen Nadelchen ausfällt. Die in W. und A. ll., in Bzl. und Pae. wl. Substanz kann auf  $250^\circ$  erhitzt werden, ohne zu schm.; mit NaOH färbt sie sich violett. — Die Ausbeute ist gering, da gleichzeitig größere Mengen der n. Diazoverbb. und ihrer Umwandlungsprodd. entstehen. — Durch Reduktion der konz., stark salzsauren Diazolsg. mit  $SnCl_2 + HCl$  gewinnt man *2(?)8-Diamino-1-naphtolchlorhydrat*,  $C_{10}H_8(OH)(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , das aus W. + HCl in Nadeln kristallisiert und mit Benzaldehyd die Verb.  $C_{10}H_8(OH)(NH_2)(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot HCl$  liefert. Gelbe Nadeln aus A., deren alkoh. Lsg. sich an der Luft bald dunkelbraun färbt. — *Triacetylderivat des 2(?)8-Diamino-1-naphtols*,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ . Nadeln aus Amylalkohol; F.  $234^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3331—39. 20/10. [September.] Basel. Univ.-Lab. I.)

STELZNER.

C. Haslinger, *Notiz zum 1,4-Anthrachinon*. Als Ergänzung der Arbeit von DIENEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 926; C. 1906. I. 1255) über den gleichen Gegenstand macht Vf. unter spezieller Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse folgende Angaben: Der F. des *1,4-Anthrachinons*, der nach DIENEL bei  $206^\circ$  liegen soll, ist richtiger als Zersetzungspunkt zu bezeichnen, da sich die Substanz schon gegen  $190^\circ$  tief schwarz färbt. — 2 g des Chinons liefern bei gleichzeitiger Reduktion und Acetylierung 2,6 g *Diacetylanthrachydrochinon*; Nadelchen aus A. + h. W.; F.  $169^\circ$ . — 2 g dieser Verb. ergaben bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. 1,4 g *Diacetylchinizarin*,  $C_{18}H_{12}O_8$ ; citronengelbe Prismen aus Eg.; F.  $200^\circ$ . — Als 0,9 g derselben in 20 g konz.  $H_2SO_4$  aufgenommen und die rubinrote Lsg. nach 8 Stdn. in k. W. gegossen wurde, schieden sich 0,6 g *Chinizarin* ab, aus denen nach zweimaligem Umlösen aus Bzl. 0,46 g roter Nadeln u. Blättchen vom richtigen F.  $193^\circ$  erzielt werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3537—38. 20/10. [8/10.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

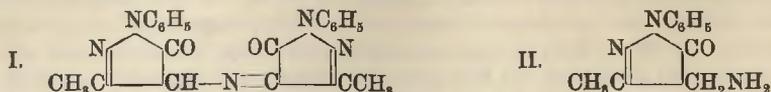
STELZNER.

G. Mazzara und A. Borgo, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrazol*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 348—55. — C. 1906. II. 684.)

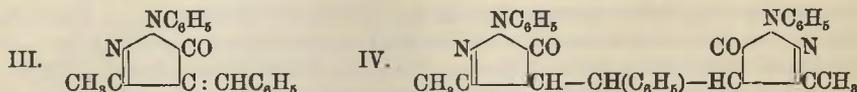
ROTH-Cöthen.

M. Betti, *Über eine spontane Oxydation bei Gegenwart von Benzaldehyd*. Eine Lsg. von *Methylphenylpyrazolon* in ammoniakal. A. färbt sich nach Zusatz von einigen Tropfen Benzaldehyd beim mehrtägigen Stehen in unvollständig geschlossener Flasche zunächst orangerot, dann mehr violett und schließlich purpurn. Diese Färbung, die weit schneller beim mehrstündigen Erhitzen der Lsg. am Rückfluschkühler unter Durchleiten eines  $NH_3$ -haltigen Luftstromes eintritt, ist der B. des  $NH_2$ -Salzes der von KNOER (LIEBIGS Ann. 238. 192) bereits beschriebenen *Rubazonsäure* (Formel I.) zuzuschreiben unter intermediärem Auftreten des sehr unbe-

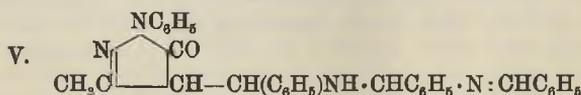
ständigen *Aminopyrazolons* (Formel II.). Bei Abwesenheit von Benzaldehyd tritt



eine Rotfärbung des Methylphenylpyrazolons nicht ein, wie vergleichende Verss. zeigten. Neben Rubazonsäure entstanden geringe Mengen der farblosen *Verbb.*, F. 167 u. 125°. Die oxydierende Wrkg. des Benzaldehyds — analog verhalten sich andere aromatische Aldehyde — ist ebenso in der B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder eines anderen Peroxyds wie in einer Reihe von Rkk., bei denen der Benzaldehyd als Zwischenglied auftritt, um dann wieder regeneriert zu werden, zu suchen. Denn Pyrazolon färbt



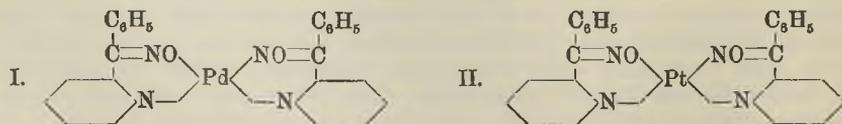
sich auch mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rot. Andererseits reagiert Benzaldehyd sowohl mit Pyrazolon wie mit NH<sub>3</sub> und auch gleichzeitig mit beiden. So liefert Benzalpyrazolon (Formel III.) in alkoh. Lsg. bei Ggw. von etwas NH<sub>3</sub> das *Benzalbispirazolon*, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> + 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (IV.), F. 167°, das in alkoh. Lsg. beim Erhitzen zum Teil das Ausgangsprod. regeneriert und mit dem neben der Rubazonsäure erhaltenen Körper (s. o.) identisch ist. Bei Zusatz von Benzal- oder Benzalbispirazolon statt Benzaldehyd zur ammoniakal. alkoh. Lsg. des Pyrazolons trat eben-



falls eine Rotfärbung auf, die auch bei Zusatz von *Hydrobenzamidpyrazolon* erhalten wird. Diese

letztere Verb. C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>4</sub> (Formel V.), identisch mit dem bereits erwähnten Körper, F. 125°, entsteht aus alkoh. äquimolekularen Lsgg. von Hydrobenzamid u. Methylphenylpyrazolon; färbt sich auch selbst bei mehrwöchentlichem Stehen rosa. (Gaz. chim. ital. 36. II. 427 bis 433. 3/10. [Juni.] Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

L. Tschugajew, *Zur Kenntnis der Dioximine und ähnliche Verbindungen.* (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. 46. 144; C. 1905. II. 960.) Um die Richtigkeit seiner Ansicht, daß bei den Dioximen (—H) in den Dioximinen eine NOH-Gruppe sauer, die andere als Base reagierte, zu prüfen, hat der Verfasser andere Verbindungen in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, in denen die eine der beiden NOH-Gruppen durch eine solche basischer Eigenschaft, und zwar ebenfalls in einer der  $\alpha$ -Stellung entsprechenden Stelle ersetzt ist. Zunächst sind die *Benzoylpyridinoxime* verwendet worden. Diese vom F. 150—152° zeigten in der Tat die weitgehendste Analogie mit den  $\alpha$ -Dioximen.  $\alpha$ -Oxim (F. 165—167°),  $\gamma$ -Oxim (F. 177°) verhielten sich negativ. — *Palladiumverb.* C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pd = I. entsteht aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, gel. in W., mit Überschuss von NH<sub>3</sub> und 2 Mol.  $\alpha$  Oxim beim Erwärmen. Kanariengelber Nd. aus kleinen, in sd. Chlf. l., in A. wl. Nadelchen. — *Platinverb.* C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pt = II. B. aus cis-Dichlordipyridinplatin bildet kleine, dunkelgelbe Nadelchen, die beim Erhitzen orangerot werden, beim Erkalten dieselbe Farbe annehmen.



Vom Standpunkte der Koordinationstheorie ist dem Metall die Koordinationszahl 4 zuzuschreiben, so daß jedem Oximrest 2 Einheiten entsprechen. Aus dem Verhalten des Oxims ergibt sich ferner, daß es der syn-Konfiguration entsprechen muß. — Nachtrag. Hier dehnt Vf. seine Anschauung auf das von J. THIELE (LIEBIGS Ann. 273. 133; C. 1893. I. 641) entdeckte *Nitrosoguanidin* aus u. schreibt es in folgender tautomeren Formel:

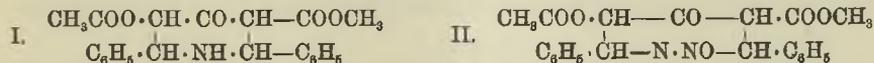
$$\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{N} : \text{NOH} \end{array}$$

Es bildet ein den Dioximinen ähnliches Ni-Salz und die *Palladoverb.*

$$\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{N}=\text{N} \cdot \text{O} \end{array} \left\} \text{Pd} \text{ als kanariengelben Nd.}$$

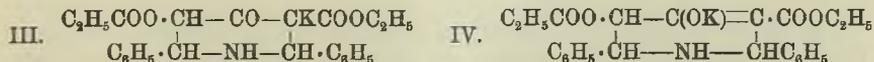
von großer Beständigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3382–89. 20/10. [1/10.] Moskau. Lab. d. techn. Hochschule. MEUSSEK.

**P. Petrenko-Kritschenko u. N. Zonew, Über die Kondensation von Acetondicarbonsäuren mit Benzaldehyd in Gegenwart von Ammoniak.** Der eine von den Vf. hat vor einiger Zeit (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 453; C. 99. II. 187) bei der Einw. von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureester und Benzaldehyd kristallinische Kondensationsprodd. erhalten u. sie irrthümlicherweise als Derivate des Tetrahydropyrans beschrieben. Weitere Unterss. zeigten, daß bei dieser Rk.  $\gamma$ -Piperidonverb. entstehen. — Der *Diphenylpiperidondicarbonsäuremethylester* (I) entsteht beim Sättigen eines Gemisches von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäuremethylester mit trockenem Ammoniak unter Eiskühlung; Kristalle vom F. 144–148°; ll. in Chlf. und Bzl., in A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l., in W. unl. Gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine intensive



Rotfärbung. — *Nitrosodiphenylpiperidondicarbonsäuremethylester* (II) entsteht aus der alkoh. Lsg. der ersten Verb. bei Einw. von NO<sub>2</sub>H oder NO; Kristalle vom F. 148 bis 149°; wl. in k., l. in h. A.; gibt mit FeCl<sub>3</sub> Rotfärbung.

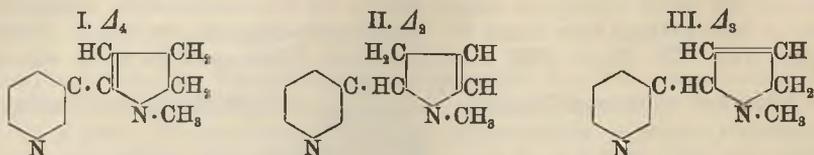
Das Chlorhydrat des Diphenylpiperidondicarbonsäuremethylesters, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>NCl, entsteht beim Durchleiten von HCl durch die benzolische Lsg. des Esters. — *Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester*, C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Man nimmt für die Kondensationerk. den Acetondicarbonsäureäthylester u. verfährt, wie beim Methylester beschrieben; F. 116–119°; ll. in Chlf., Bzl., h. A. Das Chlorhydrat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>NCl, wird erhalten, wenn man HCl durch eine Lsg. des Esters in Bzl. leitet. — *Nitrosodiphenylpiperidondicarbonsäureäthylester*, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>; wie der Methylester darstellbar; F. 147–150°; in A. wl. — *Kaliumverbindung des Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylesters*, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>NK (III. oder IV.). Aus der alkoh. Lsg. des



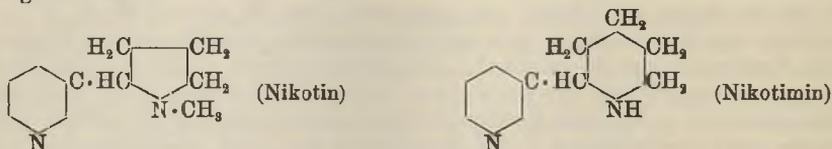
Esters und alkoh. Kali darzustellen; kristallinischer Nd. Wird die Kaliverb. mit W. gekocht, so entsteht der unveränderte Ester vom F. 116–119° aufs neue. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 551–54. 20/10.) LUTZ.

**Amé Pictet, Untersuchungen über die Alkaloide des Tabaks.** (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Ber. Dtsch. chem. Ges., s. C. 1901. I. 951; 1904. I. 104. 1277.) Nachzutragen ist folgendes: *Nikotein*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, lagert sich beim Erhitzen seiner wss. Lsg. mit Silberoxyd in *Dihydrornikotylin* um. In seiner ersten Mitteilung über das Nikotein glaubte Vf. dieser Base die Formel III. zuerteilen so sollen, die Formel I. für das synthetisch dargestellte Dihydrornikotylin vorbehaltend.

Bei näherer Prüfung der Frage ist Vf. jedoch zu der Überzeugung gekommen, daß die Formel III. dem Dihydrornikotyrim und die Formel II. dem Nikotein zukommt.



Die Isomerisation des Nikoteins unter dem Einfluß des Silberoxyds erfolgt demnach dadurch, daß die Form  $\Delta_2$  in die Form  $\Delta_3$  übergeht. Diese Unbeständigkeit des Nikoteins bedingt, daß man dasselbe weder durch Oxydation des Nikotins, noch durch Reduktion des Nikotyrim erhalten kann. — Die Isomerie des Nikotins und *Nikotimins*,  $C_{10}H_{14}N_2$ , glaubt Vf. durch die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen zu sollen:



Als weitere Base fand Vf. im Saft des Kentucky Tabaks *Pyrrolidin*,  $C_4H_9N$ , auf, welches nach seiner Ansicht im Tabak präexistiert. (Arch. der Pharm. 244. 375—89. 22/9.)

DÜSTERBEHN.

**P. Guigues**, *Chininformiate*. (Vgl. J. Pharm. Chim. [6] 22. 303; C. 1905. II. 1437.) Wird eine mit Hilfe von Ameisensäure erhaltene wss. Chininsulfatlsg. mit verd.  $NH_3$  neutralisiert, so verwandelt sich die Fl. bereits vor der völligen Neutralisation in eine Kristallmasse. Neutralisiert man dagegen eine Lsg. von Chinin in verd. überschüssiger Ameisensäure mit verd.  $NH_3$  und konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man neutrales Chininformiat,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2CH_3O_2$ , ll. in W., schm. vor  $100^\circ$  unter Verlust eines Teiles seiner Ameisensäure. Löst man Chinin in der Kälte in der gerade eben notwendigen Menge Ameisensäure u. versetzt die Fl. mit einer neutralen, konz. Ammoniumformiatlsg., so erhält man basisches Chininformiat,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3O_2$ , luftbeständige Kristalle, die bei  $100^\circ$  nicht schm., in weniger als 20 Tln. W. l. sind und von allen Chininsalzen den höchsten Chiningehalt, nämlich 87,56%, besitzen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 301—2. 1/10. Beirut.)

DÜSTERBEHN.

**H. M. Gordin** und **W. H. Harrison**, *Abscheidung von Morphin aus seiner Lösung in Glycerin*. Die Glycerinlsg. von Morphinsulfat wird mit einem Überschuß n. Jodlsg. behandelt u. auf ihr dreifaches Volumen mit W. verdünnt. Über Nacht kristallisieren dann 80% des angewendeten Morphins als Hydrojodid des Morphinjodids aus, werden mit W., das etwas WAGNERS Reagenz enthält, ausgewaschen u. in einigen ccm einer 10%ig.  $SO_2$ -Lsg. gelöst. Nach Zusatz eines geringen Überschusses Kaliumkarbonat u. Erhitzen auf ca.  $100^\circ$  während 1—2 Minuten beginnt das Alkaloid in  $\frac{1}{2}$  Stunde auszukristallisieren. (Amer. Journ. Pharm. 78. 464—65. Oktober. [Sept.] Northwestern Univ. School of Pharmacy.)

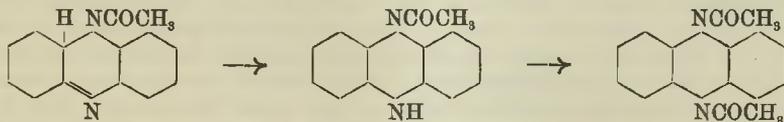
LEIMBACH.

**M. Tichwinski**, *Über die Hydroazine*. Der Vf. erörtert das Verhältnis der Hydroazine zu den Azinen und verteidigt die Azinformel mit chinoider Bindung

gegen SCHAPOSCHNIKOW. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 615—20. 20/10. [1/6. 1905.] Kiew. Techn. Lab. d. Polytechnikums.) LUTZ.

N. Schtscherbina, *Über das Mono- und Diacetyldihydrophenazin*. Gegen die Arbeit von TICHWINSKI u. WOLOCHOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 8; C. 1905. I. 1263) über die Acetylierung des Dihydrophenazins ist der Einwand von W. SCHAPOSCHNIKOW gemacht worden, daß die B. eines Monoacetylderivates, weil in der Hitze gewonnen, nicht beweiskräftig ist; es konnte hierbei eine Veränderung der Bindungen stattfinden. O. GINSBERG meint, daß sein Diacetylderivat aus dem Monoacetylderivat durch weitere Acetylierung entstehen könnte. Im Auftrage von TICHWINSKI wurden daher von der Verfasserin die folgenden Verss. unternommen:

Das Dihydrophenazin kann auch durch Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid in der Kälte acetyliert werden. Es entsteht dabei das *Monoacetyldihydrophenazin* vom F. 255° von TICHWINSKI und WOLOCHOWITSCH. Dasselbe Prod. bildet sich beim Acetylieren in der Hitze. Es kommt also dem Dihydrophenazin die unsymmetrische Formel zu. — Das Monoacetylderivat kann bei 3-stünd. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in das *Diacetyldihydrophenazin* vom F. 180° übergeführt werden. Dasselbe kristallisiert nach der Zerstörung des überschüssigen Anhydrids durch Kochen mit W. aus der erkalteten Lsg. in großen Prismen. Um die Einw. der Eg. zu vermeiden, wurde das Reaktionsprod. nach der Bearbeitung mit dem Anhydrid in A. gegossen und der Essigsäureäthylester nach 2 Tagen abdestilliert. Es resultiert dasselbe Diacetylderivat. — Aus diesen Verss. kann man schließen, daß beim Kochen des Monoacetyldihydrophenazins mit Essigsäureanhydrid zunächst eine Umgruppierung u. alsdann eine weitere Acetylierung stattfindet:



(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**. 613—15. 20/10. [1/6. 1905.] Kiew. Techn. Lab. d. Polytechnikums.) LUTZ.

André Mayer, *Über die Verbindungen des reinen Albumins*. Zur Darst. des bei den Verss. verwendeten reinen Albumins wurde Eiweiß mit dem sechsfachen Volumen destillierten W. verdünnt, von den Globulinen abfiltriert, u. das Albumin in einem Kollodiumsack gegen destilliertes W. dialysiert. Nach 24—48 Stdn. entsteht ein neuer Nd.; man filtriert u. dialysiert weiter. Es läßt sich auf diese Weise leicht ein Albumin mit der spezifischen Leitfähigkeit von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-5}$  erhalten. Dieses Albumin ist durch Hitze nicht koagulierbar; wird es jedoch wieder durch Hinzufügen einer kleinen Menge Neutralsalzes. Es geht mit Elektrolyten u. Kolloiden Verbb. ein, die teils l., teils unl. in W. sind. — Wie die Verss. zeigen, stimmen die den Globulinen zugeschriebenen Eigenschaften mit denen der unl. Verbb. des Albumins überein, so daß die Frage aufgeworfen werden muß, ob die Globuline nicht als Verbb. des reinen Albumins aufzufassen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 515—16. [8/10.\*]) RONA.

## Physiologische Chemie.

R. Lépine u. Boulud, *Über die Natur des virtuellen Zuckers des Blutes*. Vff. teilen weitere Unterss. über den virtuellen Zucker mit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences

137. 475. 686; 139. 497. 622; C. 1903 II. 1014; C. 1904 II. 1160. 1549.). Die als „virtueller Zucker bezeichneten Verbb. sind wohl mannigfacher Art, da je nach der Behandlungsart des Blutes nach seinem Austritt aus den Gefäßen (vgl. Original), die sich entbindende Menge reduzierenden Zuckers sehr verschieden ist. Nach Einw. von Emulsin und von Invertin auf das Blut konnte eine Vermehrung des Zuckers nachgewiesen werden, die aber nicht konstant ist. In einigen Fällen wurde auch ein Verlust an Zucker, namentlich bei Verss. mit Emulsin (vielleicht infolge einer anomalen Glykolyse) nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 500—4. [8/10\*.])

ROMA.

C. H. Browning und H. Sachs, *Über Antiamboceptoren*. Vf. kommen auf Grund ihrer Verss. zu dem Schluss, daß die Existenz von Antikörpern der hämolytischen Amboceptoren im Antiserum nicht zu bezweifeln ist. Es gelingt auch bei gleichzeitiger Ggw. von Eiweißantikörpern, sie in ihrer Wrkg. zu differenzieren und als hemmende Stoffe sui generis zu erkennen. Dabei können die Eiweißantikörper durch Präzipitatbildung die Wrkg. der Antiamboceptoren unter Umständen mehr oder weniger begünstigen, oder aber bei der gewählten Anordnung an u. für sich ihre komplementbindende Funktion entfalten. (Berl. klin. Wchschr. 43. Nr. 20 u. 21. Frankfurt a. M. Inst. f. exper. Therap. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der alkoholunlöslichen, bzw. kolloidalen Stickstoffsubstanzen im Harn*. Vf. teilt einige Unterss. über die N-Bestandteile mit, die er als vorläufige angesehen wissen will. Die Resultate bei der Unters. eines Harnes von einer an akuter Leberatrophie Leidenden veranlaßten Vf., das Verhältnis des N-Gehaltes des durch A. erhaltenen Nd., soweit er die in W. l. Substanz betrifft, zum Gesamt-N festzustellen; beim n. Harn betrug der N-Gehalt des A.-Nd. etwa 3,5% des Gesamt-N, in den untersuchten pathologischen Harnen 8—9% und im Falle von akuter Leberatrophie 28,1%. Hierzu hat Vf. aus bestimmten Gründen das einfache Fällungsverf. ohne Umfällung des ersten Nd. benutzt. Den N des A.-Nd. nennt er „kolloidalen N“. Die in W. l. N-Bestandteile des A.-Nd. dialysieren nicht; ihre wss. Lsg. gab die Xanthoproteinrk., keine MILLONsche und ADAMKIEWICZsche Rk., auch nicht Biuret rk.; die Substanz ist auch durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht aussalzbar. — Weitere Unterss. mit n. Harn ließen schließen, daß der aus der ausdialysierten Lsg. durch A. erhaltene Nd. nicht einheitlicher Natur ist. Es sind mindestens zwei Körper vorhanden, ein N-reicherer und ein N-ärmerer, die durch Behandlung mit Tierkohle bis zu einem gewissen Grade getrennt werden können. Der in größerer Menge vorhandene, durch Knochenkohle nicht absorbierbare Teil enthält augenscheinlich eine Kohlehydratgruppe. Es handelt sich um ein durch S. leicht hydrolysierbares, von Ptyalin nicht angreifbares, vermutlich N-haltiges Kohlehydrat, das einen Teil des in W. l., nicht dialysierbaren Anteils des Nd. durch absol. A. ausmacht; es liegt nahe, zu vermuten, daß der erhöhte Gehalt des pathologischen Harns an sogen. Extraktivstoff oder Kolloid-N mit einem erhöhten Gehalt an diesem vermutlich N-haltigen Kohlehydrat in Zusammenhang steht. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß viele Befunde von erhöhtem Gehalt an Phenolen in gewissen Harnen mit diesem Kohlehydrat in einem gewissen Zusammenhang stehen. Vf. setzt seine Unterss. über das vermutlich N-haltige Kohlehydrat des Harns fort. (Berl. klin. Wchschr. 42. Nr. 51 u. 52. Berlin. Chem. Abtlg. des Pathol. Inst.)

PROSKAUER.

Dante De Blasi, *Über die Giftwirkung des NaCl und des Rohrzuckers auf die roten Blutkörperchen des Hundes*. Vf. beobachtete, daß die Blutkörperchen Malaria-kranker am häufigsten hämolytische, bei gesunden Menschen fehlende Substanzen

enthalten. Analoge Verss. bei Piroplasmose des Hundes ergaben eine auffallend geringe Widerstandsfähigkeit gegen sogen. isotonische Kochsalzlg. Gegen Rohrzuckerlg. zeigte sich gleichfalls Empfindlichkeit, dagegen nicht gegen ein Gemisch von gleichen Teilen einer 1%igen NaCl- u. einer 10,6%ig. Rohrzuckerlg. Weitere Verss. ergaben, daß offenbar eine toxische Wirkung des NaCl und des Rohrzuckers vorliegt. (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 420—22. 22/9. Rom. Hygien. Inst.)

ABDERHALDEN.

## Pharmazeutische Chemie.

Frederick B. Power u. Frank Tutin, *Chemische Untersuchung der „Grindelia“*. Die als „Grindelia“ bezeichnete Droge besteht aus den getrockneten Blättern und Blütenköpfen von *Grindelia robusta* oder *Grindelia squarrosa*. Das hier untersuchte Material stammte anscheinend von ersterer Pflanze. Die Droge wurde hintereinander mit PAe., Ä., Chlf., A. u. W. extrahiert. Die Extrakte enthielten anscheinend kein Alkaloid. Folgende einzelne Bestandteile wurden aus dem alkoh. Extrakt isoliert: Ein *früchtiges Öl* von dem charakteristischen Geruch der Droge. Zur Unters. reichte die Menge nicht aus. *Ameisensäure* und etwas *Buttersäure*. Verb. aus der Klasse der Saponine konnten nicht erhalten werden, wohl aber *Proteide* u. ihre Spaltungsprodd. Ein Zucker, der anscheinend *l-Glucose* war, konnte als Osazon vom F. 205—206° isoliert werden. Auch *Tannin* war vorhanden. Der PAe.-Extrakt enthielt kein fettes Öl. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH entwickelte er viel NH<sub>3</sub> und ergab dann einen kristallinischen KW-stoff: *Hentriacontan*, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>. Platten aus Essigester. F. 68° und eine kristallinische Verb. vom F. 166°, die entweder ein *isomeres Phytosterol*, C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O + H<sub>2</sub>O, oder ein niedrigeres Homologes desselben ist. Bei der Kalischmelze des teerigen Rückstandes entstand *Ameisensäure* u. *Essigsäure*. Der Ä.-Extrakt ergab ebenfalls letztere beiden SS. und einige höhere Fettsäuren, sowie eine kristallinische Verb. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> vom F. 194°, die wahrscheinlich die schon bekannte *Doppelverb. von Protokatechusäure* u. *p-Oxybenzoessäure* darstellt. (Abhandlungen d. Wellcome Chemical Research Laboratories Nr. 57. 1—10. [Sept. 1905.] London. Sep. v. Vf.)

POSNER.

A. Gawalowski, *Einige Identitätsreaktionen und Unterscheidungsmerkmale verschiedener Menthol-salicylate*. Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung der Rkk. — Das EDELMANNsche *Salicylmenthol* ist ein Gemisch von Menthol und Menthol-salicylat; das *Salicylmenthol* SCHEUBLE u. BIBUS enthält die beiden Komponenten in einer Abbindung, welche sich gegen Kalilauge anders verhält wie salicylsaures Menthol; diese beiden salicylsauren Menthole sind wirkliche chemische Verb. aus Menthol u. dem Radikal (*Saligenin*) der Salicylsäure. — Das SCHEUBLE-BIBUSSche *Salimenthol* wird durch W. und Körperwärme nicht dissociert. Die Menthol-salicylate GAWALOWSKIScher Präparation spalten sich bei Körperwärme u. Ggw. von Hautfeuchte in ihre Komponenten. (Pharm. Post 39. 662—63. 21/10.)

BLOCH.

George M. Beringer, *Acetonkolloidium*. Schon früher (Amer. Journ. Pharm. 1892. 147) hat Vf. auf das große Lösungsvermögen des Acetons aufmerksam gemacht u. die U. S. P. hat dies dann anerkannt, indem sie Aceton als Lösungsmittel der officinellen Ölharze, mit Ausnahme des Cubebenölharz vorschreibt. Heute empfiehlt Vf. die Verwendung von Aceton zur Herst. von Kolloidium: 5 g Pyroxylin u. 1 g Kampfer mit Aceton auf 100 ccm gebracht, liefern das *Acetonkolloidium*, das etwas langsamer als das A.-Ä.-Kolloidium verdunstet aber ein viel stärkeres, durchsichtiges Film liefert, sich fest an die Oberfläche anschmieg u. ohne weiteren Zu-

satz biegsam ist. Es läßt sich leicht als Unterlage bei der Anwendung von aromatischen Phenolen, Jod, Jodoform etc. verwenden. *Acetocantharidenkolloidium*: 60 g Canthariden in Nr. 60 Pulver werden mit Aceton im Perkolator völlig erschöpft, das Perkolat wird bei 55—60° eingedampft, 4 g Pyroxylin u. 1 g Kampfer werden zugesetzt u. das Ganze mit Aceton auf 100 cem gebracht. Dies Kolloidium ist eine klare grün gefärbte Fl. u. wirkt stark blasenziehend. *Blutstillendes Kolloidium* läßt sich mit Aceton nicht herstellen, weil die Taninsäure, von der sich leicht 20 g in 100 cem Aceton lösen, auf Zusatz des Pyroxyliens wieder ausfällt. (Amer. Journ. Pharm. 78. 470—72. Oktober. [Sept.])

LEIMBACH.

## Agrikulturchemie.

Frank T. Shutt und H. W. Charlton, *Vorversuche mit einer Cyanamidverbindung als einem stickstoffhaltigen Düngmittel*. Die Vf. haben das Ca- und das K-Salz der Cyanaminokohlensäure,  $\text{CNNHCO}_2\text{H}$ , auf Weizen- und Erbsensamen einwirken lassen und festgestellt, daß 5 mg und weniger pro 100 g Boden keine schädlichen Wrkk. auf die Entw. der Pflanzen ausüben; Mengen von 10—20 mg rufen deutliche Vergiftungserscheinungen hervor, noch größere Quantitäten wirken tödlich. Das K-Salz scheint schädlicher zu sein als das Ca-Salz. — Weitere Verss. zeigen den Verlauf der Salpeterbildung aus den Salzen der Cyanaminokohlensäure. Bestimmte Bodenmengen wurden mit wss. Lsgg. der beiden Salze versetzt und dann zeitweilig auf  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  geprüft. Bei kleinen Salzengen erfolgt die B. von  $\text{NH}_3$  ziemlich schnell, während die  $\text{NH}_4$ -Salze nur langsam nitrifiziert werden. Man könnte hieraus den Schlufs ziehen, daß die salpeterbildenden Organismen vergiftet seien. Die Umwandlung des N in nützliche Form nimmt mit steigender Menge der Cyanaminocarbonate ab. Der Prozeß dürfte kaum einheitlich sein; die B. des  $\text{NH}_3$  wird wohl ein rein chemischer Vorgang sein, der durch Einw. von W. eintritt; die weitere Umwandlung erfolgt dann durch lebende Organismen, die in ihrer Tätigkeit durch größere Mengen der Cyanamidverb. gestört werden. (Chem. News 94. 150—52. 28/9.)

FRANZ.

Carlo Montanari, *Verhalten der Knochenphosphate und Mineralsuperphosphate im Boden und die durch sie bedingten Modifikationen*. Der Inhalt der Arbeit ist bereits im wesentlichen nach Chem.-Ztg. 29. 988; C. 1905. II. 1282 wiedergegeben worden. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 323—39. [20/7. 1905.] Rom. K. agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Th. Pfeiffer, P. Ehrenberg und E. Reichenbach, *Über die Stickstoffbindung im Ackerboden*. Nach eingehender, in Kürze nicht wiederzugebender Kritik der Unterss. WARBOLDS (Landw. Jahrb. 35. 1; C. 1906. I. 1041) über die N-Bindung sterilisierter Böden berichten Vf. über eigene Verss., die zu folgenden Schlufssätzen geführt haben: 1. Für Bodenunterss., welche die Aufstellung einer N-Bilanz bezwecken, sind größere Serien von N-Bestst. auf welche die Gesetze der Wahrscheinlichkeitslehre anwendbar sind, unerlässlich. — 2. Die Durchschnittsergebnisse zweier geübter Analytiker weichen auch bei zahlreicheren Parallelbestst. in einzelnen Fällen nicht unerheblich voneinander ab, doch folgen diese Abweichungen hinreichend scharf den Folgerungen aus der Wahrscheinlichkeitslehre und sind daher unvermeidlich. — 3. Bodenproben lassen sich nach Zusatz verd. SS. ohne N-Verluste trocknen und dann besser verarbeiten. — 4. Bei manchen Bodenarten (Gartenhumus) dürfen Analysenproben nicht im lufttrockenen Zustande entnommen werden, da während des Abwägens Entmischung eintreten kann. — 5. Die Behauptung

WARMBOLDS, daß sterilisierter Boden elementaren N in reichlichen Mengen binden könne, haben Vf. nicht zu bestätigen vermocht. — 6. Es ist noch kein einziger Vers. veröffentlicht, der eine nennenswerte Tätigkeit der freilebenden N-sammelnden Bakterien unter praktischen Bedingungen zu beweisen vermöchte, die bisherigen Unterss. berechtigen vielmehr zu der gegenteiligen Annahme. (Mitt. d. Landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau 3. 899—927. 10/10. [Juli]; Sep. v. Vf.) MACH.

E. Monaco, *Über die Anwendung von Leucitfelsen beim Düngen. III.* (Forts. von Staz. sperim. agrar. ital. 37. 1031; C. 1905. I. 1111.) Nach weiteren Verss. zeigt *Leuciterde* eine deutliche Wrkg. und bringt K in Lsg., während *Fluorit* keine besondere Wrkg. äufsert, ein Zusatz desselben zu Leucit ist daher nicht angebracht und bei dem hohen Preise des Fluorits im Verhältnis zu dem des Leucits nicht zu empfehlen. Ebensowenig eignet sich der Zusatz von *Glaukonit*. Die Anwendung von Leuciterde wird sich dagegen bei guten Preisverhältnissen empfehlen, zumal damit beim Anbau von Tabak, Getreide u. Reis günstige Resultate erzielt werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 340—49. [Mai 1905.] Portici.) ROTH-Cöthen.

Th. Pfeiffer, W. Schneider und A. Hepner, *Über den Einfluss des Asparagins auf die Erzeugung der Milch und ihrer Bestandteile.* In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1906. I. 586) wurde an drei Ziegen die Wrkg. einer Zulage von Asparagin, bezw. einer im N-Gehalt gleichen Aleuronatzulage zu ermitteln gesucht. Die Asparaginzulage veranlafte eine sehr günstige Beeinflussung der Milchmenge, eine Vermehrung der Trockensubstanz und eine geringfügige Erhöhung der Fettmenge und unterschied sich in diesen Wirkungen nur wenig von der Aleuronatzulage. Die Lebendgewichtsveränderungen der Tiere zeigten aber, daß das Asparagin im Gegensatz zu dem als wirkliche Nährstoffquelle dienenden Aleuronat lediglich auf Kosten einer Lebendgewichtsverminderung zur Wrkg. gelangt ist, und daher mit Recht nur als Reizstoff anzusehen ist. Vf. wenden sich anschließend gegen die Schlusfolgerungen von v. STRUSIEWICZ (Z. f. Biolog. 47. 143; C. 1905. II. 1274) bezüglich des Nährwertes der *Amidsubstanzen* und bezeichnen es auf Grund eingehender Erwägungen als durchaus verfehlt, jeden etwaigen N-Ansatz im Tierkörper unbedingt als Neubildung von Eiweiß anzusprechen, da unter gewissen Bedingungen eine aufsergewöhnliche Zurückhaltung nicht eiweißartiger N-Verbb. stattfindet. Obwohl die verschiedenen Amidverbb. sich möglicherweise im Tierkörper verschieden verhalten können (cf. E. SCHULZE: J. f. Landw. 54. 65; C. 1906. I. 1042), ist ihnen, da sie überwiegend zum mindesten hinsichtlich der N-Wrkg. als verdächtig zu bezeichnen sind, ein ins Gewicht fallender Nährwert vorläufig nicht zuzuerkennen. (Mitt. des Landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau. 3. 747—70. 10/10. [April]; Sep. v. Vf.) MACH.

E. Krüger, *Die Giftwirkung von Preßrückständen der Erdnußölfabrikation.* (cf. SCHMIDT, S. 550 u. 1283.) Die Beobachtung, daß alle Kühe eines Gutes, die Erdnußmehl erhalten hatten, unter schweren Krankheitserscheinungen eingingen, während 2 Tiere, die sonst das gleiche Futter, aber kein Erdnußmehl erhalten hatten, am Leben blieben, veranlafte Fütterungsverss. mit dem gleichen Erdnußmehl an Hammeln, Kaninchen und einer Kuh. Es traten jedoch keinerlei nachteilige Erscheinungen (auch bei der Sektion nicht) zutage. Die Giftwrkg. des Erdnußmehles scheint daher nicht lediglich von der Ggw. gewisser Stoffe, die selbst giftig wirken, sondern noch von anderen Faktoren abhängig zu sein. Vielleicht kommen auch Wechselwrkgg. gewisser im Erdnußmehl vorhandenen Stoffe mit den beigefütterten Nahrungsstoffen in Betracht. (Chem.-Ztg. 30. 999. 10/10. Göttingen. Tierphysiol. Inst.) MACH.

## Analytische Chemie.

**Karl zum Tobel**, *Ein praktisches Glas für Tüpfelanalysen und andere Färbemethoden*. Das Glas hat ungefähr die Form der Vorlage, die bei der  $MnO_2$ -Best. nach BUNSEN Anwendung findet. Zwei flache Seiten ermöglichen die Aufstellung in 2 um  $90^\circ$  verschiedenen Lagen. Bei der einen Aufstellung kann die Fl. entnommen werden, bei der anderen kann der Tropfstab oder Pinsel abtropfen. Das Fläschchen ist von äußeren Einflüssen vollkommen geschützt. (Pharm. Zeitung 51. 909. 13/10. Ravensburg.)

BLOCH.

**Miescyslaw Dominikiewicz**, *Vereinfachte Methode der Butteruntersuchung*. Da die Best. des W. in Butter besonders bei Massenuntersuchungen mit Schwierigkeiten verbunden ist, konstruierte Vf. einen *Apparat*, welcher gleichzeitig auch

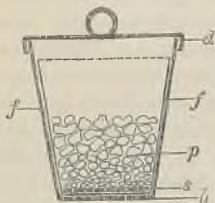


Fig. 67.

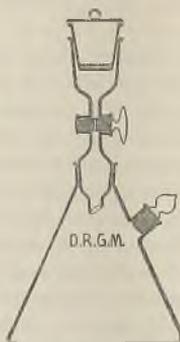


Fig. 68.

eine vollkommene Trennung von Fett und Nichtfett gestattet; derselbe ist von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig zu beziehen. Der Hauptteil des App. besteht aus einem glasierten Porzellantiegel (Fig. 67) ähnlich dem GOOCH'schen, mit Siebboden *b*, den man mit einem becherartig geformten, getrockneten und gewogenen Papierfilter *f* bedeckt, so daß seine Ränder die innere Wand des Tiegels bedecken. Auf das Filter kommt ein Porzellan-siebchen *s* und darauf eine Schicht von zuerst kleineren, dann größeren (etwa 5 mm Durchmesser) abgesieb-

ten, mit HCl gut ausgewaschenen und ausgeglühten Bimssteinstückchen. Der Tiegel kommt in den Trichter des App. (Fig. 68), welcher einen Hahn besitzt und mit dem unteren breiteren eingeschlifenen Teile mit einem Kölbchen von 100 bis 120 ccm Inhalt verbunden ist; das Kölbchen ist von einer Seite mit einem Tubus mit Glasstopfen versehen.

Die Wasserbestimmung geschieht folgendermaßen: In dem mit Deckel bedeckten Tiegel wägt man die Butter (etwa 5—6 g) ab, setzt ihn ohne Deckel auf den ebenfalls gewogenen Glasteil und stellt alles in einen Wassertrockenschrank. Wenn der Halm u. der Tubus geöffnet ist, tropft nur das reine Fett in das Kölbchen, während das Kasein an der Oberfläche des Bimssteins haftet. Das vorhandene Wasser ist nach ca. 3 Stunden verdampft, seine Menge ergibt sich aus dem Gewichtsverlust des ganzen App. — Zur Best. des Nichtfettes (Kasein, Milchzucker u. Mineralstoffe) wäscht man den Tiegel mit wasserfreiem Ä. gut aus, indem man bei geschlossenem Hahn den Tiegel in den zur Hälfte mit Ä. gefüllten Trichter setzt, nach 10-minutenlanger Extraktion den Ä. abläßt u. dies mehrere Male wiederholt, bis der zuletzt abfließende Ä. rückstandslos auf einer Glasplatte verdampft. Nach halbständigem Trocknen bei  $90^\circ$  wird gewogen; die Gewichtszunahme des Tiegels gibt die Menge des Nichtfettes an. — Die Best. der Mineralstoffe geschieht durch Glühen des Tiegels mit dem Nichtfette ev. in einer neuen Probe, welche nur durch Erwärmen im Trockenschrank von dem größten Teil des Fettes befreit zu sein braucht; bei der Berechnung ist auch das früher mitgewogene und jetzt ver-

brannte Filter zu berücksichtigen. — Durch Ausziehen des Glührückstandes mit W. geht das Kochsalz in Lsg., welches sich volumetrisch bestimmen läßt. — Soll das Kasein bestimmt werden, wäscht man den das Nichtfett enthaltenen Tiegel zuerst mit heifer verd. Essigsäure und sodann mit W. aus. Mineralstoffe u. Milchzucker gehen in Lsg., Kasein bleibt zurück. Dasselbe wird einige Male mit A., sodann mit Ä. gewaschen, getrocknet und gewogen. Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen sind niedriger als die nach KJELDAHL, ohne daß der Vf. vorläufig dafür eine Erklärung geben kann. — Die Menge des Milchzuckers kann aus der Differenz berechnet werden. — Die Fettbestimmung geschieht entweder indirekt durch Abziehen des W. und Nichtfettes von dem Gesamtgewicht der Butter oder nach Abdestillieren der bei der Nichtfettbestimmung in dem Kölbchen erhaltenen äth. Lsg. u. Wägen des Rückstandes.

Vf. belegt die Brauchbarkeit der neuen Methode durch eine Reihe von Analysen, welche nach dem neuen wie nach dem älteren Verf. ausgeführt sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 274—83. 1/9. Lodz. Städt. chem. bakteriolog. Lab.)

DITTRICH.

**H. Seibert**, *Aschenbestimmung im elektrisch geheizten Elementaranalysenofen*. Vf. teilt seine Erfahrungen über den elektrischen Verbrennungssofen (System HERAEUS) mit, die sehr günstig sind; weiters vergleichende Aschenbest. bei ungefähr derselben Temperatur im elektrischen Elementaranalysenofen, im elektrisch geheizten Muffelofen und in der kalorimetrischen Bombe. Wie v. KONEK (S. 631) fand Vf., daß man im elektrisch geheizten Elementaranalysenofen mehr Asche erhält (im Mittel 0,25 % mehr) als bei der Veraschung im Platintiegel etc. an der Luft. Verfasser hält für die Ausführung von Veraschungen die Porzellanschiffchen geeigneter als die Platinschiffchen, da bei Porzellan als einem schlechten Wärmeleiter die Gefahr einer Vergasung, bezw. Destillation eines Teiles der Substanz nicht so groß ist wie im Platinschiffchen (Ursache von fehlerhaften H-Beast. bei der Elementaranalyse!) Beim Verbrennen von Kohlen u. Porzellan- oder Platinschiffchen im Verbrennungssofen brennt im Laufe der Zeit eine feine Schicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Schiffchen ein, (bei über 500 Verbrennungen fand Vf. 10 mg Mehrgewicht). Diese Schicht gibt beim Glühen an der Luft wahrscheinlich O ab u. nimmt bei der Verbrennung im O-Strom wieder O auf. Um die hieraus sich ergebenden Fehler zu vermeiden, ist es gut, das Gewicht des Schiffchens vor u. nach der Verbrennung, sowie nach etwaigem Ausglühen der Asche an der Luft festzustellen u. eine entsprechende Korrektur anzubringen. — Die Aschenbest. selbst sollte nicht wesentlich über 800° ausgeführt werden, weil 1. beim Veraschen an der Luft im Tiegel Verluste in der Asche entstehen, die bei kalireicher Asche einige Prozente betragen können; dieser Verlust wird als Rest berechnet u. als zuviel O gefunden u. 2. weil die Elementaranalyse auch nicht bei höherer Temperatur ausgeführt wird. Bei der Verbrennung in der Bombe versprüht nicht soviel Asche, als man allgemein annimmt; es verdampft dabei, was etwa über  $\frac{1}{2}$  % Verlust ist; man darf den Rückstand aus der Bombe daher nicht als Asche benutzen. — Eine Absorption (Okklusion) von O im elektrischen Verbrennungssofen (vgl. KONEK a. a. O.) konnte Vf. bei Anwendung reiner Materialien nicht beobachten, wenn er die Schiffchen vorher im O-Strom ausglühte oder wieder so verwandte, wie sie aus dem Verbrennungssofen kommen. — Zum Schluß gibt Vf. vergleichende *Aschenbest.* einer Anzahl *Kohlen-sorten* an. (Chem.-Ztg. 30. 965—66. 3/11. Pankow-Berlin.)

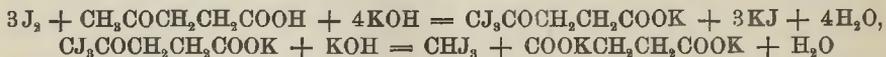
BLOCH.

**L. Rosenthaler**, *Alkalische Quecksilberjodidlösung als Reagens auf Hydroxylgruppen*. (Vgl. S. 717.) Vf. hat eine Reihe von einwertigen primären, sekundären u. tertiären Alkoholen, von mehrwertigen Alkoholen, Oxyssäuren mit alkoh. Hydroxyl, Phenolen u. Phenolsäuren, außerdem  $\alpha$ -Dichlorhydrin, Milchsäure- u. Trichlormilch-

säureäthylester in der Weise geprüft, daß er den betreffenden Körper mit NESSLERS Reagens erhitzte u. nach dem Eintritt des Siedens noch eine Minute weiter kochte. Reduziert wurde das Reagens unter diesen Bedingungen von allen Körpern mit primär- oder sekundär-alkoh. Hydroxylgruppe, mit Ausnahme von Benzhydrat, Oktyl- u. Cetylalkohol. Wurden diese 3 letzteren Verb. jedoch einige Stunden mit NESSLERS Reagens am Rückflußkühler erhitzt, so trat ebenfalls Reduktion ein. Die Körper mit tertiär-alkoh. Hydroxyl reduzieren das NESSLERSche Reagens nicht. Von den Körpern mit Phenolcharakter bewirken Phenol, Salicylsäure, Guajakol, Thymol, Resorcin, Phloroglucin und Orcin keine, die Xylenole und Kreosol nur eine unbedeutende, Hydrochinon, Brenzkatechin und Gallussäure eine energische Reduktion. — Ähnlich wie NESSLERS Reagens verhält sich auch die SACHSSEsche Fl., nicht aber die KNAPPSche Lsg.

Das NESSLERSche Reagens läßt sich demnach zur Unterscheidung der primär- u. sekundär-alkoh. Hydroxylgruppen von den tertiären u. zur Prüfung des Amylenhydrats auf Gärungsamylalkohol und der Citronensäure auf Weinsäure anwenden. Handelt es sich um einen Oxyaldehyd, dessen Aldehydgruppe gleichfalls auf NESSLERS Reagens reduzierend wirkt, so muß diese vor der Prüfung auf Alkoholgruppen auf bekannte Weise oxydiert werden. (Arch. der Pharm. 244. 373—75. 22/9. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**B. Savarè**, *Jodometrische Bestimmung der Lävulinsäure*. Vf. empfiehlt zur Best. dieser als Spaltungsprod. von Hexosen und anderen Verb. so wichtigen S. wegen ihrer großen Hygroskopizität u. Umwandlungsfähigkeit dieselbe in ihr Ca-Salz,  $(C_6H_7O_6)_2Ca \cdot 2H_2O$ , überzuführen, und dieses dann nach der Methode von MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3366) zu bestimmen. Nach derselben wird eine Lsg. des Ca-Salzes mit einer bestimmten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. in KJ, darauf mit überschüssigem n. KOH versetzt, nach dem Absetzen und Filtrieren des nach dem Schema:



gebildeten  $CHJ_3$  durch einen Goochtiiegel wird das Jod mit einer der angewandten KOH entsprechenden n. HCl in Freiheit gesetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Das als  $CaJ_2$  und  $CaJ_2O_8$  gebundene Jod bleibt unverändert. (Gaz. chim. ital. 36. II. 344—48. 3/10. [Juni.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**F. Weehuizen**, *Über einige mikroskopische Reaktionen des Pyramidons*. Als Reagenzien auf *Pyramidon* kommen in Betracht: Jodjodkalium, Brombromkalium, MAYERSche Lsg., Kaliumkadmiumjodid, Hg-Chlorid und Na-Pd-Chlorür. *Jodjodkalium* gibt man zu einer mit verd.  $H_2SO_4$  vorsichtig angesäuerten Pyramidonlsg. 1:100. Es entsteht zuerst ein rotbrauner Nd., der nach Umrühren u. Stehen eine schmutzig gelbe Farbe annimmt, u. Mk. hochgelb gefärbte Prismen u. viel dünnere Nadeln, aus einem Mittelpunkt kommend oder freiliegend, dazwischen bisweilen viele gelbe Rechteckchen. — Löst man im Reagenzrohr ein wenig Pyramidon in einigen Tropfen verd.  $H_2SO_4$  auf u. fügt man vorsichtig tropfenweise verd. *Brombromkaliumlsg.* hinzu, so färbt sich die Lsg. nach einander grün, violett, rot und gelb. Nach einigem Stehen u. Schütteln entfärbt sie sich aber, während sich gleichzeitig ein weißer Nd. absetzt, u. Mk. farblose, unregelmäßig übereinander hingeworfene Nadeln, länger u. dünner als die mit Jodjodkalium. Auf Zusatz von *Mayerscher Lsg.* gibt mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuerte Pyramidonlsg. 1:400 weißen Nd., u. Mk. nach einiger Zeit lauter Dreiecke. Mit *Kaliumkadmiumjodidlsg.* gibt Pyramidonlsg. 1:100 gleichfalls weißen Nd., u. Mk. aber Kristallrosetten, daneben einzelne 4- u.

6-eckige Kristallblättchen. Auch mit *Hg-Chlorid* entsteht ein weißer Nd., u. Mk. federartige Nadelchen, mit *Chlornatriumpalladiumchlorür*lsg. aber ein gelber Nd., u. Mk. sehr zerbrechliche, bisweilen X- und Y-förmig sich anordnende gelb gefärbte Nadelchen. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 1105—06. 20/10 [August.] Samarang.)

LEIMBACH.

A. Piutti und G. Bentivoglio, *Über die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff zum Nachweis von sanitätsgesetzlich verbotenen Farbstoffen in Teigwaren.* In Italien ist seit 1888 die Anwendung von *Martiusgelb*, *Metanilgelb*, *Viktoriagelb* und *Pikrinsäure* verboten, aber die bisher üblichen Methoden gestatten wohl den Nachweis eines dieser Farbstoffe, aber nicht von Gemischen derselben. Man verwendet jedoch vielfach zum Färben der Teigwaren Gemische von *Naphtolgelb S* mit *Martiusgelb* oder *Tropäolin*, wobei Vf. oft Zusätze, in einem Falle sogar bis 25% an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bemerkte. Vf. empfiehlt nun folgende Methode: 50 g des Teiges werden in 500 ccm sd. W. mit 2 ccm konz.  $\text{NH}_3$  alkal. gemacht, mit 60—70 ccm A. etwa 40 Min. gekocht, wenn nötig, rasch über Watte filtriert, mit 2—3 ccm verd.  $\text{HCl}$  angesäuert und mit 5—6 Strähnchen von etwa je  $\frac{1}{2}$  g entfetteter Wolle gekocht. Man löst die wiederholt mit W. gewaschene Wolle von neuem mit ammoniakal. W. kochen, säuert dasselbe mit  $\text{HCl}$  an, um die Farbe auf neuen Wollfäden niederzuschlagen, aus denen man den Farbstoff wieder mit sehr verd.  $\text{NH}_3$  extrahiert. Der gelbe Verdampfungsrückstand des Extraktes liefert mit W. eine klare Lsg. der betreffenden Farbstoffe. Beim Trocknen des Rückstandes muß man die B. und Häutchen möglichst vermeiden; wenn sie aufgetreten sind, muß man sie abfiltrieren und auf *Metanilgelb* mit verd.  $\text{HCl}$  u. auf *Pikrinsäure* mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  prüfen. Sodann prüft man 1 ccm der erhaltenen, gelben, wss. Lsg. auf die Ggw. von  $\text{NO}_2$  enthaltenden Farbstoffen, indem man mit  $\text{SnCl}_2$  unvollständig unter Zusatz von etwas  $\text{KOH}$  oder besser  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  reduziert. Tritt keine Rötung (Ggw. von  $\text{NO}_2$ -enthaltenden Farbstoffen) mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  oder *Violett*färbung (Ggw. von *Metanilgelb*) mit einer verd. S. ein, so braucht man nicht weiter zu prüfen. Andernfalls säuert man die ganze Fl. mit Essigsäure an u. schüttelt kräftig mit  $\text{CCl}_4$  durch. Dabei gehen, wie das folgende Schema zeigt, *Martius-* und *Viktoriagelb* in  $\text{CCl}_4$  über, die dann, ebenso wie die anderen in der Lsg. verbleibenden Farbstoffe, nachgewiesen werden können:

$\text{CCl}_4$ (aus der essigsäuren Lsg. der Farbstoffe).				
Löst ohne Färbung		In der Lsg. verbleiben		
Martiusgelb	Viktoriagelb	Metanilgelb	Pikrinsäure	Naphtolgelb S
Gehen wieder mit wss. $\text{NH}_3$ in Lsg. Ein Teil der Fl. gibt mit		Man verdampft auf dem Wasserbade, nimmt mit W. auf und teilt in 3 Teile		
a) $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_3$	b) mit $\text{Zn} + \text{HCl}$	I.	II.	III.
einen rosanen Nd.	eine rosa gefärbte Fl.	Gibt mit $\text{HCl}$ Violett-färbung	Gibt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eine rotbraune Färbung	Reduziert mit $\text{Zn} + \text{NH}_3$ , dann mit $\text{Zn} + \text{HCl}$ ; gibt a) mit $\text{KOH}$ Gelbfärbung und b) mit $\text{FeCl}_3$ Orangefärbung
↓	↓	↓	↓	↓
Martiusgelb	Viktoriagelb	Metanilgelb (Tropäolin G)	Pikrinsäure	Naphtolgelb S.

Die Empfindlichkeit der Methode ersieht man aus der folgenden Tabelle:

Farbstoff	In 1 ccm Lsg. nachweisbar	Angewandtes Reagens	Erhaltene Färbung
Metanilgelb . . . . .	0,001 mg	HCl	Violettrosa
Viktoriagelb . . . . .	0,03 „	HCl + Zn-Pulver	Violettrosa
Martiusgelb . . . . .	0,05 „	SnCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	Schwach rosa
Pikrinsäure . . . . .	0,05 „	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Orangerot
Naphtol S . . . . .	0,10 „	Reduktion, dann FeCl <sub>3</sub>	Orange
Naphtol S . . . . .	0,025 „	Reduktion, dann NaOH	Gelb

Nach den Verss. der Vf. ist diese Methode noch verlässlich, selbst wenn sich alle diese Farbstoffe gleichzeitig vorfinden. (Gaz. chim. ital. 36. II. 385—91. 3/10. 1906. [November 1905.] Neapel. Chem.-pharmazent. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**E. M. Gordin**, *Einige Alkaloidproben*. Zum Best. des Alkaloids in Akonitwurzeln, Brechwurz, in fl. Extrakten von Pilocarpus, Cinchona, in Extractum Physostigmatis u. Ähnlichem empfiehlt Vf., die Alkaloide mittels Ätzkalkali oder Alkali-carbonat statt mit Ammoniak aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, ihre Lsg. aber in einem mit W. nicht mischbaren Mittel direkt mit einer S. von bekanntem Titer zu schütteln, u. gibt zwei für diesen Zweck besonders konstruierte Formen des Scheidetrichters an. (Amer. Journ. Pharm. 78. 458—63. Oktober. Northwestern Univ. School of Pharmacy.) LEIMBACH.

**N. Monti**, *Eine neue Reaktion von Akonitin*. Die von PINERUA Y ALVAREZ (Chem. News 91. 179; C. 1905. I. 1671) angegebene Rk. auf *Akonitin* ist für dasselbe ebensowenig charakteristisch wie andere früher angegebene Rkk. Dagegen ist folgendes Verf. zu empfehlen: Man behandelt 1,0002—0,001 g des Alkaloids in einer Porzellanschale mit 2—4 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,75—1,76, erhitzt 5—6 Minuten auf dem sd. Wasserbade, wobei sich Akonitin höchstens etwas gelb färben darf, fügt ein Kriställchen reines Resorcin (ungefähr so viel wie das Alkaloid betrug) hinzu und erwärmt weiter. Die Fl. nimmt alsdann eine gelbrote Färbung an, die allmählich an Intensität zunimmt, nach etwa 20 Min. Erhitzen ihr Maximum erreicht und sich im Exsikkator lange hält. Verschiedene Akonitinproben zeigten folgendes Verhalten:

	F.	Verhalten gegen konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Verhalten gegen 30%ig. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
		a) k.	b) auf dem W.-Bade	a) k.	b) auf dem Wasserbade
Akonitin (krist., im Laboratorium bereitet) . . .	197—198°	farblos	hellgrau	farblos	fast farblos
Akonitin (krist., aus Japanwurzeln) MERCK . . .	180—181° unt. Zers.	„	„	„	„
Akonitin (krist., Aconitum napellum) MERCK . . .	184° unt. Zers.	„	„	„	„
Akonitin (amorph, Aconitum napellum) MERCK .	130—135° unt. Zers.	gelblich	kafee-farben	„	dunkelviolet

Die verschiedenen Akonitine gaben bei Behandlung mit rauchender HNO<sub>3</sub>, Eindampfen auf dem Wasserbade und Aufnehmen des gelben Trockenrückstandes mit alkoh. KOH-Lsg. keine violettrote Färbung, waren also frei von Pseudoakonitin. Die angegebene Rk. mit Resorcin zeigte kein anderes Alkaloid, so dass dieselbe

zum Nachweis noch von 0,0001 g Akonitin dienen kann. (Gaz. chim. ital. 36. II. 477—80. 3/10. Pavia. Städt. Lab.)  
 ROTTE-CÖTHEN.

**M. Neisser u. H. Sachs**, *Die forensische Blutdifferenzierung durch hämolytische Wirkung*. 2. Mitteilung. (Vgl. Berl. klin. Wechschr. 42. Nr. 44; C. 1906. I. 407.)  
 Ausgehend von der Tatsache, daß n. u. immunisatorisch erzeugte Hämolytine ihre Wrkg. nach dem gleichen Mechanismus entfalten, haben Vf. anstatt der zuerst verwendeten Immunsera die hämolytischen Wrkgg. des n. Serums zur Anstellung der Reaktion herangezogen und diese vereinfacht, indem die beiden notwendigen Reagenzien, Amboceptor und Komplement, welche bei Verwendung künstlich erzeugter Hämolytine getrennt zugefügt werden müssen, im n. hämolytischen Serum in einer Fl. zur Verfügung stehen. Bisher hat sich dafür das im n. Kaninchenserum enthaltene Hämolytin für Hammelblut am zweckmäßigsten erwiesen. Die hämolytische Wrkg. der verschiedenen Kaninchensera gegenüber Hammelblut ist im allgemeinen konstant; 0,25—0,15 ccm davon stellen die minimal komplett lösende Dosis für 1 ccm 5%iger Hammelblutaufschwemmung dar. Man stellt zunächst in einem Vorvers. die komplett lösende Menge des Kaninchenserums fest; dieselbe beträgt z. B. 0,25 ccm. Nun werden 0,25 ccm des letzteren mit der auf Menschenblut zu prüfenden Fl. und mit dem Antiserum (also von mit Menschenserum vorbehandelten Kaninchen herstammend) gemischt. Das Gemisch bleibt 1 Std. bei 37°, dann erfolgt Zusatz von 1 ccm 5%iger Hammelblutaufschwemmung u. abermaliges Verweilen bei 37°. Ausbleiben von Hämolyse spricht für die Ggw. von Menschenblut; in einem Kontrollvers., der bis auf das Fortlassen der auf Menschenblut zu prüfenden Lsg. in gleicher Weise angestellt ist, muß Hämolyse eintreten. Schon durch die Interferenz von  $\frac{1}{10\,000}$  ccm Menschenserum wird die Hämolyse aufgehoben und selbst 1—0,1millionstel ccm des letzteren lassen ihre Ggw. noch durch deutliche Unterschiede erkennen. Die Voreinstellung des Antiserums ist einfach u. analog dem geschilderten Verf.

An Genauigkeit kommt die Methode dem Nachweis mittels Präzipitation zum mindesten gleich. Das Verf. der Ablenkung hat sich in der Praxis bereits bewährt. (Berl. klin. Wechschr. 43. Nr. 3. Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therapie.)  
 PROSKAUER.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 32a. Nr. 175385** vom 27/10. 1904. [22/9. 1906.]

**W. C. Heraeus**, Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung von blasenfreiem Quarzglas*. Um aus Bergkristall blasenfreies (luftfreies) Quarzglas zu erschmelzen, erhitzt man nun Stücke von Bergkristall zusammen langsam bis auf eine über 600° liegende Temperatur, worauf ein Stück nach dem anderen direkt der Verglasungstemperatur ausgesetzt wird. Dabei muß darauf geachtet werden, daß man immer das unmittelbar zu verglasende Stück zu den bereits verglasten, auf der erforderlichen Temperatur gehaltenen, d. h. in einem in einem elektrischen oder Knallgasofen befindlichen Gefäß aus Kohle, Iridium oder dgl. geschmolzenen Stücken wirft und mit ihnen zu größeren MM. zusammenschmilzt.

**Kl. 39b. Nr. 174259** vom 29/10. 1904. [27/9. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 172966 vom 22/6. 1904; vgl. S. 736.)

**Conrad Claessen**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen*.

Es hat sich ergeben, daß der *Äthylidendiacetessigester*, welcher durch Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester in Ggw. von Basen, wie Piperidin oder Di-äthylamin, entsteht (vergl. LIEBIG'S Ann. 281. 104), *Kolloidiumwolle* noch leichter *gelatinirt* als der Benzylidendiacetessigester oder der Benzylidenacetessigester, so daß dieser Körper ganz besonders geeignet erscheint, als *Kampferersatz* der Zelluloidfabrikation zu dienen. Auch lassen sich Mischungen von Äthylidendiacetessigester mit Benzylidenacetessigester oder Benzylidendiacetessigester als Kampferersatz verwenden.

**Kl. 39b. Nr. 174877** vom 17/2. 1904. [28/9. 1906].

Louis Collardon, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein oder eiweißhaltigen Stoffen*. Zur Herst. plastischer MM. aus Kasein und Zellulose wird nun die letztere im Entstehungszustand, u. zwar wie sie aus Viskose (*Zellulosethiocarbonat*) in Freiheit gesetzt wird, verwendet. Dies bietet den Vorteil, daß die Viskose gleichzeitig als Lösungsmittel für das Kasein verwendet wird. Man erhält so ein elastisches, durchsichtiges Material, dessen Härtegrad von dem Verhältnis zwischen Kasein und Viskose abhängig ist; es erhärtet leichter als das aus Nitrozellulose und Kasein erhaltene Material und schwindet auch weniger als die genannte Mischung. Bei Ausführung des Verf. knetet man in eine möglichst konz. Viskoselsg. so viel unl. Kasein hinein, daß die Knetwerkzeuge eben noch durch die M. hindurchgehen können. Dabei erwärmt sich die M.; nachdem dieselbe in Formen (Platten u. dgl.) durch Walzen, hydraulische Pressen od. dgl. gebracht ist, wird sie auf 100° erhitzt, wodurch die Zers. der Viskose, die schon bei der Knetarbeit begonnen hat, zu Ende geführt und die M. getrocknet wird. Der M. können auch Härtungsmittel, wie Formaldehyd, Hexamethylentetramin u. dgl., zugesetzt werden. An Stelle der Viskose können auch andere *Hydrothiozellulosen*, z. B. die nach DRP. 137206 (vgl. C. 1903. I. 107) benutzt werden. Die Thiozellulose kann in wss., aber auch in anderer Lsg. angewendet werden.

**Kl. 45h. Nr. 175409** vom 14/7. 1904. [22/9. 1906].

Josef Franz Aßmann, Berlin, *Vorrichtung zur Regenerierung des Wassers in Fischbehältern oder dergleichen mittels ozonisierter Luft oder Sauerstoffs*. Die bei der Regenerierung des Wassers von Fischbehältern mittels ozonisierter Luft freierwende Kohlensäure macht das aus dem Regenerierungsraum austretende Gasgemisch zu weiterer Verwendung zwecks Regenerierung unbrauchbar, so daß immer neue Luftmengen benutzt werden müssen. Um dies zu vermeiden, werden die von der Regenerierung kommenden Gase durch einen mit Kohlensäure bindenden Stoffen gefüllte Kammer geleitet, so daß dieselbe Gasmenge im mehrfachen Kreislauf zur Regenerierung des Fischwassers benutzt und die Zuführung neuen Gases beschränkt werden kann.

**Kl. 57b. Nr. 175459** vom 8/6. 1904. [22/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171671 vom 27/2. 1904; vgl. S. 839.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher photographischer Schichten mit Leukokörpern organischer Farbstoffe*. Bei dem Verf. des Hauptpat. läßt sich nun die Lichtempfindlichkeit wesentlich steigern, wenn dem dort genannten Gemisch von Leukokörpern u. Stickstoffsauerstoffgruppen abspaltenden Körpern Basen der *Chinolinreihe* hinzugefügt werden.

---

Schluss der Redaktion: den 5. November 1906.