

## Apparate.

**Paul Böhme**, *Ringbrenner zum schnellen Abdampfen von Flüssigkeiten*. Eine Anzahl von Gasbrennern mit Luftregelung ist derart angeordnet, daß die Flammen entweder direkt nach unten auf die Oberfläche der abzdampfenden Fl. oder seitlich an den äußeren Rand der Abdampfschale schlagen. Die Brennröhren auf dem Ringe sind einzeln verstellbar gemacht, so daß man ihnen jede Lage geben kann. — Bei der Anwendung des Ringbrenners zur *Sauerstoffentwicklung* gestattet diese Verstellbarkeit eine gute Regelung. Die ruhige Gasentw. wird noch erleichtert durch ein durchbohrtes Rohr, das in der Achse des gasdichten, die O-Substanz enthaltenden Cylinders steckt. Der O tritt durch dasselbe nach unten aus. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 667—68. 1/10. Brünn [Mähren].) BLOCH.

**Leo Ubbelohde**, *Abgekürztes Manometer mit wieder herstellbarer Leere (für Vakuumdestillation etc.)*. Der im Original abgebildete und in seinem Gebrauch genau beschriebene App. unterscheidet sich von dem S. 191 u. ff. beschriebenen dadurch, daß er nicht nur bei sehr tiefem Vakuum und völlig luftdichten Vakuumvorlagen, sondern auch bei beliebig tiefem Vakuum benutzbar ist; man kann jeden Augenblick feststellen, ob das Vakuum über dem einen Schenkel des App. noch vollkommen ist, und wenn es das nicht ist, es leicht während des Betriebes wieder herstellen. — Zu beziehen von BLECKMANN u. BURGER, Berlin. (Chem.-Ztg. 30. 966. 3/10. Groß-Lichterfelde. Materialprüfungsamt.) BLOCH.

**C. Reinhardstöttner**, *Vorrichtung zum schnellen Füllen und Entleeren von Pyknometern*. Dieselbe besteht aus einem Röhrensysteme, welches durch ein winkelförmig gebogenes und mit Schliff versehenes Zulauf-, Ablauf- und seitliches Ansatzrohr gebildet wird. Zum Füllen des Pyknometers taucht man das Zulaufrohr in die zu bestimmende Fl., verbindet es mit dem Saugstück und saugt am Tubus an. Zum Entleeren entfernt man das (Zulauf-) Winkelrohr und treibt durch Blasen am Tubus die Fl. aus. — Zu beziehen von FR. HUGERSHOFF-Leipzig. (Pharm. Zeitung 51. 909. 13/10.) BLOCH.

**Schürhoff**, *Pipettenglas für mikroskopische Technik*. Der Gummi an den bisherigen Pipettengläsern wird durch die Reagenzien angegriffen. Zieht man statt dessen über den oberen Teil der Pipette einen ungefähr 1 cm breiten, mit wenig Glycerin angefeuchteten Gummiring und stülpt darüber ein am einen Ende zugeschmolzenes, fest anschließendes Glasrohr, so kann man durch Heben und Niederdrücken dieses Rohres in das Pipettenrohr einsaugen, resp. ausdrücken und so die Reagenzien entnehmen. Der im Original abgebildete App. läßt ein Ansteigen des Reagens in den oberen Teil und eine Verunreinigung sofort bemerken und kann leicht gereinigt werden. (Pharm. Zeitung 51. 931. 20/10. Breslau.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**F. Wald, Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?** Vf. hat diese Frage seinerzeit bejaht und greift sie nochmals auf, weil das Thema jetzt verschiedentlich behandelt wird. (Vgl. S. 195, 1229.) Man kann die stöchiometrischen Verhältnisse bei chemischen Rkk. auch studieren, ohne daß man die Anzahl und Beschaffenheit der konstituierenden Elemente kennt. Vf. stellt — auf Grund des Prinzips der Erhaltung der M. — algebraische Gleichungen auf, welche die reagierenden Bestandteile u. ihre Quantitäten enthalten. Löst man die Gleichungen nach den M. als Unbekannten auf, so sind die Gleichungen nicht mehr voneinander unabhängig, sobald die Anzahl der Bestandteile gleich oder größer als die Anzahl Ausgangskörper + Prodd. ist. Da in der Chemie erfahrungsgemäß keine Beschränkung für die Anzahl Bestandteile besteht, müssen also die chemischen Individuen nach gewissen Regeln zusammengesetzt sein. Die stöchiometrische Proportion RICHTERS für eine Rk. von dem Schema  $AB + CD = AC + BD$  ergibt sich aus den aufgestellten Gleichungen als spezieller Fall eines allgemeinen Gesetzes. Die Ableitung der multiplen Proportionen ergibt sich aus der Betrachtung, daß nur ganze Zahlen ein endliches, gemeinsames Maß haben. Da bei chemischen Verb. von qualitativ gleicher Zus. nur sprunghaft, nicht kontinuierliche Änderungen vorkommen, müssen die Indizes ganze Zahlen sein. Denn wenn  $A_nB$  möglich ist, ist auch  $A_{n-1}B$  u.  $A_{1-n}B$  möglich, u. man würde eine unendlich große Reihe von Verb. mit nur minimalen Verschiedenheiten der Zus. erhalten, wenn  $n$  nicht eine kleine, ganze Zahl ist.

Man kann die Stöchiometrie also ohne die Atomhypothese auf banale chemische Erfahrungstatsachen zurückführen. In der Valenzfrage ist die Atomhypothese sogar schädlich gewesen. Nur die Gasgesetze lassen sich noch nicht ohne Atomhypothese einfach ableiten. (Chem.-Ztg. 30. 963—64. 3/10. 978—79. 6/10. Kladno-Böhmen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**M. Gouy, Elektrokapillarität III.** (Forts. von S. 996.) Vf. untersucht zunächst die organischen Basen und ihre Salze. Die große Hg-Fläche befindet sich in einer äquivalent  $n \cdot Na_2SO_4$ -Lsg. mit  $Hg_2SO_4$ ; wenn die gel. Substanzen zu wenig leiten, werden sie der  $Na_2SO_4$ -Lsg. zugesetzt. Die schwachen organischen Salze werden in Ggw. eines großen Überschusses der betr. S. untersucht, um Hydrolyse zu vermeiden. Es ist die Frage, ob die experimentell gefundene Kurve mit der theoretisch gesuchten zusammenfällt, weil man die Potentialsprünge zwischen Meniskus und Lsg. nicht kennt. Wo man  $Na_2SO_4$ -Kurve mit und ohne Zusatz vergleichen kann, ist der Unterschied zwischen der gefundenen und der gesuchten Kurve jedenfalls minimal. — Folgende Körpergruppen werden untersucht: 1. *Starke Basen.* Tetramethyl- u. Tetraäthylammonium werden für sich und mit verschiedenen SS. untersucht, ferner Cholin, Neurin, Tetramethylarsonium, Trimethylsulfon und Triäthylsulfon. Von den Bromiden abgesehen, verhalten sich Basen und Salze ähnlich, das Maximum wird wenig herabgedrückt. Die Aktivität steigt auch hier stark mit dem Mol.-Gew. Organische u. anorganische Körper modifizieren verschiedene Teile der Kurve. Während bei anorganischen Salzen ein aktives Anion die schwache Wrkg. mancher Kationen verdeckte, verhalten sich die freien organischen Basen wie ihre Salze mit schwach oder gar nicht wirksamen SS. Bromide indessen sind sehr wirksam. 2. *Mittelstarke oder schwache Basen der Fettreihe.* Die Basen werden in  $Na_2SO_4$ -, die Salze in Säurelsg. untersucht. Man findet schräg abgeschnittene, gekappte Kurven. 17 Basen werden untersucht, aliphatische Amine und Purinderivate. Die Sulfate und Phosphate erniedrigen das Maximum im ganzen sehr

wenig, während die Basen stark aktiv sind; eine Ausnahme ist das stark aktive Kaffeinsulfat. Mit steigendem Mol. Gew. nähern sich die Kurven für die Salze u. die freien Basen einander. 3. *Basen der aromatischen Reihe*. Das Anilin und seine Homologen gibt auffallende, stark abgeschnittene u. namentlich bei hohen Potentialdifferenzen stark erniedrigte Kurven. Das Benzylamin nähert sich den fetten Aminen. Wieder sind — ausgenommen beim Pyrrol — die Salze weit weniger aktiv als die freien Basen. 4. *Ammoniumsalze*. Die Ammoniumsalze ähneln auch hier den Alkalisalzen, während das freie Ammoniak den organischen Basen nahe steht.

Vf. untersucht, wie sich das Maximum mit der Konzentration verschiebt. Methylalkohol, tertiärer Butylalkohol, Rohrzucker, Aceton, Harnstoff u. Pyridin werden in einem weiten Konzentrationsgebiet untersucht. Man findet ähnliche Verhältnisse wie bei aktiven anorganischen Stoffen. Das Maximum sinkt anfangs stark, später schwächer. Beim *Pyridin* beobachtet man deutlich zwei Kurven, die sich bei dem Trihydrat schneiden würden. Bringt man Pyridin und W. in den entsprechenden Mengenverhältnissen zueinander, so beobachtet man eine deutliche Wärmeentwicklung. Die verdünnteren Lsgg. enthalten Trihydrat + W., die konz. Trihydrat + Pyridin. Das reine Pyridin ist wirksamer als das Hydrat. Schliesslich wird eine große Reihe von Körpern mit geringem Wasserzusatz untersucht. Man findet weit stärkere Depressionen des Maximums als bei wss. Lsgg.; aber die Werte liegen alle nahe beieinander. Die aromatischen Basen sind am wirksamsten.

Bei Gemischen organischer Fl. liegen die Maxima auf einer geraden Linie, wenn die Maxima für die Komponenten wenig verschieden sind. Zusatz von anorganischen Salzen zu verd. Lsgg. von Alkoholen, Zuckerarten u. Basen erhöht die Wirksamkeit der aktiven Stoffe.

Während der Hg-Meniskus bisher stets 18° hatte, wird schliesslich der Einfluss der Temperatur (12 u. 52°) auf das Maximum in wss. Lsgg. untersucht. Für W. u. schwach wirksame Stoffe nimmt das Maximum mit steigender Temperatur in der gleichen Weise ab. Bei wirksameren Stoffen ist die Abnahme geringer und kann sogar in eine schwache Zunahme umschlagen. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 75—139. Sept.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

Harry C. Jones und Leroy Mc Master, *Die Leitfähigkeit und Viskosität von gewissen Salzen in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und den binären Mischungen dieser Lösungsmittel*. Die Abhandlung bildet die unmittelbare Fortsetzung der Unterss. von JONES und CAROLL (Amer. Chem. J. 32. 521; C. 1905. I. 578; Z. f. physik. Ch. 56. 128; C. 1906. II. 658) u. JONES u. BINGHAM (Amer. Chem. J. 34. 481; C. 1906. I. 522). Die Methoden waren die früher benutzten. Es wird gemessen die Fluidität von W., *Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton* u. ihren binären Mischungen; Leitfähigkeit u. Fluidität von *Lithiumbromid* u. *Kobaltchlorid* in diesen Mischungen. In den Mischungen der Alkohole und des Acetons mit W. durchlaufen die Leitfähigkeitswerte ein Minimum. Es ist um so stärker ausgeprägt, je tiefer die Temperatur ist, u. ist innig verknüpft mit dem in diesen Mischungen gefundenen Minimum der Fluidität. In Mischungen von Methyl- u. Äthylalkohol lassen sich die Leitfähigkeiten von LiBr nach der Mischungsregel berechnen, während bei CoCl<sub>2</sub> eine kleine Abweichung von diesem Gesetze stattfindet. Dasselbe gilt für die Fluidität in Mischungen von Aceton mit den Alkoholen; daraus folgt, dass diese Lösungsmittel bei ihrer Vermischung keine neuen Molekularaggregate bilden. Es bestätigt sich also wieder der Zusammenhang zwischen Fluidität und Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit von beiden Salzen in Gemischen von Aceton mit den Alkoholen durchläuft ein ausgesprochenes Maximum. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass dieser Verlauf durch die Verminderung bedingt ist, welche der Durchmesser der die Ionen umgebenden Hülle erfährt. Eine solche Veränderung

des von den Ionen u. ihrer Hülle eingenommenen Raumes kann sowohl ein Maximum wie ein Minimum der Leitfähigkeit erklären.

Die Temperaturkoeffizienten von Leitfähigkeit u. Fluidität sind von derselben Größenordnung. Die Leitfähigkeit von LiBr besitzt immer einen positiven Temperaturkoeffizienten;  $\text{CoCl}_2$  dagegen gibt bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Mischungen mit Aceton einen negativen Temperaturkoeffizienten. Wahrscheinlich sind seine Verbb. mit den Lösungsmitteln, die eine Vergrößerung des Ionendurchmessers bewirken, endotherm und daher bei höherer Temperatur stabiler als bei niedriger. Für ein gegebenes Lösungsmittelgemisch läßt sich stets eine Verdünnung finden, bei welcher der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit praktisch Null wird, die Leitfähigkeit also ein Maximum ist. Dies entspricht dem Maximum, das in wss. Lsgg. von anderen Forschern bei erhöhter Temperatur gefunden ist. Im allgemeinen wachsen die Temperaturkoeffizienten in wssr. wie in den bisher studierten nicht wässerigen Lsgg. mit zunehmender Verdünnung.

Das umfangreiche Zahlenmaterial kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. (Amer. Chem. J. 36. 325—409. Oktober. [Mai.] Physical Chemical Lab. JOHNS HOPKINS Univ.) SACKUR.

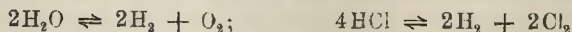
### Anorganische Chemie.

**Giovanni Pellini**, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen*. I. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 36. II. 455—64. — C. 1906. II. 427.) ROTH-Cöthen.

**Giovanni Pellini**, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen*. II. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 36. II. 465—69. — C. 1906. II. 659.) ROTH-Cöthen.

**Giovanni Pellini u. Giovanni Vio**, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Selen und Tellur*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 469—77. — C. 1906. II. 945.) ROTH-Cöthen.

**Vogel v. Falckenstein**, *Das Gleichgewicht des Deakonprozesses*. Über das Gleichgewicht des Deakonprozesses, d. h. der Rk.:  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{HCl}$  liegen Beobachtungen von LUNGE und MARMIER vor (Z. f. angew. Ch. 1897. 105; C. 97. I. 724), die sich jedoch nur über ein enges Temperaturintervall erstrecken. Deswegen wurde eine Neubestimmung vorgenommen, und zwar zunächst durch die Messung der Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Rkk. Diese Methode führte jedoch nicht zum Ziel, und es wurde zur direkten Gleichgewichtsbestimmung geschritten. Das Gleichgewicht wurde von 2 Seiten erreicht, durch Anwendung von elektrolytisch entwickeltem Chlor, das beim Durchperlen durch W. von bekannter Temperatur mit einem beliebigen Wasserdampfpartialdruck beladen wurde, und von ebenfalls elektrolytisch entwickeltem  $\text{O}_2$ , der auf ähnliche Weise mit HCl vermischt wurde. Das Gasgemisch strich durch ein sehr langes, gleichförmig geheiztes Rohr, das den Katalysator enthielt; als solcher diente bei  $450^\circ$  mit  $\text{CuCl}_2$  getränkter Asbest, bei höherer Temperatur  $\text{PtCl}_4$ . Im austretenden Gasgemisch wurde  $\text{O}_2$  volumetrisch über  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  durch Titration bestimmt. Aus den Vers. wurde die Massenwirkungskonstante:  $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}^4}$  ermittelt. Dieser experimentell gefundene Wert wurde verglichen mit demjenigen, der sich aus den Gleichgewichten der Teilreaktionen:



berechnen läßt. Für die Konstanten dieser Rkk. wurden die Werte angenommen, die NERNST neuerdings für sie aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet hat (cf. S. 397). Die folgende Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte:

$t^{\circ}$	log $K$		
	gef.	ber.	
450 . . . . .	1,49	1,52	} Verss. des Vfs.
600 . . . . .	-0,05	-0,02	
650 . . . . .	-0,40	-0,43	
430 . . . . .	1,61	1,78	} Verss. von LUNGE und MOUNIER
480 . . . . .	1,34	1,15	

(Z. f. Elektroch. 12. 763—64. 12/10. [26/9.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.)  
SACKUR.

Paul Lebeau, *Einwirkung von Fluor auf Chlor und Brom. Bromtrifluorid.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1906. I. 317; II. 1472.) Nachzutragen ist folgendes. In Ggw. von W. wird das Brom durch Fluor zunächst in *unterbromige S.*, weiterhin in *Bromsäure* verwandelt. (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 241—63. Okt.)  
DÜSTERBEHN.

Henri Moissan und Paul Lebeau, *Einwirkung von Fluor auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Nitrylfluorid.* (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 221—34. Okt. — C. 1905. II. 203 u. 292.)  
DÜSTERBEHN.

Eduard Jordis, *Zur Chemie der Silikate.* Vf. berichtet im Zusammenhang über seine und seiner Schüler Unterss. der Silikate (vgl. z. B. Z. f. anorg. Ch. 47. 180; C. 1905. II. 1514). Die Ergebnisse erstrecken sich zunächst in der Hauptsache auf solche Verbb., die auf wss. Wege gebildet werden oder dem Einfluß des W. ausgesetzt waren. Vf. berücksichtigt ferner die neuesten Forschungen TSCHERMAKS (vgl. Z. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408) und kommt zu dem Resultat, daß die von diesem Autor aufgestellten Formeln doch wohl über das hinausgehen, was aus dem Experiment gefolgert werden kann. Auffällig ist, daß im wesentlichen Metasilikate bei den bisherigen Verss. erhalten wurden, während Orthosilikate in der Natur vorkommen. Nach eingehender Berücksichtigung der Erdalkalisilikate berichtet Vf. über Unterss., die W. Hennis kürzlich beendet hat, und die sich mit der Frage beschäftigen: Was geschieht, wenn Alkalisilikate mit Metallsalzlsgg. reagieren. Es stellte sich heraus, daß diese Rkk. besonders bei Ferrisalzen sehr verwickelt sind. Denn wenn man die Komponenten nach folgender Gleichung mischt:  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 + 6\text{NaCl}$ , so erhält man nicht eine neutrale, sondern eine saure Lsg. Dabei ist die Umsetzung unvollständig. Der entstandene Nd. enthält nur  $\frac{2}{3}$  der Komponenten, während  $\frac{1}{3}$  im Filtrat geblieben ist. Der Nd. enthält aber 8% Fe, das Filtrat 8% Kieselsäure mehr. Das saure Filtrat wird beim Erhitzen rot und bleibt so. Der beim Kochen entstehende Nd. enthält 91% des vorhandenen Fe, aber nur 23% Kieselsäure. Durch NaCl scheidet das hellgelbe ursprüngliche Filtrat einen Nd. aus, der nur 70% des Fe und 10% der Kieselsäure enthält, während der Rest in der Lsg. bleibt. Wenn man die saure Lsg. neutralisiert, entsteht ein Nd., der jetzt alles Fe enthält, während etwa die Hälfte der Kieselsäure in Lsg. bleibt. Die hellgelbe ursprüngliche Lsg. wird beim Neutralisieren zunächst nach einem gewissen Zusatz getrübt, dann entsteht ein Nd. und, wenn die Neutralisation erreicht ist, wird die Fl. klar. In der erhitzten roten Lsg.

wird die Neutralisation erst durch größere Mengen Alkali erreicht. Läßt man die alkalisch gemachte Lsg. über dem Nd. stehen, so ist sie am nächsten Tag wieder neutral. Um eine alkal. Lsg. mit S. sauer zu machen, braucht man weniger S. hinzuzusetzen, als dem Alkali äquivalent ist. Mischt man  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  im Verhältnis 1 : 1, so entsteht überhaupt kein Nd., sondern eine saure Fl., die etwa dem oben beschriebenen Filtrat entspricht. Beim Verhältnis 1 : 3 entsteht eine alkal. Fl. über einem fast alles Fe enthaltenden Nd. Ähnliche Umsetzungen beobachtet man mit Ferro-, Cu und  $\text{NiSO}_4$ . Metall ist nur in den Filtraten, wenn ein Überschufs bei der Umsetzung verwandt wurde. Die Farben der Ndd. ändern sich mit Wassergehalt und Temperatur. (Z. f. angew. Ch. 19. 1697—1702. 12/10. [17/6.])

MEUSSER.

**Adolphe Minet**, *Über die Bedingungen der Anwendung und die Ausbeute des elektrischen Stromes, mit Berücksichtigung der Untersuchungen Moissans über die Verflüchtigung der Metalle.* (Vgl. z. B. S. 850.) Vf. stellt zunächst fest, daß andere Forscher schon vor MOISSAN den elektrischen Strom zur Verflüssigung und Verflüchtigung von Metallen benutzt haben, daß sie sogar mit größerem Erfolge, insbesondere mit größerer Stromausbeute und mit geringerer Stromintensität zu ungleich besseren Ergebnissen gekommen sind. Er forscht nach den Ursachen der schlechteren Resultate und findet sie zum Teil in der unvorteilhaften Anordnung, zum Teil in ungeeignetem Ofenmaterial. Er empfiehlt z. B. statt Kalk die Anwendung von Strontian und Kohle, ferner Verkleinerung der Reaktionskammer und anderes. Man ersieht aus dem tabellarisch zusammengestellten Zahlenmaterial des Originals, worauf die Folgerungen des Vfs. begründet sind. (Mon. scient. [4] 20. II. 709—17. Oktober.)

MEUSSER.

**Hartwig Franzen und O. von Mayer**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf komplexe Kobaltsalze. Kobaltochloriddihydrazin*,  $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ . Darst. durch Erhitzen von 10 g Chloropentamminchlorid, 20 g 50%ig. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade oder aus 20 g Chloroaquopentamminchlorid, 60 ccm 50%ig. Hydrazinlsg. und schließlich aus 3,2 g Luteokobaltchlorid und 10 ccm der Hydrazinlsg. beim Erhitzen auf dem Wasserbade, bis alles  $\text{NH}_3$  entwichen ist. Rosenrotes, in k. W. unl. Pulver, das, im  $\text{CO}_2$ -Strom erhitzt, das Hydrazin verliert. — *Kobaltobromiddihydrazin*,  $\text{CoBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ . Darst. durch Erhitzen von 5 g Bromopentamminbromid und 20 ccm 50%ig.  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ -Lsg. Violette, kristalline Pulver, bisweilen braunrote Kristalle gleicher Zus. — *Kobaltooxalatdihydrazin*,  $\text{Co}(\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ . Darst. aus 5 g Aquopentamminoxalat und Hydrazin. Himbeerfarbenedes Pulver aus kurzen Säulen. Beim Erhitzen in W. anscheinend beständig. — *Kobaltsulfattrihydrazin*,  $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Darst. aus 10 g Kobaltpentaminsulfat und 40 ccm 50%ig. Hydrazinhydratlsg. Lehmgelbes, in W. unl., in verd. SS. und  $\text{NH}_3$  ll. Pulver, das sich mit W. zu einem grünen Pulver umsetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3377—80. 20/10. [8/10.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

## Organische Chemie.

**Louis Henry**, *Über die Addition von unterchloriger Säure (HO)Cl an Verbindungen mit Äthylenbindung.* Unter den Verbb. mit der Gruppe  $-\text{HC}=\text{CH}_2$  hat Vf. schon vor ca. 30 Jahren das Propylen auf sein Verhalten gegen (HO)Cl untersucht und berichtet ausführlich über die Anschauungen, die er und ihm entgegen MARKOWNIKOW in jener Zeit über das Prod. der Rk. gehabt haben. Heute ist Vf. der Ansicht, daß sich bei der Einw. von (HO)Cl auf Propylen sowohl der sekundäre

*Alkohol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Kp}_{783}$ . 126—127°, als auch der *primäre*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{783}$ . 133—134°, bildet, u. dafs sie so ungezwungen die Tatsache erklärt, dafs bei der Oxydation des (HO)Cl-Additionsprod. mit Chromsäure *Chloraceton*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  aber  $\alpha$ -*Chlorpropionsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht. Ist schon ein Cl-Atom im Molekül, wie im Allylchlorid  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , so richtet es das Hydroxyl des (HO)Cl vorwiegend oder ausschliesslich an die  $=\text{CH}_2$ -Gruppe und das Cl an die  $=\text{CH}$ -Gruppe. Vf. denkt daran, zur Stütze seiner heutigen Auffassung neues, experimentelles Material zu sammeln.

Als zweite Verb. mit  $-\text{HC}=\text{CH}_2$  hat Vf. bereits im Jahre 1876 ein *Amylen*, das er sich aus Amyljodid mit alkoh. Kali hergestellt hat, das *Isopropyläthylen*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  mit (HO)Cl reagieren lassen. Das *Amylenchlorhydrin*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (OH)Cl,  $\text{Kp}_{760}$ . 142—145°, DD. 4,49, gibt mit  $\text{HNO}_3$  eine S., die bei ca. 210—215° sd., 24,3% Cl enthält und mit *Monochlorisovaleriansäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$ , wie sie von SERVAIS (Bull. Acad. roy. Belgique 1900. 695; C. 1901. I. 93. 1271) aus  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CN}$  (Kp. 154—155°) erhalten worden ist, übereinzustimmen scheint. Das vorliegende Amylenchlorhydrin hat demnach die Konstitution:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

Von Verbb. mit der Gruppe  $>\text{C}=\text{CH}_2$  ist das Isobutylen in seiner Rk. mit (HO)Cl zuerst von BUTLEROW, dann 1876 vom Vf. untersucht worden, u. BUTLEROW hat durch Reduktion, Vf. übereinstimmend durch Oxydation die Konstitution des Chlorhydrins,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , bestimmt. Heute hält es Vf. für möglich, dafs auch hier neben dem primären Alkohol dem  $\beta$ -*Isobutylenchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , die  $\alpha$ -*Verb.*  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  entstanden ist. Die Angabe von MICHAEL u. LEIGHTON, S. 311, die bei der  $\text{HNO}_3$ -Oxydation des Einwirkungsprod. von (HO)Cl auf Isobutylen keine Chlorisobuttersäure erhalten konnten, erklärt sich zur Genüge aus den veränderten Versuchsbedingungen. —  $\alpha$ -*Isobutylenchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , wurde als homogenes Prod., Kp. 126—128° aus  $\text{CH}_2\text{MgBr}$  oder  $\text{CH}_2\text{MgJ}$  und Monochloraceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  oder Monochloressigester,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , erhalten,  $\beta$ -*Isobutylenchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Kp. 132—133°, aber aus dem Isobutylenoxyd,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$  mit HCl.

Zum Schluss berichtet Vf. noch über eine Arbeit, die von ihm im Jahre 1875 zusammen mit MASSALSKE, unternommen worden ist und von den *isomeren Chlorbrompropionsäuren*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr} \cdot \text{COOH}$ , handelt. Aus Allylalkohol mit  $\text{PBr}_3$  entstand das *Allylbromid* und gab bei der Rk. mit (HO)Cl, wenn nicht ausschliesslich, so doch vorwiegend das *Chlorbromhydrin*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Kp. 197°, D<sup>o</sup>. 1,764. Aus Allylalkohol mit HCl-Gas im Rohr erhitzt, entstand das *Allylchlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , und gab mit (HO)Br zum mindesten vorwiegend das isomere *Chlorbromhydrin*,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Kp<sub>746</sub>. 197—198, D<sup>11</sup>. 1,759. Beide Chlorbromhydrine wurden durch Nitro- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch in die *Chlorbromnitrine*,  $(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und  $(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  umgewandelt, farblose, in W. unl. Fl. von der D<sup>17</sup>. 1,8, die bei ca. 200° unter teilweiser Zers. und Ausstofsung nitroser Dämpfe sd. Mit  $\text{HNO}_3$  lassen sich aus den Hydrinen mittels des l. Ba-Salzes von der gleichzeitig gebildeten Oxalsäure getrennt, die isomeren *Chlorbrompropionsäuren* als feste, kristallisierbare, in W. ll., in A. und Ä. l. Körper gewinnen, die sich bei der Dest. unter Entw. von Halogenwasserstoff bemerkbar zersetzen. Die  $\alpha$ -*Säure*  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$  schm. bei 35°, die  $\beta$ -*Säure*  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$  bei 43°. Mit alkoh. KOH liefert die  $\alpha$ -*Säure* KBr u. Monochlorakrylsäure, die  $\beta$ -*Säure* KCl u. Monobromakrylsäure. Von der  $\alpha$ -*Säure* ist auch der *Methylester*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Kp<sub>781</sub>. 185°. D<sup>17</sup>. 1,645 und der *Äthylester*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Kp. 194—195°. D<sup>18</sup>. 1,5175 dargestellt worden. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 523—57. [4/8.\*])

LEIMBACH.

**M. Konowalow**, *Über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Halogenverbindungen*. III. Mitteilung. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 537; C. 1904. II. 200.) *Isobutylchlorid* und *-bromid*. Die *Nitrierung* wurde bei 100°, also bei höherer Temperatur ausgeführt, als in der ersten Mitteilung (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 221; C. 1904. I. 1478) angegeben. Die Gesamtausbeute an Nitroverb. beträgt etwa 15% der Theorie. — *Tertiäres Chlornitroisobutan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ , vom Kp. 181—183° wird aus dem in alkoh. Alkali unl. Teil des Reaktionsprod. erhalten;  $D^{20}_D$  1,1960;  $D^{19}_D$  1,1822;  $n_D^{19} = 1,4446$ . Die Verb. kann leicht mit Zinn u. Salzsäure zu einem Basengemisch reduziert werden, aus dem sich das dem Chlornitroisobutan entsprechende *Amin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ , herausfraktionieren lässt; Kp. 120—130°;  $D^{18}_D$  0,9464;  $n_D^{18} = 1,4270$ . — Aus den Reaktionsprodd., welche in die alkal. Lsg. übergehen, ist leicht ein Gemisch von *primärem* u. *sekundärem Chlornitroisobutan*,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{Cl}$ , vom Kp. 170—175°, zu erhalten. — Aus Isobutylbromid ist durch Nitrieren das *tertiäre Bromnitroisobutan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Br}$ , vom  $K_{P_{80}}$  110 bis 115° zu gewinnen, welches neben anderen, bislang nicht identifizierten Prodd. entsteht und mittels Zinn und HCl zu einem Basengemisch zu reduzieren ist.

*Isoamylchlorid*. Die Verb. wurde behufs Nitrierung mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,075) bei 125° in Einschmelzröhren 20—25 Stdn. lang erhitzt. Die Ausbeute an Nitroprodd. betrug 26% der Theorie. Es konnte bisher nur das *tertiäre Chlornitroisopentan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , vom  $K_{P_{785}}$  203—204° isoliert werden;  $D^{20}_D$  1,1739;  $D^{20}_D$  1,1576;  $n_D^{20}$  1,4541. Die Verb. liefert bei der Reduktion mit Zinn u. Salzsäure ein Basengemisch. — Die bedeutenden MM. von Chlornitroverb., welche der Vf. nach seinem Verf. dargestellt hat, geben die Möglichkeit, aus ihnen verschiedenartige Derivate zu gewinnen und sie zu Synthesen zu benutzen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 607—12. 20/10. [8/3.] Kiew. Lab. d. Polyt.)

LUTZ.

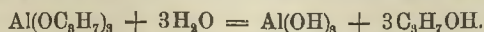
**W. Tischtschenko**, *Über die Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf Aldehyde*. Die *Esterkondensation als neue Kondensationsform der Aldehyde*. Aluminiumpropylat u. Propionaldehyd. (Forts. von S. 1309.) Über die Kondensation des Propionaldehyds sind nur zwei Arbeiten bekannt: LIEBEN und ZEISEL (Monatshefte f. Chemie 4. 10) erhielten beim Erhitzen dieser Verb. mit Natriumacetat, Methyläthylakrolein, THALBERG (Monatshefte f. Chemie 19. 154; C. 98. II. 418) bei der Einwirkung von wss. Pottaschelsg. auf Propionaldehyd, Propionaldol. — Die Einw. von Aluminiumpropylat (5 g) auf Propionaldehyd (73 g) verläuft analog der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd (vgl. S. 1310). Eine Temperaturerhöhung ist beim Zusammenbringen der beiden Körper jedoch nicht zu beobachten. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Monaten wird die Fl. vom Nd. gegossen u. fraktioniert dest. In den niedrigsten Fraktionen konnte nicht in Rk. getretener Propionaldehyd u. ferner Propylalkohol entdeckt werden. Als Hauptprod. entsteht *Propionsäurepropylester*,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$ , vom  $K_{P_{769}}$  122—124°. Weiter konnte *Parapropionaldehyd*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_3$ , vom  $K_{P_{773}}$  172—173° entdeckt werden; die Molekulargewichtsbest. nach der kryoskopischen Methode in Bzl. bestätigte das Ergebnis der analytischen und sonstigen Daten. Bei der Dest. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert die Verb. Propylaldehyd. — Die höchsten Fraktionen enthalten den *Monopropionsäureester des Hexylenglykols*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , und den *α-Methyl-β-oxypalriansäurepropylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$ ;  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$ .

Die B. des hierzu nötigen *Propionaldols* geht nach der Gleichung vor sich:





Ein Teil des Aldols liefert einen ungesättigten Aldehyd und spaltet W. dabei ab; dieses zers. einen Teil des Alkoholats unter Propylalkoholbildung:

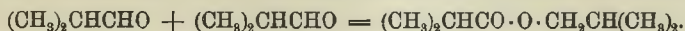


Der ungesättigte Aldehyd und ebenso Ester von höherem Mol.-Gew. konnten wegen der verhältnismäßig geringen Gesamtmasse der zur Rk. gebrachten Verb. (Aldehyd und Alkoholat) nicht aufgefunden werden.

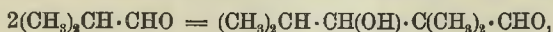
Aluminiumisobutylat u. Isobutyraldehyd. Das Verhalten von Isobutyraldehyd zu verschiedenen Kondensationsmitteln ist von zahlreichen Chemikern untersucht worden. Es zeigte sich, daß bei Verwendung einer gesättigten wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder von festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , von verd. wss. oder alkoh. Lsgg. von  $\text{NaOH}$  in der Kälte — Isobutyraldol entsteht:



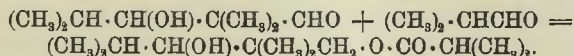
Läßt man  $\text{KOH}$  längere Zeit bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur auf Isobutyraldehyd einwirken, oder benutzt man Natriumacetat bei  $180^\circ$ , so erhält man neben dem Aldol auch den Isobuttersäureester des Oktoglykols oder dessen Verseifungsprod. Eine ähnliche Regelmäßigkeit beobachtet man bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden. — Für die Rk. mit Aluminiumäthylat verwendete der Vf. einen Isobutyraldehyd, der durch Überführung in die polymere Verb. gereinigt worden war; Kp.  $63,5-64^\circ$ . Die Menge des Aluminats betrug etwa 10% von der des Aldehyds. Man erhielt als Hauptprod. der Rk. (85%) *Isobuttersäureisobutylester* vom Kp.  $147-149^\circ$ :



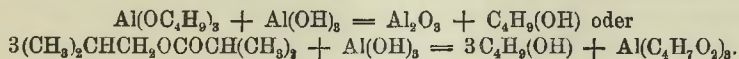
In geringerer Menge entstehen *Isobutylalkohol* und der *Isobuttersäureester des Oktoglykols*. Zur B. des letzteren mag als Zwischenprod. Isobutyraldol entstehen:



welcher mit einer weiteren Molekel Aldehyd den Ester liefert:



Die B. des Isobutylalkohols ist dadurch möglich, daß das Aluminat bei erhöhter Temperatur wie folgt zerfällt:  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 = \text{Al}(\text{OH})_3 + (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ ; das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reagiert alsdann in zweifacher Weise:



Aluminiumisoamylat u. Isovaleraldehyd. Bei der Einw. von Kaliumhydroxyd u. Pottasche auf den gewöhnlichen Isovaleraldehyd entstehen, nach den bisherigen Arbeiten, folgende Verb.: Der Aldol und der ungesättigte Aldehyd, welche dem Isopropylacetaldehyd entsprechen; der Aldol und der Isovaleriansäureester des Dekaglykols, die sich vom Methyläthylacetaldehyd ableiten lassen. Diesen Prodd. kann noch Dekaglykol, als Verseifungsprod. des Esters, und ferner eine Substanz  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$ , welche aus den Aldolen unter Wasserabspaltung entsteht, beigemischt sein.

Aus Isovaleraldehyd und Aluminiumisoamylat (etwa 10% der Aldehydmenge) entsteht hauptsächlich der *Isovaleriansäureamylester*; hierin entspricht der vorstehende Aldehyd vollkommen den bereits früher besprochenen Aldehyden. — Ferner entstehen in geringerer Menge *Amylalkohol*, der *Oxydecylsäureisoamylester*, die beiden *Isovaleriansäureester des Dekaglykols* u. andere nicht identifizierte Verb.

Gemeinsam mit **A. Alexandrow**. Aluminiumäthylat u. Önanthol. Zur Rk. wurden auf 92 g Önanthol 8 g Aluminiumäthylat genommen. Beim Zusammenbringen der reagierenden Substanzen findet starke Wärmeausscheidung statt. Nach 3 Tagen ist die Rk. beendet. Man fügt zur Reaktionsmasse verd.  $H_2SO_4$  bis zur Auflsg. der Tonerde hinzu und fraktioniert das erhaltene Öl im Vakuum. — In Analogie mit den Reaktionsprodd. der anderen Aldehyde liefs sich als Hauptprod. der *Önanthensäureheptylester*,  $C_6H_{13}CH_2 \cdot O \cdot COC_6H_{13}$ , erwarten, als Nebenprodukte Önanthaldol, der Oxytetradecylsäureheptylester u. der ihm metamere Önanthensäureester des Tetradecylglykols, ferner die beiden entsprechenden Äthylester. — Den Vf. gelang es nur, den Önanthensäureheptylester aus dem Gemisch der Verb. zu isolieren; Kp. 276,5—278,5°; Kp<sub>24</sub>. 157,5—158,5°. Er gab als Verseifungsprodukte Önanthensäure u. Heptylalkohol vom Kp. 173—176° u. wurde hierdurch identifiziert.

Gemeinsam mit **A. Grigorjew**. Aluminiumäthylat und Chloral oder Bromal. Die Rk. wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Bzl. durchgeführt. Als Hauptprod. resultieren der *Trichloressigsäuretrichloräthylester*,  $CCl_3 \cdot CO \cdot OCH_2CCl_3$ , und der *Tribromessigsäuretribromäthylester*,  $CBr_3CO \cdot OCH_2CBr_3$ . Eine ausführliche Beschreibung der beiden Rkk. wird späterhin veröffentlicht werden.

Gemeinsam mit **M. Wischnjakow**. Aluminiumäthylat und  $\alpha$ -Bromisobutyraldehyd. Zu 48 g des in 100 g Bzl. gel. Aldehyds wurden 5 g Aluminiumäthylat gefügt. Nach einer Woche wurde das Reaktionsprod. in üblicher Weise verarbeitet. Hauptsächlich entsteht der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- $\alpha$ -bromisobutylester,  $(CH_3)_2CBr \cdot COOCH_2CBr(CH_3)_2$ , vom Kp<sub>8,5</sub>. 114—117°. Befehs Identifizierung erhitzte man den Ester mit HBr in Einschmelzröhren auf 140° u. erhielt *Isobutylenbromid* vom Kp. 146—148° u.  $\alpha$ -Bromisobuttersäure vom F. 48°; grofse, tafelförmige Kristalle:



Diesem Ester war wahrscheinlich etwas  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester (?) beigemischt, der sich durch wechselseitige Zers. des  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- $\alpha$ -bromisobutylesters und des Aluminiumäthylats gebildet haben mag.

Gemeinsam mit **N. Ssum**. Aluminiumäthylat u. *m*-Nitrobenzaldehyd. 200 g des Aldehyds werden in 10% iger benzolischer Lsg. mit 4—5 g Aluminiumäthylat zur Rk. gebracht. Nach 2—3 Wochen werden die ausgeschiedenen Kristalle durch Kristallisation aus Bzl. gereinigt. Sie stellen den *m*-Nitrobenzoesäure-*m*-nitrobenzylester,  $(NO_2)_2C_6H_4COO \cdot CH_2C_6H_4(NO_2)$ , vom F. 143—144° vor; gelbliche Kriställchen, wl. in Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Ä., Aceton, Eg., k. Bzl., k. Chlf.; ll. in h. Bzl. u. h. Chlf. — Durch HBr kann der Ester in *m*-Nitrobenzoesäure vom F. 139—140° und *m*-Nitrobenzylbromid gespalten werden.

Gemeinsam mit **M. Gushow**. Aluminiumäthylat und *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd. Mit *o*-Nitrobenzaldehyd erhält man *o*-Nitrobenzoesäure-*o*-nitrobenzylester (?) vom F. 104—106°; doch konnte der exakte Identifizierungsbeweis nicht geliefert werden. — Besser wurde die Rk. mit *p*-Nitrobenzaldehyd studiert, welche man in benzolischer Lsg. vornahm. Es entsteht der *p*-Nitrobenzoesäure-*p*-nitrobenzylester,  $C_6H_4(NO_2)COOCH_2C_6H_4NO_2$ ; gelbliche Kristalle vom F. 171—172°; wl. in A., Ä., PAe. und anderen gewöhnlichen Solvenzien. Mit HBr liefert der Ester in glatter Rk. *p*-Nitrobenzoesäure und *p*-Nitrobenzylbromid. — Dem Ester ist wahrscheinlich etwas *p*-Nitrobenzoesäureäthylester, infolge teilweiser Umsetzung mit Aluminiumäthylat, beigemischt. — Der Vf. stellte auch Verss. mit ungesättigten Aldehyden an, ohne bestimmte Resultate zu erhalten, weil diese Verb. unter dem Einfluss von Aluminiumalkoholaten sehr leicht verharzt oder oxydiert werden.

Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, dass die gesättigten aliphatischen und aromatischen Aldehyde unter dem Einfluss von Alkoholaten des Al in Ester übergehen. Die Rk. verläuft hier in gleicher Weise wie mittels Alkalien; nur entstehen

in letzterem Falle an Stelle der Ester Alkohole u. SS., d. h. die Verseifungsprodd. Die Rk. von CANNIZZARO findet also auch für Fettaldehyde statt.

Die beschriebenen Arbeiten des Vf. zeigen, daß bei der Verwandlung der Aldehyde in Ester die Aldehydgruppe, nicht aber das an sie gebundene Radikal eine Rolle spielt. Nichtsdestoweniger zeigen aber die Ester der Ameisensäure, welche ebenfalls die Gruppe CHO enthalten, diese Kondensationsrk. nicht. — Ketone, welche die Gruppe CO, also keinen Wasserstoff enthalten, unterliegen ebenfalls dieser Rk. nicht, wie Verss. mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  einerseits und Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon u. Diäthylketon andererseits zeigten. Zu negativem Resultat führten auch Verss. mit Acetal und Paraldehyd.

Als Kondensationsmittel eignen sich alle Aluminate, sowohl diejenigen mit Radikalen der primären, als diejenigen mit Radikalen der sekundären u. tertiären Alkohole.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen ruft die Esterkondensation der Aldehyde nicht hervor. Von den Alkoholaten der anderen Metalle scheinen besonders diejenigen des Na, Mg, Zn für die vorliegende Rk. geeignet zu sein, die Verbb. säurebildender Elemente, wie  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , nicht.

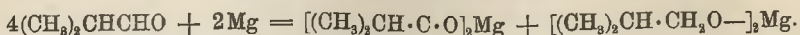
Verss. zur Erklärung des Mechanismus der CANNIZZAROSCHEN Rk. Solche Verss. sind von GERHARDT und CAHOUS (Ann. Chim. Phys. [3] 1. 81), V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1740), E. WAGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1237; C. 88. 775), FAWORSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27. 44), NEF (LIEBIGS Ann. 287. 342; 298. 301; C. 95. II. 637; 98. I. 314), CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 646; C. 87. 514) veröffentlicht worden. Vf. zeigt auf Grund seiner Arbeiten, daß keiner dieser Verss., die Einw. der Alkalien und Alkoholate auf die Aldehyde zu erklären, den Tatsachen genügt. Dieser Schluß findet seine Bestätigung noch darin, daß die Umwandlung der Aldehyde in SS. und Alkohole oder in Ester auch ohne Anteilnahme der erwähnten Reagenzien vor sich gehen kann. Der Mechanismus dieser Rk. bleibt vorläufig ebenso unaufgeklärt, wie derjenige der Umwandlung der Aldehyde in Para- oder Metapolymere oder in Aldole u. Benzoin.

Zum Schluß weist der Vf. darauf hin, daß eine Umwandlung der Ester in Aldehyde bis jetzt nicht beobachtet worden ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 482—539. 20/10. [28/1.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. Tischtschenko und G. Grigorjew, *Über die Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Isobutyraldehyd*. LEDERER (Monatshefte f. Chemie 22. 536; C. 1901. II. 762) fand, daß bei der Einw. von Na auf Isobutyraldehyd als Hauptprod. der Isobuttersäureester des Oktoglykols und nebenher etwas Isobutylalkohol entsteht. Die Rk. verläuft etwa in gleicher Weise wie mit Natriumhydroxyd. Deshalb setzte dieser Autor voraus, daß während der Rk. infolge der Luftfeuchtigkeit das Na in NaOH übergeht, und der dabei entstehende Wasserstoff die Reduktion des Aldehyds in den Alkohol bewirkt. Diese Erklärung schien den Vff. nicht genügend. Sie ersetzten behufs Prüfung derselben das Na durch Magnesiumamalgam. Mit Luftfeuchtigkeit mülste dasselbe Magnesiumhydroxyd geben, welches bei gewöhnlicher Temperatur weder die Aldol-, noch die Esterbildung hervorruft; diese Rk. könnte also nur den Aldehyd in Isobutylalkohol überführen, wenn die Ansicht von LEDERER richtig wäre. Die Vff. erhielten jedoch ein vollkommen anderes Resultat. — 100 g Isobutyraldehyd und 4 g des Amalgams reagieren leicht miteinander unter lebhafter Erwärmung. Im Reaktionsprod. konnten *Isobutylalkohol*, *Isobuttersäureisobutylester*, der *Isobuttersäureester des Oktoglykols*, der *Disobuttersäureester des Oktoglykols*, der *Isobutylester der Oxyssäure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$* , das *Isobutyryn des Oxyoktylsäureisobutylesters (?)*, der *Oktoglykol* nachgewiesen werden. Analoge Verbb. werden auch bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd erhalten (vgl. S. 1310). Die Vff. schlossen daraus, daß bei der Einw. von Magnesiumamalgam auf den Isobutyraldehyd

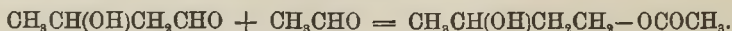


zunächst ein Ersatz des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe durch Magnesium und Reduktion eines Teiles des Aldehyds unter B. von Magnesiumalkoholat stattfindet:

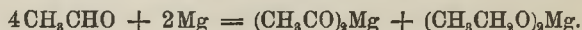


Unter dem Einfluß des Alkoholats entstehen alsdann aus dem Aldehyd die oben-erwähnten Produkte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 540—47. 20/10. [14/2.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

**W. Tischtschenko und M. Woronkow**, *Über die Einwirkung von Magnesium-amalgam auf Acetaldehyd*. Nach MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 473; C. 1902. I. 743) erhält man bei der Einw. von Magnesiumamalgam auf Acetaldehyd  $\beta,\gamma$ -Dioxybutan oder Pseudobutylenglykol,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , als ob unter diesen Bedingungen eine Reduktion des Aldehyds vor sich ginge, entsprechend der Reduktion des Acetons zu Pinakon oder des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin mittels Natriumamalgam. Da dieses Ergebnis nicht mit den Unterss. des einen Autors (s. vorst. Abhandlungen) übereinstimmt, wurden entsprechende Verss. vorgenommen. Magnesiumamalgam wurde in kleinen Portionen in Acetaldehyd unter Abkühlung eingetragen. Man erhielt als Prodd. der Rk. *Aldol*, *Crotonaldehyd*, den *Essigester des  $\beta$ -Butylenglykols*;  $\beta,\gamma$ -Dioxybutan hingegen konnte nicht unter den Reaktions-verbh. aufgefunden werden. — Die B. des Essigesters des  $\beta$ -Butylenglykols kann man durch Esterkondensation des anfangs entstehenden Aldols mit Acetaldehyd erklären:

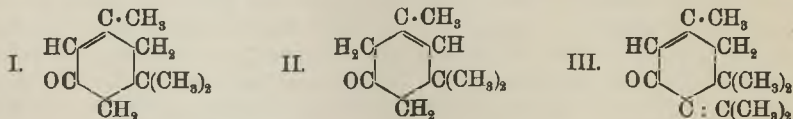


Als Kondensationsmittel ist hier, wie beim Isobutyraldehyd, ein Magnesium-alkoholat anzunehmen, welches sich bei der Einw. des Amalgams auf den Acet-aldehyd bildet:



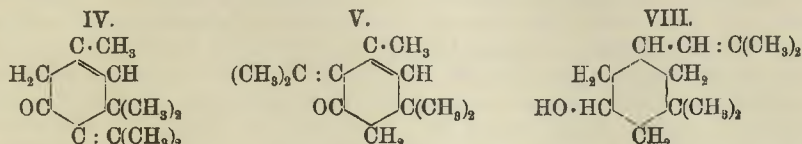
(Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 547—50. 20/10. [14/2.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

**E. Knoevenagel und Rudolf Schwartz**, *Synthese eines Ketons von der Zusammensetzung des Xylitons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$* . Von den bei der *Kondensation des Acetons mit Alkalien oder SS.* neben *Mesityloxyd*, *Phoron* und *Iso(aceto)phoron* auftretenden Ketonen sind bisher nur die Verbh. der Zus.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  etwas eingehender untersucht worden. Aus den oberhalb  $230^\circ$  sdd., als *Xylitole* oder *Xylitharze* bezeichneten Prodd. dieser Rkk., und zwar aus den bei der Einw. von HCl auf Aceton in der KAHLBAUMSchen Fabrik erhaltenen „Rückständen der Phorondarst.“ isolierte PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 586) seinerzeit das bei  $251\text{—}252^\circ$  sd., nach

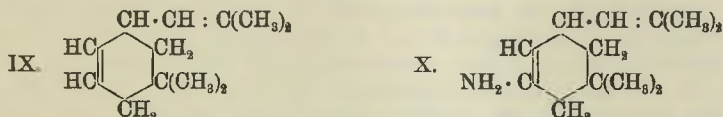


Geraniumöl riechende u. mit schwefiger S. sich nur langsam verbindende *Xyliton*, während ein ähnliches Keton von gleicher Formel bereits um 1840 von LOEWIG, sowie WEIDMANN u. SCHWEIZER — jedoch nur in unreinem Zustande — aus dem bei der alkal. Acetonkondensation auftretenden Gemisch abgeschieden worden war. — Bei der *Einw. von Na-Äthylat auf Aceton* haben nun KERP und MUELLER LIEBIGS Ann. 299. 203; C. 98. I. 387) neben *Mesityloxyd* u. *Isophoron* ein Prod. gewonnen, das sie für identisch mit PINNERS *Xyliton* halten, das aber in Wirklich-

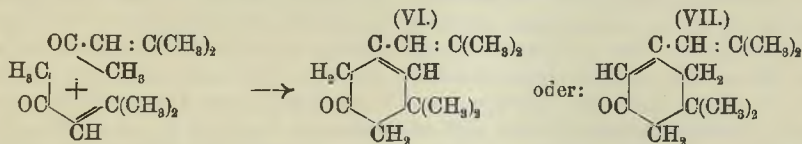
keit davon verschieden ist und dem im folgenden Ref. beschriebenen  $\alpha$ -Isoxyliton entspricht. — Für das Iso(aceto)phoron haben KNOEVENAGEL u. FISCHER (LIEBIGS Ann. 297. 186; C. 97. II. 702), sowie BREDT u. RUEBEL (LIEBIGS Ann. 299. 186; C. 98. I. 384) die Formel I. angenommen, während KERP u. MUELLER die Formel II. bevorzugen und dementsprechend für ihr Xyliton (=  $\alpha$ -Isoxyliton), das als Isopropylidenderivat des Isophorons erscheint, die Formeln IV. und V. in Erwägung



ziehen. Demgegenüber weisen Vff. darauf hin, daß auch die aus I. sich ableitende Formel III. mit dem Verlauf der Oxydation des Ketons im Einklang steht, da sie die B. der Ketonensäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und deren spätere Umwandlung in asymm. Dimethylbernsteinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , ebenso

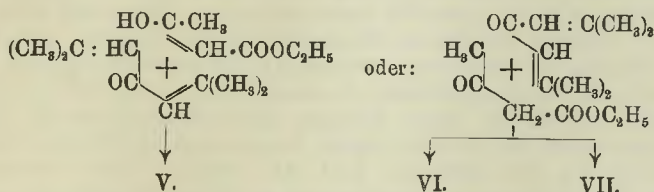


gut verstehen läßt. Ferner kann das Keton von KERP und MUELLER auch durch Kondensation zweier Mol. Mesityloxylid im Sinne des Schemas:



entstanden sein, was einer Rk. zwischen Aceton u. dem beim Isophoron in Nachbarstellung zur Doppelbindung stehenden Methyl entsprechen würde.

Eine Aufklärung der aus Aceton hervorgehenden Xylitone erschien auf synthetischem Wege in ähnlicher Weise möglich wie früher beim Isophoron. Eine Kondensation des (Aceto)Phorons mit Acetessigester bei Ggw. von Na-Äthylat ergab 3 Möglichkeiten für die Konstitution des nach Ausstufung der Carboxäthylgruppe auftretenden Xylitons:



Von diesen halten Vff. die letzteren für die wahrscheinlicheren u. bezeichnen demgemäß das *synthetische Xyliton* im Sinne der Formeln VI. und VII. als *1-Isobutenyl-3,3-dimethyl-5-cyklohexanon*; allerdings erscheint ihnen auch Formel V. als nicht ausgeschlossen.

Eine Wiederholung der Arbeiten von PINNER, sowie von KERP und MUELLER (vgl. die beiden folgenden Ref.) hat erkennen lassen, daß die von diesen beschrie-

benen Xylitone miteinander, aber auch mit dem synthetischen Präparat nicht identisch sind; außerdem wurde in dem mittels  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  aus Aceton gewonnenen Gemisch noch ein viertes Isomeres von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  aufgefunden.

Zur *Darst. des 1-Isobutenyl-3,3-dimethyl-5-cyklohexenons* wurde 1 Mol Acetessigester in die Lsg. von 1 Atomgewicht Na in A. eingetragen und dann 1 Mol Phoron hinzugefügt. Nach 5–6-tägigem Stehen wurde das Gemisch noch 3 Stdn. erwärmt, wobei es vollständig erstarrte. Als hierauf mit  $10\%_{\text{ig}}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert wurde, trat bereits starke  $\text{CO}_2$ -Entw. ein, doch wurde zur Vollendung der Verseifung noch 5–6 Stdn. erhitzt. [Letztere Maßnahme dürfte nach den Erfahrungen von MERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 979; C. 1906. I. 1015) bei dem Aufbau des Isophorons aus Mesityloxyd und Acetessigester allerdings entbehrlich sein, denn die erwähnte  $\text{CO}_2$ -Entw. deutet darauf hin, daß auch hier der primär entstehende Carbonsäureester — mindestens schon zum großen Teil, wenn nicht vollständig — bereits durch die in der ersten Phase der Rk. frei werdende NaOH verseift worden ist.] Das von den Vff. erhaltene, gelbbraune Öl lieferte beim Fraktionieren unter 12 mm Druck bei  $90\text{--}128^\circ$  vorwiegend Phoron, dann bei  $128\text{--}140^\circ$  als Hauptprod. das erwartete Keton und schließlich bei  $140\text{--}170^\circ$  ein dunkelgelbes, noch nicht näher untersuchtes Öl, das vermutlich durch Eintritt eines weiteren Acetonrestes in die Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  entstanden ist und die Zus.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$  haben dürfte. Im Rückstand hinterblieb ein zähes Harz. — Aus der Hauptfraktion konnten  $50\text{--}60\%$  der Theorie an Isobutenyldimethylcyklohexanon isoliert werden;  $\text{Kp}_{12}$ .  $132\text{--}134^\circ$ ,  $\text{Kp}_{750}$ .  $246^\circ$  (fast unzers.);  $\text{D}^{18}_4$ . 0,9387;  $n_D^{18} = 1,5185$ ; die Mol.-Refrakt. wurde zu ca. 57,45 beobachtet, während sich für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}\overline{\text{F}}_2$  54,63 und für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}\overline{\text{F}}_3$  55,57 berechnet. Die Abweichung ist wahrscheinlich — wie in ähnlichen Fällen — auf die Nachbarstellung zweier Doppelbindungen zurückzuführen. — In Chlf. nimmt das Keton etwa 4 Atome Brom auf; das ölige Prod. zers. sich jedoch leicht unter Abspaltung von HBr. — *Phenylhydrason*. Derbe, bei  $80\text{--}81^\circ$  schm. Kristalle aus Eg., die an der Luft sehr rasch verharzen, unter A. aber beständiger sind; unl. in W. — *Oxim*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Nadeln aus Ä.; zeigt nach dem Umkristallisieren aus verd. A. einen zwischen  $85$  und  $108^\circ$  schwankenden F.; ll. in A., Ä., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , schwerer in Lg. und verd. A. — *Semicarbazon*. Kristalle aus verd. A.; F.  $167$  bis  $168^\circ$ . — Von Na + A. wird das ungesättigte Keton zum *3-Isobutenyl-1,1-dimethyl-5-cyklohexanol* (VIII.) reduziert, wobei (ähnlich der Umwandlung des Carvons in Dihydrocarveol) die Doppelbindung der Seitenkette erhalten bleibt. Daß diese Auffassung richtig ist, folgt auch aus der Feststellung, daß der neue Alkohol schon in der Kälte sich mit Disulfit vereinigt, was ein Cyklohexenonderivat nicht tun würde. Öl;  $\text{Kp}_{12}$ .  $122\text{--}123^\circ$ ;  $\text{D}^{18}_4$ . 0,889;  $n_D = 1,4698$ ; Mol.-Refrakt. 56,89 (ber. 56,52). — Nimmt 2 Atome Brom auf, doch ließ sich das entstehende ölige Prod. infolge zu leichter Abgabe von HBr nicht reinigen. — Das *Acetat* zeigt den Kp.  $244\text{--}247^\circ$ . — Durch Oxydation mit Chromsäuremischung zunächst unter Kühlung, dann bei  $55^\circ$  ging der Alkohol in *3-Isobutenyl-1,1-dimethyl-5-cyklohexanon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ , über; dünnfl. Öl von charakteristischem Geruch;  $\text{Kp}_{12}$ .  $109\text{--}110^\circ$ ;  $\text{D}^{18}_4$ . 0,8823;  $n_D = 1,1397$ ; Mol.-Refrakt. 56,16. Letzterer Wert stimmt mit dem für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}\overline{\text{F}}_1$  zu 55,03 berechneten nur schlecht, besser dagegen mit der für den desmotropen Alkohol  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}\overline{\text{F}}_2$  sich ergebenden Zahl 55,97 überein. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Kohlenstoffdoppelbindung der Seitenkette (vielleicht auch schon bei dem zugehörigen Cyklohexanol) von der  $\beta,\gamma$ - in die  $\alpha,\beta$ -Stellung zum Sechsring gerückt ist. — Verss., die Anzahl der Doppelbindungen durch Addition von Brom zu ermitteln, schlugen fehl, da bereits vor Verbrauch von 1 Mol des Halogens HBr-Entw. eintrat. — Beim Erwärmen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  geht der Alkohol unter Verlust von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in ein *3-Isobutenyl-1,1-dimethylcyklohexen* (IX.) über; Kp.  $195\text{--}196^\circ$ ;  $\text{D}^{24}_4$ . 0,8246;  $n_D = 1,4653$ ; Mol.-Refrakt. 55,02, ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\overline{\text{F}}_2$  54,45; das bei

der Bromanlagerung entstehende Tetrabromid gibt ebenfalls leicht  $\text{HBr}$  ab. — Als Nebenprod. trat bei der Darst. des KW-stoffes ein dickfl. Öl vom  $\text{Kp}_{10}$ , 185—200° auf, das ein Polymerisationsprod. sein dürfte. — Das Oxim des Isobutenyldimethylcyklohexenyl liefert bei der Reduktion mit  $\text{Na} + \text{A}$ . das *3-Isobutenyl-1,1-dimethylcyklohexenyl-5-amin* (X.) als Öl, das den charakteristischen Geruch der hydroaromatischen Basen aufweist u. ziemlich unbeständig ist. Beim Erhitzen der Lsg. in konz.  $\text{HCl}$  spaltet sich Salmiak ab, u. es bildet sich ein öliger KW-stoff. — Sulfat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kristalle; F. 115—116°; ll. in  $\text{W}$ ., sl. in  $\text{A}$ . — Mit Phenylsenföl vereinigt sich das Amin zu dem *Sulfoharnstoff*  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ; Kristalle aus verd.  $\text{A}$ .; F. 129—130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3441—51. 20/10. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

**E. Knoevenagel und Leo Blach**, *Über die höhermolekularen Kondensationsprodukte des Acetons (alkalische Kondensation des Acetons)*. Eine genauere Vergleichung des im vorausgehenden Ref. beschriebenen synthetischen Xylitons, d. h. des 1-Isobutenyl-3,3-dimethyl-5-cyklohexenons, mit dem durch  $\text{Na}$ -Äthylat aus Aceton gebildeten Xyliton von KERP und MÜLLER hat die Verschiedenheit dieser beiden Ketone  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  ergeben, wenn es auch zurzeit noch an einer plausiblen Deutung dieser Isomerie fehlt. In dem von KERP zur Verfügung gestellten Material wurde gleichzeitig noch ein höher sd. Keton derselben Formel u. in dem mit Hilfe saurer Agenzien gewonnenen Gemisch (vgl. das folgende Ref.) noch ein weiteres Isomeres entdeckt; Vff. schlagen deshalb vor, die verschiedenen Xylitone in der Nomenklatur wie folgt zu unterscheiden: Die aus Aceton unter der Mitwirkung von  $\text{SS}$ . sich bildenden Ketone  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  werden als eigentliche *Xylitone* von den mittels Alkalien erhältlichen *Isoxylitonen* unterschieden. Von letzteren erhält das von KERP und MÜLLER zuerst aufgefundene Isomere den Namen  $\alpha$ -*Isoxyliton*, während dem von den Vffn. entdeckten Prod. der Name  $\beta$ -*Isoxyliton* gegeben wird. Das Xyliton von KNOEVENAGEL u. SCHWARTZ soll dagegen die rationelle Bezeichnung 1-Isobutenyl-3,3-dimethyl-5-cyklohexenon behalten. — Ein von den Vffn. hergestelltes Präparat dieser Verb. zeigte folgende Eigenschaften:  $\text{Kp}_{12}$ . 133°;  $\text{D}^{15}_4$ . 0,9412;  $n_D = 1,5231$ ; F. des Oxims 98°, des Semicarbazons 168—169°. — Bei 24-stdg. Kochen mit Ameisensäure trat hydrolytische Spaltung in *Aceton* und *Iso(aceto)phoron* ein. — Durch außerordentlich oft wiederholte Fraktionierungen konnte aus dem KERPschen Xylitonmaterial schließlich das  $\alpha$ -*Xyliton* mit folgenden Konstanten rein erhalten werden:  $\text{Kp}_{11}$ . 117—118°;  $\text{D}^{16}_4$ . 0,9396;  $n_D = 1,5249$ ; Mol.-Refr. 58,04; das Oxim ist ölig, das Semicarbazon schm. nach mehrmaligem Umlösen aus verd.  $\text{A}$ . bei 158—159°. — Die Spaltung mit Ameisensäure gab kein klares Bild, da erhebliche Verharzung eintrat; Aceton war überhaupt im Destillat nicht nachzuweisen, u. die Entstehung von Isoacetophoron ist unsicher geblieben; zweifellos wird das  $\alpha$ -Xyliton — falls überhaupt — viel schwerer hydrolysiert, als das synthetische Xyliton. — Die Fraktionen vom  $\text{Kp}_{11}$ , 129—131,5° stellten das  $\beta$ -*Isoxyliton* dar;  $\text{D}^{15}_4$ . 0,9538;  $n_D = 1,5196$ ; Mol.-Refr. 56,70; das Oxim ist ein zähfl. Öl, das Semicarbazon schm. bei 175°; eine Spaltung mit Ameisensäure gelang auch hier nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3451—57. 20/10. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

**E. Knoevenagel und Hans Beer**, *Über die höhermolekularen Kondensationsprodukte des Acetons (saure Kondensation des Acetons)*. Als Ergebnis der Verss. ist anzuführen, daß PINNERS Xyliton sicher verschieden ist vom  $\alpha$ - und  $\beta$  Isoxyliton, sowie von dem synthetischen Xyliton (vgl. die beiden voranstehenden Ref.). — Das Ausgangsmaterial bildeten zwei verschiedene, in der KAHLBAUMSchen Fabrik angesammelte „Rückstände von der Phorondarstellung“. Das eine dieser Präparate war ein schwarzes, zähfl., neutral reagierendes Öl; etwa 950 g desselben gaben in

5 Fraktionen vom  $K_{p_{20}}$  25–200° ca. 530 g Öl und 400 g harziger Massen. Durch häufig wiederholte Destst. liefs sich das Öl schliesslich in die in der Tabelle unter Nr. I.–IV. aufgeführten Körper trennen; von diesen waren I. und II. ziemlich leichtfl., hellgelb und rochen schwach nach Geraniumöl, bezw. bei höherer Temperatur auch kampferartig; III. und IV. sind dunkelgelb und zähfl. — Die zweite Probe der „Phoronrückstände“ war sehr konsistent und liefs sich infolge zu starken Schäumens weder unter gewöhnlichem Druck, noch im Vakuum fraktionieren; dagegen gelang die Zerlegung mit Hilfe von zuerst auf 125°, dann auf 160° überhitztem Wasserdampf. Aus 300 g des ursprünglichen Harzes erzielten Vf. so 30–35 g eines gelben Öles, das durch öfteres Fraktionieren unter 11 mm Druck schliesslich in die beiden in der Tabelle unter Nr. V. und VI. aufgeführten KW-stoffe zerlegt werden konnte; die Prodd. — stark lichtbrechende, fast farblose Öle von schwachem Geruch — dürften jedoch noch durch O-haltige Verbb. verunreinigt gewesen sein.

Körper	Formel	$K_{p_{11}}$	$D^{16}_4$	$n_D^{16}$	Mol.-Refrakt.	Mol.-Gew.
I.	$C_{15}H_{24}O_2$ (?)	120–121°	0,9417	1,4990	—	—
II.	$C_{19}H_{18}O$	127–128°	0,9360	1,5053	56,44	—
III.	$C_{19}H_{20}O$ (?)	137–138°	0,9478	1,5400	—	—
IV.	?	141–142°	0,9509	1,5447	—	—
V.	$C_{15}H_{24}$ (?)	127–128°	0,9062	1,5338	69,8	195, 192
VI.	$C_{18}H_{30}$ oder $C_{21}H_{36}$ (?)	140–141°	0,9413	1,5426	—	257, 262

Der Körper I. dürfte durch Addition von 1 Mol. Aceton an ein Xyliton  $C_{12}H_{16}O$  entstanden sein; doch lieferte er kein Oxim, und auch das Semicarbazon (Kristalle aus A.; F. 148°) gab keine auf die normale Zus. stimmenden Analysenzahlen; mit Alkalidisulfit erhält man ein kristallisiertes Prod. — Der Körper II. ist identisch mit PINNERS *Xyliton*; sein Oxim blieb ölig, das Semicarbazon fiel beim Eingiefsen von W. in die h. alkoh. Lsg. in bei 150° schm. Blättchen aus; die Disulfitverb. war ebenfalls kristallisiert; beim Kochen mit Ameisensäure trat langsam Zers. ein, doch konnte bezüglich der Spaltprodd. kein sicheres Resultat erzielt werden. — Die Eigenschaften des Körpers V. weisen vielleicht auf ein *Sesquiterpen* hin; die abnorm hohe Mol.-Refr. dürfte durch die Nachbarstellung zweier Doppelbindungen bedingt sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3457–66. 20/10. [18/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

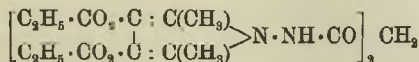
Ludwig Ramberg, *Über die Gewinnung der optisch-aktiven Formen der  $\alpha$ -Brompropionsäure*. Die von WARBURG (LIEBIGS Ann. 340. 168; C. 1905. II. 308) benutzte Methode zur Darst. reiner *l*- $\alpha$ -Brompropionsäure ist mit grossem Materialverlust verbunden. Der Wichtigkeit der aktiven S. für synthetische Zwecke wegen hat Vf. nach einer ausgiebigeren Methode gesucht und dieselbe in einer Kombination von fraktionierter Kristallisation des Cinchoninsalzes und Ausfrieren der Racemsäure aus ihrer Mischung mit überschüssiger aktiver S. gefunden. Die sehr ausführlich beschriebene Arbeitsweise kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. Es wurde so bei –10 bis –12° eine reine *l*-S. in prismatischen Kristallen erhalten. F. –6 bis –7°;  $D^{20}_{20}$ , 1,708;  $D^{20}_4$ , 1,705;  $[\alpha]_D^{20} = -27,0^\circ$ . Die reine *d*-S. konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Aus der möglichst gereinigten *d*-Säure wurde der *Äthylester* dargestellt.  $K_{p_{15}}$ , 62–63°;  $D^{20}_4$ , 1,388. Nach der Rotation dieses noch nicht ganz reinen Esters wurde berechnet, dass für den reinen Ester  $[\alpha]_D^{20} = 33^\circ$  sein mufs. (LIEBIGS Ann. 349. 324–32. 17/9. [12/7.]) POSNER.

Th. Weyl, *Historische Notiz über die Bindung von Ozon durch Ölsäure*. Der



Prioritätsstreit über das Ölsäureozonid zwischen MOLINARI (S. 1392) und HARRIES (S. 1394) gibt dem Vf. Veranlassung, auf seine Patente (DRP. 126292; C. 1901. II. 1288; engl. Patent Nr. 11165) hinzuweisen, welche die *Einw. von Ozon auf Ölsäuren* zwecks Darst. eines Desinfektionsmittels zum Gegenstand haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3347—48. 20/10. [1/10.]) SCHMIDT.

Carl Bülow u. R. Weidlich, *Kondensationsprodukte von Dihydrziden zweibasischer Säuren*. Bei der Einw. von Diacetbernsteinsäureester auf Hydrazin in essigsaurer Lsg. entstehen nach BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4311; C. 1903. I. 335) Pyrrolderivate, in denen eine Aminogruppe am Kernstickstoff hängt. In analoger Weise reagieren die Dihydrzide der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Methylmalonsäure. Die erhaltenen Verbb. (s. Formel) sind saurer Natur, welche auf die dem Carbonyl benachbarte Iminogruppe zurückzuführen ist. — Das *Malonyldihydrzid*,  $\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ , wird zweckmäßig durch 5-stdg. Kochen einer absol.-alkoh. Lsg. von Malonsäureester mit 50%ig. Hydrazinhydrat dargestellt; F. 154°; ll. in W. u. Eg., weniger l. in A., swl. in Aceton, Ä., Bzl., Chlf. u. Lsg.; wird aus den Lsgg. in verd. Laugen durch  $\text{CO}_2$  unverändert gefällt. — Bei 5-stdg. Kochen der wss. Lsg. von Malonyldihydrzid mit einer Eg.-Lsg. von Diacetbernsteinsäureester entsteht der *Malonyl-bis-[1-amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säure-diäthylester]* (siehe Formel); Nadelbüschel, schm. nach dem Umkristallisieren aus verd. A. bei 122°;



kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, ll. in Aceton, A., Methylalkohol, Bzl., Chlf. und Eg., kaum l. in Ä., Lg. und W.; wird aus den Lsgg. in Ätzalkalien durch  $\text{SS}$  unverändert gefällt. — Das aus Malonyldihydrzid und Acetanhydrid dargestellte *Malonyldiacetyldihydrzid*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ , fällt aus verd. A. als Kristallpulver vom F. 228° aus; ll. in sd. W., wl. in absol. A. u. Eg., unl. in Aceton, Bzl., Chlf. und Lg. — Malonyldihydrzid in wenig W. gibt beim Kochen mit einer alkoh. Lsg. von Acetophenon das *Diacetophenonmalonyldihydrzid*,  $\text{CH}_2[\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ ; schm. nach dem Umkristallisieren aus Eg. oder A. bei 221°; ll. in sd. A. oder Eg., swl. in W., Aceton, Ä., Bzl. u. Lg.; wird von den Lsgg. in verd. Alkalien durch  $\text{CO}_2$  unverändert gefällt.

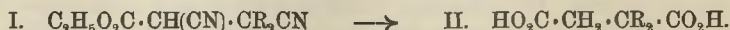
Durch mehrstündiges Kochen von Methylmalonsäureester mit Hydrazinhydrat in absol.-alkoh. Lsg. wird das *Methylmalonyldihydrzid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , erhalten; F. 179°; Löslichkeit u. Eigenschaften wie beim Malonyldihydrzid. — *Methylmalonyl-bis-[1-amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säure-diäthylester]*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{N}_4$ , F. 139 bis 140°. — Aus Methylmalonyldihydrzid und Benzaldehyd entsteht bei gelindem Erwärmen das *Dibenzaldehydmethylmalonyldihydrzid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ ; schm. nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure bei 249°; ll. in Eg. und A., swl. in W., Aceton, Ä., Bzl. und Lg. — *Methylmalonyldiacetyldihydrzid*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , F. 225°. — Das *Succinyldihydrzid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$  (F. 160°), wird zweckmäßig durch 6-stdg. Kochen von 1 Mol. Bernsteinsäureester mit 2 Mol. Hydrazinhydrat in absol.-alkoh. Lsg. dargestellt. — Kocht man eine Lsg. von Succinyldihydrzid in wenig W. 4 Stdn. mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. und nach Zugabe von W. weitere 2 Stdn., so erhält man den *Succinyl-bis-[1-amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester]*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{N}_4$ ; Kristalle aus verd. A., F. 173°; ll. in h. Aceton, A., Bzl., Chlf. u. Eg., swl. in W., Ä. und Lg. — *Succinyldiacetyldihydrzid*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , F. 233°; ll. in W., weniger l. in A. und Eg., swl. in Aceton, Ä., Bzl., Chlf. u. Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3372—77. 20/10. [8/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Annie Higson u. Jocelyn Field Thorpe, *Eine Methode zur Darstellung der Bernsteinsäure und ihrer Alkylderivate*. Im Anschluß an die früheren Unterss. (J. X. 2.

Chem. Soc. London 87. 1685; 89. 631; C. 1906. I. 183; II. 20) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Verallgemeinerung der Rk. zwischen *Natriumcyanessigester* u. Verbb., welche eine Hydroxylgruppe enthalten, u. zwar speziell mit einer Anzahl typischer *Cyanhydrine*. Die Kondensation geht fast immer schon bei gewöhnlicher Temperatur, zuweilen sogar sehr heftig, vor sich und verläuft nach folgender Gleichung, in der R = Alkyl oder Wasserstoff ist:



Durch Zers. der Na-Verbb. mit SS. erhält man die entsprechenden alkylierten Dicyanpropionsäureester (I.), die bei der Hydrolyse alkylierten Bernsteinsäuren (II.) liefern:



Die Rk. verläuft für Aldehydecyanhydrine sehr glatt, für Ketocyanhydrine nur unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln. Mit *Formaldehydecyanhydrin* verläuft die Rk. bei niedriger Temperatur normal, während in der Hitze  $\alpha,\alpha'$ -*Dicyan-glutarsäureester*,  $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{Ae})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{Ae}$ , entsteht. Die vorher erwähnten Na-Verbb. der Dicyanpropionsäureester können direkt mit Jodalkylen alkyliert werden.

$\alpha,\alpha'$ -*Dicyanoglutarsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . 17,4 g Na, in 210 g absol. A. gelöst, werden mit 56,6 g Cyanessigester und dann allmählich mit 15 g Formaldehydecyanhydrin versetzt. Nach 12 Stunden wird in W. gegossen und angesäuert. Klares Öl.  $\text{Kp}_{20}$ . 195°. Liefert bei der Verseifung *Glutarsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ . Prismen aus Chlf. F. 98°. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyanpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . 5,5 g Na, in 70 g A. gelöst, werden mit 28,3 g Cyanessigester und dann unter guter Kühlung allmählich zu einer Lsg. von 14,3 g Formaldehydecyanhydrin in der dreifachen Menge A. zugefügt. Nach 2 Stunden wird in W. gegossen und angesäuert. Klare, bewegliche Fl.;  $\text{Kp}_{20}$ . 162—163°. Liefert bei der Hydrolyse *Bernsteinsäure*. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\beta$ -methylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . 5,8 g Na in 70 g A. werden mit 28 g Cyanessigester und dann mit 17,5 g Milchsäurenitril versetzt. Farbloses Öl;  $\text{Kp}_{20}$ . 160°. Daneben entsteht anscheinend etwas freie  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\beta$ -methylpropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Öl, das unter Umwandlung in  $\alpha,\beta$ -*Dicyanpropan* bei 253° unter Druck destilliert. Der Ester liefert bei der Hydrolyse *Methylbernsteinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Nadeln; F. 112°. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\alpha,\beta$ -dimethylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Kondensation wird genau wie bei dem vorstehenden Ester ausgeführt, dann aber das Gemisch mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  erwärmt. Farbloses, bewegliches Öl.  $\text{Kp}_{20}$ . 152°. Liefert bei der Hydrolyse ein Gemisch von *Cis*- und *Trans-sym-Dimethylbernsteinsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . F. 129°, bezw. 209°. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\beta,\beta$ -dimethylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus 5,5 g Na in 70 g A. mit 28 g Cyanessigester und 22 g Acetoncyanhydrin in A. unter Kühlung. Farbloses bewegliches Öl.  $\text{Kp}_{20}$ . 150°. Liefert bei der Hydrolyse *asym. Dimethylbernsteinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Prismen; F. 139°. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Kondensation von Acetoncyanhydrin und Cyanessigester wird wie vorher ausgeführt und das Gemisch dann mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  erwärmt. Farbloses Öl;  $\text{Kp}_{20}$ . 150°. Liefert bei der Hydrolyse *Trimethylbernsteinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Farblose Prismen; F. 152°. —  $\alpha,\beta$ -*Dicyan- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus 5,6 g Na in 70 g A. mit 28 g Cyanessigester und 25 g Methyläthylketocyanhydrin. Farbloses Öl.  $\text{Kp}_{20}$ .

162°. Liefert bei der Hydrolyse  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthylbernsteinsäure,  $C_7H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln; F. 104°. —  $\alpha, \beta$ -Dicyan- $\beta$ -hexylpropionsäureäthylester,  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = CN \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ . Aus 5,8 g Na in 70 g A. mit 28 g Cyanessigeste u. 35 g Ünantholcyanhydrin. Farblose, kristallinische M.  $Kp_{20}$ , 192°. Prismen aus Methylalkohol; F. 45°. Daneben entsteht etwas  $\alpha, \beta$ -Dicyan- $\beta$ -hexylpropionsäure,  $CN \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . Nadeln aus Methylalkohol; F. 97°. Der Ester liefert bei der Hydrolyse Hexylbernsteinsäure,  $C_{10}H_{18}O_4 = CO_2H \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Platten aus verd. A.; F. 87°; ll. in h., wl. in k. W. —  $C_{10}H_{18}O_4Ag_2$ . Weißer Nd. Das Anhydrid  $C_{10}H_{16}O_3$  entsteht beim Kochen mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus PAe.; F. 57°. Mit Anilin in Bzl.-Lsg. liefert das Anhydrid die Anilsäure  $C_{16}H_{23}O_3N = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ . Mkr. Platten aus Bzl.; F. 122°. —  $\alpha, \beta$ -Dicyan- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester,  $C_{15}H_{19}O_2N_2 = CN \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ . Aus 5,8 g Na in 70 g A. mit 28 g Cyanessigeste u. 33 g Mandelsäurenitril. Farblose Platten aus verd. Methylalkohol; F. 64°. Daneben entsteht eine Säure  $C_{15}H_{19}O_2N$ . Farblose Platten aus verd. A. Dieselbe, sowie der vorstehende Ester liefern bei der Hydrolyse Phenylbernsteinsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ . Kristallwarzen aus W.; F. 168°. (Proceedings Chem. Soc. 22. 242, 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1455—72. September. Manchester. Univ.) POSNER.

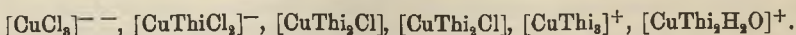
**O. Emmerling und L. Kristeller, Berichtigung bezüglich der  $\beta$ -Äthoxymethylakrylsäure.** Diese S., deren Konstitution die Vf. vor kurzem (S. 861) durch Synthese und Abbau klargelegt haben, ist schon vor ihnen von TSCHITSCHIBABIN (J. f. pr. Chem. [2] 73. 326; C. 1906. I. 1870) auf anderem Wege erhalten und ebenfalls richtig formuliert worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3549—50. 20/10. [1/10.] Berlin.) STELZNER.

**A. Boidin, Über die Verflüssigung des Stärkemehls und der Stärke der Getreidekörner.** In Hinweis auf die Arbeiten von FERNBACH und WOLFF (S. 229 und 1046) und seine eigene Arbeiten über den Einfluss der Phosphate auf die Viskosität der Stärkekörper (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22. 112. 321; C. 1904. II. 1192. 1751) teilt Vf. weitere Unterss. über den Gegenstand mit. Magnesiumphosphat wie Dikalium- und Dinatriumphosphat verflüssigten die Stärke; während letztere jedoch eine Karamelisation der Lsgg. hervorrufen, gibt Magnesiumphosphat in der Wärme farblose Kleister, die beim Abkühlen erstarren. Tricalciumphosphat liefert keine flüssige Stärke, hingegen entsteht beim Erhitzen von gereinigter Stärke in Ggw. von Calciumsulfat eine leichtflüssige Fl., die aus Dextrinen und Zucker besteht. Kocht man jedoch die gereinigte Stärke mit Dikaliumphosphat und dest. W., so erhält man eine visköse Lsg., die keine Spur reduzierenden Zuckers enthält. Wandelt man die Dialkaliphosphate der Getreidekörner durch Zusatz von Chlorcalcium in Calciumphosphat um, so ist die nach Kochen dieser Körner gewonnene Stärke fl. Fügt man eine zur Umwandlung des Dikaliumphosphats in Monokaliumphosphat nötige Menge S. zu, so erhält man eine klare und bewegliche Lsg. Die gewonnenen Tatsachen finden in der Industrie seit Jahren ihre Verwendung. Die Stärkesubstanzen werden mit der nötigen Menge S., um die mehrbasischen Alkaliphosphate in die einbasischen überzuführen, gekocht und die so gewonnene fl. Stärke durch den Zusatz einer geringen Menge saccharifizierenden Pilzes verzuckert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 511—12. [8/10.\*]) RONA.

**Berthelot, Bemerkungen über die Kohlenstoffsuboxyde.** (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 173—78. Okt. — C. 1906. I. 1239.) DÜSTERBEHN.

**V. Kohlschütter und C. Brittlebank, Über Thioharnstoffcuprosalze.** ROSEN-108\*

HEIM und LÖWENSTAMM hatten (Z. f. anorg. Chem. **34**. 62; C. 1903. I. 699) die Frage nach der Konstitution der komplexen Thioharnstoffcuprokatonen offen gelassen; KOHLSCHÜTTER hatte dann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1151; C. 1903. I. 1177) eine Systematik versucht auf Grund der Koordinationszahl 3 für das Cuproatom:



ROSENHEIM und STADLER hatten (Z. f. anorg. Chem. **49**. 1; C. 1906. I. 1604) Einwände dagegen erhoben, aber auch die Koordinationszahl 3, sowie die Substitution von W. für Thioharnstoff in den Komplex  $[\text{CuThi}_3]^+$  angenommen.

Eine Lsg. von  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  enthält vor und nach der Elektrolyse einschliesslich des abgeschiedenen Cu Cu und Thi im Verhältnis 1 : 3, womit die Existenz des Komplexes  $[\text{CuThi}_3]^+$  erwiesen ist. Das molekulare Leitvermögen steigt in verdd. Lsgg. abnorm an, aber nicht weil Hydrolyse und HCl-Abspaltung eintritt, sondern infolge einer Zers. nach dem Schema  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl} \rightleftharpoons [\text{CuThi}_2]\text{Cl} + \text{Thi}$ . Denn Thioharnstoffzusatz verringert die Anomalität. Das Ion  $[\text{CuThi}_2]$  nimmt W. auf. Salze vom Typus  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]\text{X}$  werden dargestellt, sie sind unbeständiger als die Trithioharnstoffverb. Das Leitvermögen steigt stark, ohne dass Säurebildung auftritt. Thioharnstoffzusatz verringert auch hier die Anomalität.  $\Lambda_\infty$  wird aus  $\Lambda_{25}$  berechnet. Die Beweglichkeit von  $[\text{CuThi}_3]^+$  ist bei 25° 27,6, die von  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  32,8, die Zahlen verhalten sich etwa wie die Formelgewichte der Ionen.

Setzt man Alkalisalze zu den Lsgg. von Salzen des Komplexes  $[\text{CuThi}_3]^+$ , so fallen sehr komplizierte, aber wohl definierte Mischsalze der Ionen  $[\text{CuThi}_3]^+$  und  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  aus, woraus folgt, dass beide Ionen in der Lsg. vorhanden sind. Aus der Gefrierpunktserniedrigung erhält man für ein  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]$  Salz einen weit kleineren Dissoziationsgrad als nach dem Leitvermögen, weil der nicht dissocierte Anteil zu jenen Polymerisationsprodd. associiert. Salze vom Typus  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]\text{X}$  werden dargestellt. Das Oxalat ist zersetzlich und oxydabel. Mit Überchlorsäure erhält man  $[\text{CuThi}_2]\text{Cl} \cdot 2 [\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

Da also ein  $\text{H}_2\text{O}$  für ein Thi in den Komplex eintreten kann, ohne dessen Eigenschaften erheblich zu ändern, besitzt der Thioharnstoff trotz seiner zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen nur eine Koordinationsstelle und das Cuproatom deren drei. Indessen ist die Verbindungsfähigkeit der Cuprosalze durch Anlagerung von drei Thi nicht erschöpft, da die Löslichkeit des Thioharnstoffs in  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ -Lsgg. grösser ist als in W., nicht kleiner, wie zu erwarten ist. Ferner wird der Gefrierpunkt einer Thioharnstofflsg. durch Zusatz von  $[\text{CuThi}_2]\text{Cl}$  erhöht, statt erniedigt.

Es gibt also einen noch höheren Typus von Verb., die sich aber nicht isolieren lassen, weil sie zu l. und weitgehend dissociiert sind. Zusatz von Thi zu  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  steigert das Leitvermögen ein wenig. Augenscheinlich ändert ein weiterer Zutritt von Thioharnstoff den Charakter des Komplexes viel weniger als die Unterschiede zwischen den ersten drei Komplexen  $[\text{CuThiX}_2]^-$ ,  $[\text{CuThi}_2\text{X}]$  und  $[\text{CuThi}_3]^+$  bezw.  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  betragen. Ähnliches findet sich bei Platin-Ammoniakverb.

$[\text{CuThi}_2\text{Cl}]$  ist in W. unl. und kaum dissociiert, zersetzt sich aber unter B. von Komplexen mit 3 und mit 1 Thi. Das Cl sitzt noch am Cu.

Bei der B. von Komplexen spielt neben der Elektroaffinität noch die Atomaffinität eine grosse Rolle. Zwischen dem Cuproatom und den Halogenen besteht grosse Affinität, ebenso zwischen dem Cuproatom und dem S-Atom in S-haltigen Radikalen, während die Affinität zum O geringer ist. So erklärt es sich, dass Anionen wie  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  die B. von Komplexionen begünstigen, Cl, Br, J sie — ohne Rücksicht auf die grössere oder geringere Elektroaffinität — erschweren: Das Salz  $[\text{CuThi}_2\text{H}_2\text{O}]^+\text{NO}_3^-$  gibt bei Zusatz von  $\text{K}^+\text{Cl}^-$   $[\text{CuThi}_2\text{Cl}]$ , wodurch das Leitvermögen stark herabgesetzt wird. Bei KJ-Zusatz bildet sich sogar  $[\text{CuThi}_2\text{J}]$

(mit  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  verbunden) aus  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ . Die Affinität des  $\text{Cu}^+$  steigt vom  $\text{Cl}^-$  zum  $\text{J}^-$ .

Je nach der Natur der Moleküle A und der Reste X und ihrer Konzentration spielen sich die Rkk. ab:  $\text{MX} + \text{A} \rightleftharpoons (\text{MA})\text{X} \rightleftharpoons (\text{MA})^+ + \text{X}^-$ .

Die Veränderung, die  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  beim Verdünnen der Lsg. erleidet, erklärt sich daraus, daß das Kation  $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]$  in verd. Lsgg. (d. h. bei Ggw. von viel W.) immer beständiger wird, so daß das Leitvermögen dem einer  $[\text{CuThi}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ -Lösung fast gleich wird, und ein Molekül  $[\text{CuThi}_3\text{Cl}]$  in verd. Lsg. weniger Thi braucht, um in Lsg. zu gehen, als in konz.

Konz. Lsgg. von  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  lassen bei KCl-Zusatz unverändertes Salz fallen, verd. Lsgg. aber  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ . Zusatz der gleichen Anionen drängt also nicht nur die Dissociation, sondern auch die Komplexbildung zurück.

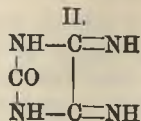
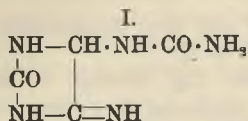
Weißes  $\text{CuThiCl}$  mit wechselndem Wassergehalt entsteht aus  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$  beim Schütteln mit W. oder beim Zusatz von konz. HCl zu  $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ . Eine Verb. mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  läßt sich darstellen. Der Körper zeigt noch die Eigenschaften des Caprochlorids. Die Lsg. in starker HCl absorbiert begierig CO, was starke HCl und die andere Cu-Thi-Komplexverb. nicht tun. In HCl bilden sich Anionen  $[\text{CuThiCl}_2]^-$ , wie ein Überführungsvers. zeigt. Doch entstehen daneben Anionen, wie  $(\text{CuCl}_2)^-$  und  $(\text{CuCl}_3)^-$  u. thioharnstoffhaltige Kationen. Die Frage nach der Konstitution des Salzes muß offen bleiben.

Die Vf. schließen, daß der Bau der untersuchten Verb. durch die WERNER-schen Anschauungen aufgeklärt wird, daß aber die Koordinationszahl nicht alle tatsächlich existenzfähigen Verb. zu umfassen gestattet, (wie die leicht zers. Verb. mit mehr als 3 Thi und die hochmolekularen Associationsprodd. (LIEBIGS Ann. 349. 232—68. 1/9. [18/6.] Stralsburg. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Gustav Denicke**, *Über die Oxydation der Harnsäure bei Gegenwart von Ammoniak*. Im Anschluß an die erfolglosen Verss., aus 3- u. 7-Methylharnsäure durch Oxydation in alkal. Lsg. Methyluroxansäuren darzustellen (BEHREND, LIEBIGS Ann. 333. 141; C. 1904. II. 896), beabsichtigt Vf., diese Oxydation in ammoniakal. Lsg. zu studieren, und macht zunächst Vorvers. mit *Harnsäure*, die im folgenden beschrieben werden. *Iminoallantoin*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$ , entsteht (durch Oxydation mit 1 At. O), wenn man 33,65 g Harnsäure fein zerreibt, mit 100 ccm W. aufschlämmt, in 500 ccm Ammoniak (D. 0,91) verührt u. bei 0° mit 460 ccm Permanganatlsg. (1 l = 42,2 g  $\text{KMnO}_4$ ) versetzt. Die vom  $\text{MnO}_2$  abgesaugte Fl. scheidet beim 5-tägigen Stehen unter Luftabschluß Kristalle ab. Oder die Suspension aus 8,4 g Harnsäure, 20 ccm W. und 100 ccm Ammoniak (D. 0,91) wird bei 3° mit 33 g Ferricyankalium in 100 ccm W. oxydiert. *Iminoallantoin* bräunt sich bei 210°, verkohlt bei 295°, ohne zu schm. Flache parallelogrammförmige oder spindelförmige Kristalle aus W. II. in Mineralsäuren und übersüßigen, organischen SS. Wird von Alkali gefällt, swl. in k. W. Wird von KOH unter B. von  $\text{NH}_3$  u. in der Wärme unter B. von Oxalsäure zers. Liefert beim Kochen mit HCl *Allantoin*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ . Beim Kochen mit W. entsteht zuerst Allantoin, dann *Allantursäure* u. *Harnstoff*. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. liefert *Iminoallantoin* *Allantoxansäure*. Danach kommt dem *Iminoallantoin* die Formel I. zu. Eine Spaltung in optisch-aktive Komponenten ist bisher nicht gelungen.

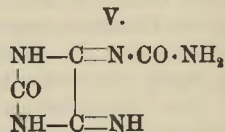
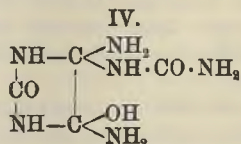
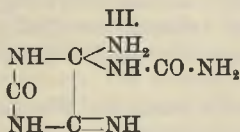
Durch Oxydation von Harnsäure in ammoniakal. Lsg. mit 2 At. O entstehen die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  u.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ . Die Suspension von 16,8 g Harnsäure, 30 ccm W. und 200 ccm 7%ig.  $\text{NH}_3$  wird bei 0° mit 132 g gepulvertem Ferricyankalium verührt. Der beim Stehen erhaltene Kristallkuchen wird abgesaugt. Das Filtrat scheidet die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  ab, der Kuchen hinterläßt beim Auslaugen mit k. W. die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$ . Letztere bildet mkr. Stäbchen. Beginnt bei 108° sich zu

zers., verkohlt bei 295°, ohne zu schm., l. in 165 Tln. W. bei 16° mit alkal. Rk.



Die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  bildet kurze, schiefe Prismen. Bräunt sich bei 200°, l. in 400 Tln. W. bei 16° mit neutraler Rk. Die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  geht beim Stehen in ammoniakalische Lsg. leicht in die

Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  über. Die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  löst sich in wenig HCl u. geht dabei anscheinend in die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  oder in Oxalursäure über. Mit alkoh. HJ bei niedriger Temperatur bildet die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  ein Jodhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_3\text{J}$ . Weißer Nd. sl. in W. Es zers. sich in wss. Lsg. rasch unter B. der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$ . Feine, verfilzte Nadeln. Die Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  l. sich nicht in HCl, geht aber damit zuerst in einen swl. Körper u. dann in Parabansäure über. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht auch aus Verb.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  Parabansäure neben Harnstoff. Beide Verbb. gehen mit Kalilauge bei niedriger Temperatur anscheinend in *Diminoparabansäure*,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$  (II.?) und Harnstoff über. Die neue S. bildet



ein leichtes, weißes, amorphes Pulver. Zers. sich bei 195°, ohne zu schm., wl. in k. W., zll. in Ammoniak, sl. in KOH. Geht beim Behandeln mit SS. in Parabansäure über. Nach der vorstehend beschriebenen Rk. erteilt Vf. den oben beschriebenen Verbb. folgende Formeln: Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  (III.), Verb.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  (IV.), Verb.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  (*Iminoallantoxanamid*) (V.). Bezüglich der ausführlichen Diskussion der Formeln muß auf das Original verwiesen werden. (LIEBIGS Ann. 349. 269—98. 17/9. [13/6.] Hannover. Techn. Hochschule. Organ. Lab.) POSNER.

**Julius Berend Cohen und Henry Drysdale Dakin, Die Eigenschaften des 2,3,4,5-Tetrachlortoluols. Eine Richtigstellung.** Die Vff. haben vor einiger Zeit (J. Chem. Soc. London 85. 1274; C. 1904. II. 1292; 1905. I. 79) mitgeteilt, daß 3,4,5-Trichlortoluol bei der Chlorierung ein Tetrachlortoluol vom F. 97—98°, und daß letzteres eine Nitroverb. vom F. 159° liefert, daß aber andererseits 2,3,4,5-Tetrachlortoluol (aus 2,4,5-Trichlornitrotoluol durch Reduktion u. Diazotierung dargestellt) bei 86—88° schm. und eine Nitroverb. vom gleichen F. liefert. Hieraus wurde gefolgert, daß im ersteren Falle, d. h. bei dem Tetrachlortoluol vom F. 97 bis 98°, ein Chloratom in die Seitenkette getreten sein müsse, da durch Chlorierung im Kern das 2,3,4,5-Tetrachlortoluol hätte entstehen müssen. Dies hat sich als irrig erwiesen. Um für die unerwartete Chlorierung in der Seitenkette in Ggw. eines Überträgers Analoga zu finden, haben die Vff. ähnliche 3,4,5-Halogenverbb. chloriert und haben gefunden, daß 3,4-Dichlor-5-bromtoluol durch Nitrierung, Reduktion und Diazotierung ein Trichlorbromtoluol vom F. 98—100° liefert, dessen Nitroverb. bei 171—173° schm., während durch direkte Chlorierung ein Trichlorbromtoluol vom F. 92—94° entsteht, dessen Nitroverb. bei 175—176° schm. Dies Resultat machte die Existenz eines 2,3,4,5-Tetrachlortoluols vom F. 86—88° und seiner Nitroverb. vom gleichen F. unwahrscheinlich. Es wurde infolgedessen 2,3,4,5-Tetrachlortoluol aus 3,4,5-Trichlortoluol durch Nitrierung, Reduktion und Diazotierung dargestellt. Der F. war 97—98°, der der Nitroverb. 159°, d. h. die Verb. war identisch mit der durch Chlorierung von 3,4,5-Trichlortoluol erhaltenen.

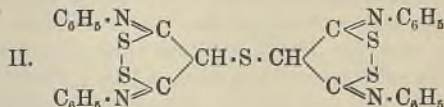
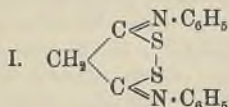
Es fand sich nun, daß das angebliche 2,3,4,5-Tetrachlortoluol (aus 2,4,5-Trichlornitrotoluol, s. oben) vom F. 86—88° ein Gemisch mit Trichlornitrotoluol darstellt, u. daß nach dieser Methode ebenfalls das Tetrachlortoluol vom F. 97—98° (Nitroverb. F. 159°) entsteht. Durch Chlorierung von 3,4,5-Trichlortoluol konnte kein 2,3,4,5-Tetrachlortoluol erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 22. 241—42. 26/10.; J. Chem. Soc. London 89. 1453—55. Sept. Leeds. Univ.) POSNER.

Fred. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen.* (I. Mitteilung.) Vf. hat nach BERTHELOT mit komprimiertem, wasserfreiem O und unter Verwendung einer mit Pt ausgekleideten LANGBEIN'schen Bombe eine Anzahl Fluorverb. verbrannt und aus ihren Verbrennungswärmen die Bildungswärmen bestimmt. Die Eichung des Kalorimeters wurde mit Benzoesäure und Naphtalin vorgenommen. Da es sich fast nur um Fl. handelte, deren Verbrennungswärme zu bestimmen war, so mußten die Substanzen im Pt-Eimerchen eingeführt werden, das Vf. nach einem besonderen Verf. zur Verhütung von Verdunstung mit einer Naphtalinschicht abschloß, aus der ein Baumwollenfaden zu dem mittels Flufsspat isoliert durchgeleiteten, elektrisch heizbaren Pt-Draht führte und die Entzündung vermittelte. Die Entzündung des einzigen festen Körpers, der *m*-Trifluortoluylsäure, wurde ohne Naphtalin unter Vermittlung des leichtentzündlichen Kampfers erreicht. Die ermittelten Werte in Kal. für molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck und für Bildungswärme sind: *Trifluortoluol*,  $C_6H_5CF_3$ , 810,25 und 69,75, *m*-*Trifluortoluylsäure*,  $CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , 806,90 und 167,2, *Fluoressigsäure*,  $CH_2F \cdot COOH$ , 170,79 und 137,11, *Fluoressigsäureäthylester*,  $CH_2F \cdot COOC_2H_5$ , 502,84 und 131,66, *difluorierter Alkohol*,  $CHF_2 \cdot CH_2OH$ , 245,7 und 111,9, *Difluoräthylacetat*,  $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , 456,06 u. 159,8, *Difluoressigsäure*,  $CHF_2 \cdot COOH$ , 135,43 u. 152,77, *Difluoressigsäureäthylester*,  $CHF_2 \cdot COOC_2H_5$ , 463,84 u. 152,04.

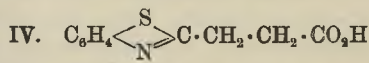
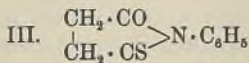
Schließlich vergleicht Vf. die Bildungswärmen der vorliegenden Fluorverb. mit denen ihrer entsprechenden H-Verb. Unter anderen geht daraus hervor, daß die unmittelbare Nachbarschaft von O die Energie, die sich beim Ersatz des F durch H entwickelt, vermindert:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot CH_3$  hat die Bildungswärme 116,1 und  $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  159,8,  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$  116,1 u.  $CHF_2 \cdot COOC_2H_5$  152,04. Im ersten Fall beträgt die Differenz 42,3, im zweiten nur 35,94. Außerdem übt die Präexistenz eines F-Atoms an einem C-Atom, an dem ein zweites F-Atom substituiert wird, keinen Einfluss auf die Energieveränderung, die dieser Substitution folgt, wie dies die theoretischen Daten der Essigsäure, Mono- und Difluoressigsäure zeigen. Die Substitution eines sauren H-Atoms durch Äthyl scheint die Affinität des F zum C des Säureradikals ebensowenig zu beeinflussen, wie die Substitution des alkoh. H-Atoms durch Acetyl die Affinität des F zum C im Alkoholrest. Der Unterschied in den Bildungswärmen der Fluor- u. der Wasserstoffverb. beträgt im Mittel 20 Kal. Die F-Substitution durch direkte Einw. von F auf die H-Verb. würde also ungefähr  $20 + 38,5 = 58,5$  Kal. pro ersetztes H-Atom entwickeln. Mit diesem ungeheuren thermischen Effekt erklärt sich die heftige Rk. organischer Verb. mit F. (Bull. Acad. roy. Belgique 1906. 557—77. 4/8.\* [1/7.] Univ. de Gand. Lab. de chimie générale.) LEIMBACH.

Arnold Reissert u. Arnold Moré, *Geschwefelte Anilide der Malonsäure, Bernsteinsäure und Phenyllessigsäure und deren Umwandlungsprodukte.* Im Anschluß an REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3708; C. 1904. II. 1448) haben die Vff. die im Titel genannten Derivate der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Phenyllessigsäure dargestellt und ihre Umwandlungsprod. besonders bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  und von  $K_3Fe(CN)_6$  untersucht. — Bei der Darst. des *Malonanilids* wird eine Beschleunigung der Rk. und eine Verbesserung der Ausbeute dadurch

erreicht, daß man den entstehenden A. während des Erhitzens von Malonsäureester mit Anilin abdestilliert. — Bei 1-stdg. Kochen von Malonanilid in Toluol mit  $P_2S_5$  entsteht *Dithiomalonanilid*,  $CH_2(CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ ; gelbe Nadeln aus A., F. 149°; l. in NaOH, unl. in Alkalicarbonat; l. in k. Aceton, in der Wärme in A., Eg., Bzl. und Chlf., wl. in Ä. und Bzn.; kaum l. in Lg.; gibt mit  $KMnO_4$  ein Gemisch von Zersetzungsprodd. — Das analog dem Anilid dargestellte *Malon-o-toluid* (F. 193°) gibt mit  $P_2S_5$  das *Dithiomalon-o-toluid*,  $CH_2(CS \cdot NH \cdot C_7H_7)_2$ ; gelbe Nadeln aus Eg. oder A., F. 122—123°. — Das aus dem *Malon-p-toluid* (F. 250°) gewonnene *Dithiomalon-p-toluid*,  $C_{17}H_{19}N_2S_2$ , schm. nach dem Umkristallisieren aus A. oder Eg. bei 145°. — Beim Eintragen von Dithiomalonanilid in k., konz.  $H_2SO_4$  entsteht unter  $SO_2$ -Entw. die Verb.  $C_{15}H_{14}N_2S_2$ ; verfilzte gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 154—155°; unl. in NaOH. In dieser Verb. liegt wahrscheinlich das *Dehydrodithiomalonanilid* (I.) vor. — Beim Kochen des Dithiomalonanilids mit den gleichen Volumen konz.  $H_2SO_4$  u. W. wird die Verb.  $C_{30}H_{22}O_6N_4S_6$  erhalten; goldgelbe Blättchen aus A.; schm. bei 197° unter Zers. — Kocht man diese Verb. mehrere Stunden mit starker NaOH, so geht sie unter Abspaltung von  $H_2SO_4$  in die Verb.  $C_{30}H_{22}N_4S_6$ , vermutlich das *Dehydrodithiomalonanilidsulfid* (II.), über; schm. nach dem Umkristallisieren aus Bzl.-Lg. bei 210°.



Succinanilid gibt mit  $P_2S_5$  kein geschwefeltes Prod. — Der *Succinanilinsäuremethylester*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , wird durch 3-stdg. Kochen von Succinanil mit Methylalkohol u. konz.  $H_2SO_4$  dargestellt; Nadeln aus A. oder viel W., F. 97—98°. — Aus dem Ester und  $P_2S_5$  in sd. Toluol wird neben dem öligen Ester der Thiosuccinanilsäure das *Thiosuccinanil* (III.) erhalten, das sich auch in geringer Menge aus Succinanil nach dem gleichen Verf. bildet; gelbe Kristalle aus



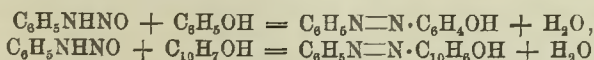
A., F. 116—117°; l. in Eg., Bzl. und w. A., wl. in Ä. und Bzn., unl. in Lg. u. k. verd. NaOH; wird durch h. NaOH unter B. von  $Na_2S$  zers. — Durch k. alkoh. NaOH wird das Thiosuccinanil in die *Thiosuccinanilsäure*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , übergeführt, die auch in der gleichen Weise aus ihrem Methylester gewonnen werden kann; schm. nach dem Umkristallisieren aus Bzl. bei 106—107°; l. in W., A., Ä., Aceton, Chlf., Eg. und w. Bzl.; unl. in Bzn. und Lg. — Trägt man eine Lsg. von Thiosuccinanilsäure in 2 1/2%ig. NaOH in eine mit 10%ig. NaOH versetzte 20%ig. Ferricyankaliumlsg. ein und fällt vorsichtig mit HCl, so scheidet sich die *Benzthiazolylpropionsäure* (IV.) aus; Nadeln aus W., F. 108—109°; unl. in Bzn. und Lg., sonst ll.; l. in Alkalien und verd. Mineralsäuren. —  $NH_4$ -Salz. Nadeln. —  $C_{10}H_8O_2NSAg$ . — *Methylester*,  $C_{11}H_{11}O_2NS$ , aus der methylalkoh. Lsg. der S. durch HCl. Nadeln aus A., F. 57—58°; ll. in organischen Lösungsmitteln u. verd. Mineralsäure. — *Anilid*,  $C_6H_5NS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , durch 10—15-stdg. Kochen des Methylesters mit Anilin dargestellt; Nadeln aus A., F. 149°; l. in Eg., Chlf., Aceton, w. A. u. w. Bzl., unl. in Ä., Bzn., Lg. u. W.; wl. in verd. Mineralsäuren, ll. in konz. — Bei 1-stdg. Kochen der Xylollsg. des Anilids mit  $P_2S_5$  entsteht das *Thioanilid*,  $C_6H_5NS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; gelbliche Nadeln aus A., F. 127°. — Das Thioanilid gibt in alk. Lsg. mit Ferricyankalium das *Dibenzthiazolylätham*,  $C_7H_4NS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_4NS$ . — Beim Kochen von Phenylacetamid mit Anilin bis zur Be-



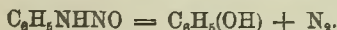
endigung der Ammoniakentw. wird das *Phenylacetanilid* (perlmutterglänzende Flitter, F. 116—117°) in 83% Ausbeute erhalten. Dieses gibt in sd. Toluol mit  $P_2S_5$  das *Thiophenylacetanilid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 88°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. Bzn. und Ätzalkalien, fast unl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3298—3308. 20/10. [1/10.]) SCHMIDT.

Walther Kiessling, *Über die Kondensation von Acetessigester mit Phenylharnstoff*. Während sich Harnstoff und Acetessigester leicht zu  $\beta$ -Uraminocrotonsäureester,  $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH_2) = CH \cdot COOC_2H_5$ , vereinigen läßt, liefert Phenylharnstoff mit Acetessigester ziemlich schwierig ein Öl (BEHREND, LIEBIGS Ann. **233**. 2), das mit dem auf andere Weise synthetisch dargestellten Phenyluraminocrotonsäureester nicht identisch ist. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung dieses Öls  $C_{18}H_{18}N_2O_8$ . Die B. desselben findet am besten statt, wenn man 20 g Acetessigester mit 10 g Monophenylharnstoff und 10 ccm Ä. im Rohr auf 115° erhitzt. Es ergab sich, daß das Öl keine einheitliche Verb. ist, sondern ein Gemisch von *Phenylurethan* mit einem zweiten Körper. Dieser ist anscheinend eine Verb.  $C_8H_{10}N_2O_3$ , konnte aber nicht isoliert werden. Mit Phenylhydrazin liefert das Öl *Bisphenylmethylpyrazolon*. Bei den Aufklärungsverss. wurde durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit der doppelten Menge Aminocrotonsäureester auf 130° eine noch unaufgeklärte Verb.  $C_{18}H_{18}N_2O_8$  in farblosen, in A. wl. Nadelchen vom F. 198° erhalten. Durch das von BEHREND (l. c.) erhaltene Reaktionsprod. aus Acetessigester und Diphenylharnstoff, die angebliche Verb.  $C_{18}H_{22}N_2O_4$ , ist ein Gemenge von Phenylurethan mit einem anderen, nicht isolierbaren Körper. (LIEBIGS Ann. **349**. 299—323. 17/9. [13/6.] Hannover. Techn. Hochsch. Organ. Lab.) POSNER.

E. Orlow, *Über ein isomeres Diazoaminobenzol*. I. Nimmt man Stelle von starken Mineralsäuren zum Diazotieren primärer Basen der Benzolreihe Eg., so erhält man eine gelbliche Lsg., vom Vf. *Nitrosaminlsg.* genannt, welche alle Eigenschaften einer Diazolsg. zeigt: 1. Sie tritt in Rk. mit alkal. Phenol- oder Naphtollsgg. unter B. von Azofarbstoffen; 2. beim Behandeln mit Kupferchlorür, molekularem Kupfer oder Jodkaliumlsg. tritt Zers. unter N-Ausscheidung ein. Die Lsg. wird zubereitet, indem man zu einem Gemisch von 9,3 g Anilin, 50 g Eg. und 300 g W. eine Lsg. von 7 g  $NaNO_2$  in 30 ccm W. bei Zimmertemperatur (15°) gießt. Anfangs entsteht in der Lsg. eine gelbliche Trübung, die jedoch beim Mischen (6—10 Minuten) verschwindet. Dabei erwärmt sich die Lsg. Die vollständige Zers. dieser Lsg. geht erst im Verlauf von 4 Tagen bei 15° vor sich. Der Vf. erklärt diese Rk. in folgender Weise:  $C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5NH \cdot NO + H_2O$ . Die B. von Azofarbstoffen wäre dann durch die Gleichungen:



auszudrücken. Die Lsg. kann in oben bezeichneter Weise zersetzt werden:



II. Ein *isomeres Diazoaminobenzol* erhält man, wenn man zu einem Gemisch von 12 g Eg., 18 g Anilin und 500 g W. bei Zimmertemperatur eine Lsg. von 7 g  $NaNO_2$  in 30 ccm W. hinzufügt. Der orangefarbene Nd. wird allmählich kristallinisch und nimmt oft eine dunkelbraune Farbe an. Aus A. erhält man Blättchen vom F. 81—94°; das braune Pulver hat den F. 91,5—93°, das gewöhnliche Diaminobenzol den F. 96°. Es liegt also wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Substanzen vor, oder eine Substanz in mehreren Kristallformen, oder während des Schmelzens geht die eine isomere Form in die andere über. Jedenfalls liegt nicht das ge-



Das isomere Diazoaminobenzol geht beim Reduzieren mit Zink u. HCl in Phenylhydrazin] und Anilin über. — Die Verss., welche in der Abhandlung beschrieben worden sind, lassen sich auch in ameisensaurer, milchsaurer, weinsaurer etc. Lsg. vornehmen, anstatt in essigsaurer; je stärker jedoch die S. ist, desto weniger erhält man von dem isomeren Diazoaminobenzol, desto unbeständiger sind seine Lsgg. in der betreffenden Säure. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38. 587—95. 20/10. Kostroma. Lab. d. Techn. Schule.) LUTZ.

## Physiologische Chemie.

**W. Greshoff**, *Über die Verteilung der Blausäure in dem Pflanzenreiche*. Eine tabellarische Aufzählung der bis jetzt bekannten, HCN liefernden Pflanzen. (Arch. der Pharm. 244. 397—400. 22/9. Harlem.) DÜSTERBEHN.

**M. Wintgen**, *Über den Solanin Gehalt der Kartoffeln*. (Arch. der Pharm. 244. 360—72. 22/9. — C. 1906. II. 963.) DÜSTERBEHN.

**A. Bach**, *Peroxydasen als spezifisch wirkende Enzyme*. Herrn R. Chodat als Antwort. (Vgl. S. 894.) Bezüglich der Beobachtung, daß Tyrosin durch gewöhnliche Peroxydase + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht oxydiert wird, erkennt der Vf. die Prioritätsansprüche CHODATS an. — Die Ansichten des Vfs. über die spezifisch wirkenden Peroxydasen und die Zusammensetzung der Tyrosinase gründen sich ausschließlich auf seine früheren, gemeinsam mit CHODAT veröffentlichten Mitteilungen. — Die „Peroxydastheorie“ wurde von dem Vf. (Mon. scient. 11. 479) bereits vor der Mitarbeiterschaft CHODATS gleichzeitig und unabhängig von ENGLER aufgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3329—31. 20/10. [1/10.] Genf. Privatlab.) SCHMIDT.

**F. Kraft**, *Über das Mutterkorn*. Vf. hat zunächst 3 kg pulverisiertes Mutterkorn nach der KELLERSchen Schüttelmethode mit Ä. erschöpft, den äth. Auszug durch PAe. vom Fett möglichst befreit und dann auf mühsame Weise in seine einzelnen Bestandteile zerlegt. Auf 10 g entfettetem Ätherauszug vermochte er 2,0 g Ergosterin, 4,13 g Alkaloide, 0,85 g Secalonsäure, 0,97 g amorphe gelbe SS. u. 1,7 g fettes Öl abzuschcheiden, während 0,2 g unzerlegten Rückstandes verblieben u. 0,65 g verloren gingen. Ein N-freies Phenol konnte nicht aufgefunden werden. Mit bloßen Lösungsmitteln und fraktionierten Fällungen ist diesem, ein kompliziertes Gemenge vorstellenden Ätherauszug nicht beizukommen. Daher wählt man zur Darst. und Unters. der SS. u. Alkaloide besser Spezialwege.

Secalonsäure und ihre Derivate: Gut entfettetes Mutterkornpulver erschöpft man mit Chlf., wozu bei 3 kg Mutterkorn 14 Tage erforderlich sind, entfernt das Chlf. durch Dest. etc., behandelt den Rückstand mit PAe., bis ein trockenes, graugrünes Pulver hinterbleibt, verreibt dieses mit der 2,5 fachen Menge k. Eg., filtriert den dünnen Brei ab, wäscht ihn mit kleinen Mengen Eg. nach, saugt scharf ab, läßt den Eg. abdunsten, kocht die auf dem Filter verbleibende citronengelbe M. mehrmals mit wenig Holzgeist zur Entfernung des *Ergosterins* aus u. kristallisiert sie aus der 50 fachen Menge Chlf. so oft um, bis der F. konstant bleibt. Ausbeute 2%. Die *Secalonsäure* bildet mkr. citronengelbe Nadeln von der Zus. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, F. 244°, unl. in W. u. PAe., fast unl. in CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, swl. in Holzgeist u. Ä., zl. in Essigester, l. in 160 Tln. sd. u. ca. 200 Tln. k. A., in 100 Tln. sd. Bzl., 50 Tln. sd. Eg., Chlf. und Aceton, ll. in Alkalien und Soda, unl. in Kalkw. und Magnesiaaufschwemmung. Die alkoh. Lsg. reagiert gegen Lakmus schwach sauer, gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine rotbraune Färbung, aber keine Fällung, mit AgNO<sub>3</sub> ebenfalls

keinen Nd., mit sd. ammoniakalischer Silberlsg. keine Reduktion. Bildet amorphe, gelatinöse Salze von wechselnder Zus. Läßt man 1 g Secalonsäure 10—14 Tage in 25 g 20%ig. Sodalsg. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gibt die citronenbis goldgelbe Lsg. beim Ansäuern nur noch einen ganz schwachen Nd., während Ä. dem Filtrat hiervon eine in k. W. unl., in h. W. zll., amorphe S. entzieht, F. 200° unscharf, ll. in A. u. Ä., fast unl. in Chlf. u. Bzl. Bei längerem Erhitzen über 100° verliert diese S. an Gewicht und wird in W. wieder unl., wobei eine kleine Menge Secalonsäure zurückgebildet wird. Salze von konstantem Gehalt waren auch von dieser S. nicht darstellbar. Wird die Secalonsäure mehrere Stunden im  $H_2SO_4$ -Bade auf 255—260° erhitzt, so spaltet sie W. u.  $CO_2$  ab u. geht in eine ebenfalls amorphe, citronengelbe S. über, die, l. in w. Bzl., A. u. Holzgeist, ll. in Chlf., unl. in W. u. k. Sodalsg., beim Kochen mit Sodalsg. langsam in Lsg. geht, in Alkalilaugen in der Kälte ohne Veränderung ll. ist, beim Erwärmen der alkal. Lsg. aber wieder in eine richtige, in Sodalsg. ll. S. übergeht. — Hiernach wäre die Secalonsäure,  $C_{14}H_{14}O_6$ , die  $\beta$ -Oxysäure eines  $\gamma$ -Laktone, die durch Sodalsg. in die zugehörige, in W. l. Dioxydicarbonsäure, durch trocknes Erhitzen in das einfache Laktone verwandelt wird, welch letzteres beim Erwärmen mit Lauge in die zugehörige einfache S. übergeht. Das sechste O-Atom der Secalonsäure ist ein Phenolhydroxyl u. bewirkt die Löslichkeit des einfachen Laktone in Alkalien.

Alkaloide: Man extrahiert das pulverisierte Mutterkorn mit Ä., läßt den ersten Auszug unverändert, engt dagegen die anderen zusammen auf das gleiche Gewicht ein, mischt die beiden, schüttelt die Fl. bis zur Erschöpfung mit Mengen von je  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  l 0,5%ig. Weinsäurelsg. aus, übersättigt die klar filtrierten Auszüge mit Soda, saugt den Nd. ab und trocknet ihn über  $H_2SO_4$ . Ausbeute an Rohalkaloid: 2—2,5%<sub>00</sub>. 1 Tl. des trocknen Rohalkaloids löst man k. in 3 Tln. Eg., verdünnt die Lsg. mit W. auf 300 Tle., filtriert sie unter Zusatz von etwas Kieselgur durch ein dichtes Filter, wäscht letzteres mit W. bis auf 400 Tle. Filtrat nach u. versetzt die Fl. mit einer Lsg. von 1 Tl. wasserfreiem  $Na_2SO_4$  in 100 Tln. W. Hierdurch erfolgt Abscheidung des Sulfates des amorphen Alkaloids, des Hydroergotinins, während dasjenige des Ergotinins in Lsg. bleibt. Nach zweistündigem Stehen filtriert man den Nd. ab, saugt ihn kräftig ab, rührt ihn wieder mit etwas W. an, setzt reichlich Ä. und die eben zur Zers. notwendige Menge Soda hinzu, schüttelt, zieht die äth. Lsg. ab, trocknet sie durch  $Na_2SO_4$  u. entfernt den Ä. im Vakuum ohne Erwärmen. Bei sorgfältigem Arbeiten hinterbleibt das Hydroergotin rein und farblos. Die vom Hydroergotininsulfat abfiltrierte Lauge fällt man mit Soda aus, trocknet das abgeschiedene und ausgewaschene Ergotin über  $H_2SO_4$ , schüttelt es mit 1,5 Tln. Holzgeist, worin es zum größten Teil unl. ist, läßt eine Stunde kühl stehen, gießt die Lauge ab, wäscht etwas nach und kristallisiert das Ergotin aus Holzgeist um.

Ergotin und Hydroergotin: Das *Ergotin*-Tanret beginnt bei 210° sich zu bräunen und zu sintern und schm. bei 219°. Reines Ergotin und Hydroergotin sind in trockenem Zustande licht- u. luftbeständig, werden dagegen durch Hitze oder chemische Agenzien sehr leicht in schwarze oder grünschwarze, amorphe Zersetzungsprodd. umgewandelt. Das *Hydroergotin* ist ein farbloses, amorphes Pulver, l. in k. A. u. k. Holzgeist in jedem Verhältnis, in 5 Tln. sd. Bzl., in 25 Tln. Bzl. von Handwärme. Ergotin ist dagegen l. in 60 Tln. sd. A., 80 Tln. sd. Holzgeist, 150 Tln. sd. Bzl. Hydroergotinsulfat braucht zur Lsg. ca. 8000 Tle., Ergotinsulfat nur 500 Tle. W. Zum Zeichen der Reinheit des Hydroergotins darf die Lsg. in 2 Tln. k. Holzgeist bei mehrtägigem Stehen keine Kristallausscheidung geben u. sich nicht grün färben. Durch mehrstündiges Kochen der k. bereiteten, methylalkoh. Lsg. des Hydroergotins am Rückflußkühler wird dasselbe vollständig, durch einmaliges Aufkochen bereits teilweise in Ergotin umgewandelt. Anderer-

seits geht das Ergotinin in verd. essigsaurer Lsg. (1 Tl. Ergotinin, 2 Tle. Eg., 97 Tle. W.) innerhalb 10 Tagen zum größten Teil in Hydroergotinin (Nd. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg.) über.

An in W. I. Prodd. wurden aus dem mit Chlf. erschöpften Mutterkorn nach der JAHNSCHEN Jodkaliumwismutmethode (Arch. der Pharm. 235. 152; C. 97. I. 817) isoliert: *Betain*, *Cholin*, *Mannit* u. *Secaleaminosulfosäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_{16}(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Letztere S., die der KOBERTSchen *Ergotinsäure* zu Grunde liegen dürfte, kristallisiert aus wenig W. in farblosen, an der Luft zerfließlichen Prismen vom F.  $200^\circ$ , ll. in W., gibt mit ammoniakalischer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. einen weissen, beim Kochen sich nicht reduzierenden Nd.

Die durch A. JAQUET, Basel, ausgeführte pharmakologische Prüfung ergab folgendes. Die Secalonsäure u. ihre Derivate sind physiologisch vollständig inaktiv. Die beiden Alkaloide, das Ergotinin u. Hydroergotinin, sind Krampf u. Gangrän erzeugende Gifte, nicht aber die Träger der spezifischen, Uteruskontraktionen hervorruhenden Mutterkornwrkg.

Die Mutterkornkörper von KOBERT und JAKOBY sind keine chemischen Individuen, sondern Gemenge veränderlicher Natur der obigen Reinsubstanzen, die ihre physiologische Wirksamkeit sämtlich den Alkaloiden, hauptsächlich dem Hydroergotinin verdanken. Das *Cornutin* KELLERS und das *Secalin* JAKOBYs sind identisch mit Ergotinin. (Arch. der Pharm. 244. 336—59. 22/9. [3/8.] Brugg. Privatlab.)

DÜSTERBEHN.

F. Canzoneri, *Neue Untersuchungen über Olivenblätter*. Im Anschluß an frühere Studien (Gaz. chim. ital. 27. II. 1; C. 97. II. 782) hat Vf. trockene Olivenblätter mehrere Tage mit 95%ig. A. extrahiert. Die sich beim Abkühlen aus dem A. abscheidenden geringen Mengen kristallinischer MM. bestanden aus anscheinend 2 verschiedenen wachsartigen, in sd. A. verschieden l. Substanzen, F.  $85-100^\circ$  u.  $69-70^\circ$ . Aus dem alkoh. Extrakt konnte Vf. isolieren: a) eine *Verb.* der Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_3$  oder  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_3$ , weisse M., F.  $297-298^\circ$  unter Zers., l. in A. u. Ä., unl. in P.Ae., b) eine harzartige Masse, weisse Kriställchen, F.  $253-255^\circ$ , vielleicht identisch mit der von PEANO (Staz. sperim. agrar. ital. 35. 660; C. 1902. II. 1365) aus dem Epicarp der Oliven abgeschiedenen Substanz, c) eine in Tetraedern kristallisierende Substanz, F. gegen  $236^\circ$ , d) eine Säure, Kristalle, u. Mk. anscheinend Oktaeder (?), F.  $165^\circ$ , unl. in Ä., e) eine mit Alkali sich anscheinend verseifende *Verb.*, (aus Essigsäure) Kristalle, F.  $180^\circ$ , und nach dem Umkristallisieren (aus A.) F.  $200-235^\circ$ , f) eine an der Luft sich alsbald bräunende teigartige S. und g) *Mannit*, *Gallus*- und *Gerbsäure*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 372—76. 3/10. 1906. [Juni 1905.] Bari. Höhere Handelshochschule.)

ROTH-Cöthen.

W. Windisch u. W. Vogelsang, *Über die Art der Phosphorsäureverbindungen in der Gerste und deren Veränderungen während des Weich-, Mälz-, Darr- und Maischprozesses*. Die Gerste enthält nach allen Unters. keine anorganischen Phosphate; bei Ggw. von W. tritt Hydrolyse der organischen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbb. ein. Diese Spaltung ist auf enzymatische Wrkg. zurückzuführen, wie aus der Behandlung der Gerste mit HCl u. mit sd. W. hervorgeht. Durch den Keimprozess findet ein Abbau der organischen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbb. statt, der möglicherweise bei der Keimung durch Belichtung beeinflusst wird. Im Malze tritt bei Ggw. von W. Hydrolyse der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbb. ein, eine Spaltung, die durch den Maischprozess beschleunigt wird. Auch hier ist diese Spaltung auf enzymatische Wrkg. zurückzuführen, wie aus den Verss. über die Behandlung des Malzes mit HCl oder A. geschlossen werden muß. (Webschr. f. Brauerei 23. 516—19. 6/10. 556—58. 13/10.)

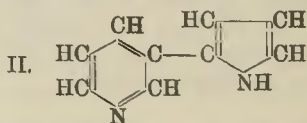
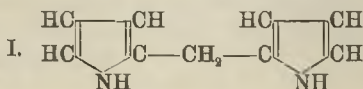
PROSKAUER.

Julius Fischer, *Eine thermochemische Theorie der Assimilation*. Das chemische

Gleichgewicht ist bekanntlich von der Temperatur derart abhängig, daß es sich mit steigender Temperatur zu Gunsten einer Wärmebindung von seiten des Systems verschiebt. Erhitzt man ein Gleichgewichtssystem rasch von seiner Temperatur  $T_1$  auf die höhere Temperatur  $T_2$ , so wird bei dieser eine Rk. unter Wärmebindung eintreten, kühlt man es dann wieder rasch auf  $T_1$  ab, so kann eine Rückbildung unter Wärmeabgabe eintreten, bezw. nach Ansicht des Vfs. eine Rk., die zu thermisch höherwertigen Verb. führt. Man könnte dann sich eine Anlage vorstellen, bei der eine Substanzmenge einen ständigen Kreislauf zwischen 2 Orten verschiedener Temperatur ausführt und hierbei durch Wärmeaufnahme und -abgabe freie Wärme in latente überführt, indem sie thermisch geringwertige Substanz aufnimmt und hochwertige ausscheidet. Eine solche Anlage scheint die Pflanzenzelle zu sein. In den grünen Teilen wird Sonnenlicht durch Absorption in den eingelagerten Chlorophyllkörpern in Wärme verwandelt, während die Zellwand durch das sie umgebende W. gekühlt wird. Hierbei wird  $\text{CO}_2$  und W. aufgenommen und in die thermisch höherwertigen Stoffe Kohlehydrat und Sauerstoff verwandelt. Wahrscheinlich geht die Rk. über eine Reihe von unbeständigen Stufen vor sich, derart daß je zwei benachbarte Glieder der ganzen Verbindungskette ihrer Zusammensetzung u. ihrem Wärmeinhalte nach nur wenig voneinander verschieden sind. Dieser Bedingung genügen die Eiweißkörper des Zellplasmas. Zwischen der Zelle und der Dampfmaschine besteht eine Analogie mit dem Unterschiede, daß die Wärme bei jener in chemische, bei dieser in mechanische Energie verwandelt wird. (Z. f. Elektroch. 12. 654—57. 24/8. [4/8].)

SACKUR.

**Amé Pictet**, *Über die Bildungsweise der Alkaloide in den Pflanzen.* (Vergl. Arch. Sc. nat. phys. nat. Genève [4] 19. 329; C. 1905. I. 1605.) Hinsichtlich der B. des Nikotins und Nikoteins sei noch folgendes erwähnt. Die zahlreichen, den Pyridinkern enthaltenden Alkaloide dürften nicht, wie die Pyrrolalkaloide, die direkten Überbleibsel des Zerfalls komplizierterer Substanzen repräsentieren, sondern erst aus diesen Überbleibseln durch sekundäre Phänomene entstehen, welche nachträglich die Natur ihres Kernes modifizieren. Die Umwandlung der Pyrrolerivate in Pyridinabkömmlinge erfolgt durch die Einw. des Formaldehyds. Aus Pyrrol u. Formaldehyd würde zunächst ein Methylenpyrrol von der Formel I. entstehen, welches darauf in  $\beta$ -Pyridylpyrrol (II.) übergehen müßte, wobei die beiden frei-



werdenden H-Atome am Pyrrolkern gebunden würden. Durch eine Methylierung am N-Atom, die wiederum durch Formaldehyd bewirkt würde, gelangte man zum Nikotein. (Arch. der Pharm. 244. 389—96. 22/9.)

DÜSTERBEHN.

**W. Lubimenko**, *Direkte Wirkung des Lichtes auf die Umwandlung des durch die Pflänzchen von Pinus Pinea absorbierten Zuckers.* (Vergl. S. 530.) Bei Einw. schwachen Lichtes wird durch die Pflänzchen von Pinus Pinea absorbierte Glucose (wie Saccharose) unter bedeutender Zunahme des Trockengewichtes transformiert. Diese Umwandlung nimmt mit der Stärke des Lichtes bis zu einem Maximum zu, das aber noch einer so schwachen Lichtintensität entspricht, daß diese der Chlorophyllassimilation noch nicht genügt. Bei einer noch stärkeren Lichtintensität wird die Assimilation des Zuckers schwächer, gleichzeitig nimmt aber die Zers. des  $\text{CO}_2$  durch das Chlorophyll zu, und das Trockengewicht der Pflänzchen steigt wieder.

— Die Versa. zeigen das Vorhandensein einer neuen Serie photochemischer Rkk., die sich in der pflanzlichen Zelle unabhängig von der Assimilation durch das Chlorophyll vollziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 516—19. [8/10\*.] RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Weigmann, Th. Gruber u. H. Huss, *Einige bakteriologische Untersuchungen aus der milchwirtschaftlichen Praxis*. Vff. beschreiben 1. einige Fälle von Käseblähung. Als Ursache derselben wurde in einem Falle (Tilsiter Käse) die Ggw. von beweglichen Buttersäurebakterien (SCHATTENFROH u. GRASSBERGER), sowie einer Aerogenesart festgestellt, die letztere leicht u. viel Gas erzeugt u. zugleich einen an faulende Jauche erinnernden Geruch u. ekelerregenden Geschmack verursacht. Der Leiter der Molkerei schob die Schuld der Erscheinung auf die Fütterung reichlicher Mengen von Schlempe, in der die aufgefundenen Bakterien (Milchsäure-, Buttersäurebacillen, Bac. mesentericus ruber) wohl vorkommen können. Das Aerogenesbacterium dagegen dürfte seinen Ursprung im Darm der mit Schlempe gefütterten Tiere haben, die dabei meist etwas an Durchfall leiden, und deren Milch infolge der Infektion durch den Kot reich an solchen Bakterien ist. — Vff. geben die Mittel an, um diesem Fehler abzuweichen, unter denen sich u. a. der Zusatz von  $\text{KNO}_3$  bestens bewährt. — Andererseits hilft auch der Zusatz von saurer Mager- oder Buttermilch in der Menge von ca. 10% zu der Käsemilch. Beim Überwiegen der Coli- und Aerogenesbakterien jedoch gegenüber den Milchsäurebakterien kann wohl eine starke, aber keine vollständige Unterdrückung der Wrkg. der ersteren erzielt werden. — Von den untersuchten Futtermitteln enthielt die Getreideschlempe hauptsächlich Milchsäurebakterien, die als Futtermittel verwandte Kokosmelasse ausser den Milchsäurebildnern hauptsächlich Coli- und Aerogenesbakterien, u. dasselbe war beim Kleeheu und Roggenstroh der Fall. Die Blähungserreger waren in einem zweiten Falle durch die Fütterung der Melasse, des Kleeheus u. des Roggenstrohs in die Milch gelangt.

2. *Verdorbenen überreichender Quark* verdankte seine Beschaffenheit dem Zusammenwirken von milchpeptonisierenden Hefen, Bac. mesentericus vulgatus u. unbeweglichem Buttersäurebacillus. — 3. *Käse mit brauner Färbung im Innern*. Der Fehler ging von den Bretterunterlagen aus; die Ursache bildete das Bakterium casei fuscii. Die näheren Eigenschaften des letzteren werden beschrieben. Dasselbe besitzt ein starkes Peptonisierungsvermögen und ruft in Milch stark alk. Rk. hervor. — 4. *Schwererbuttrender Rahm*. Der Fehler ist wahrscheinlich durch den Mangel an Milchsäurebakterien und durch die große Überzahl an Bakterien, die die Milch auf-, herbeigeführt worden. — 5. *Bittere Milch*. Der Fehler war durch die Ggw. eines die Milch peptonisierenden, sandgelben Farbstoff erzeugenden Kokkus u. des Bac. liquefaciens Zimmermann erzeugt. Der erwähnte Coccus ist mit dem Mikrocooccus pyog. aureus nicht verwandt. Er zeigt ein charakteristisches Verhalten in Milch, die schliesslich durch ihn schleimige Konsistenz und saure Rk. annimmt. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 441—51. Oktober. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwes.) PROSKAUER.

F. Schaffer, *Über die Alkalität der Weinasche*. Hinsichtlich der Alkalität der Weinasche unterscheidet man die Gesamtalkalität, welche durch sämtliche in der Asche an Kohlensäure gebundene Basen, die im Weine mit organischen SS. verbunden waren, bewirkt wird, und die wasserlösliche Alkalität, welche nur von den an  $\text{CO}_2$  gebundenen Alkalien herrührt. Vf. bestimmte in einer großen Reihe von Weinen die Gesamtalkalität in folgender Weise: die Asche von 50 ccm

Wein wurde mit einer gemessenen überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  (gewöhnlich genügen 10 ccm) 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, und die unverbrauchte S. wurde nach Verdünnen mit W. mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH unter Anwendung von neutraler Lakmüstinktur unter Tüpfeln auf Lakmuspapier zurücktitriert. Dabei stellte er fest, dafs es für das Resultat gleichgültig ist, ob die Asche im Muffelofen ge-  
glüht, oder ob sie mit W. ausgelaugt wird; ferner ist die Anwendung von Phenol-  
phtalein als Indikator wegen der vorhandenen Phosphate nicht einwandfrei; Ver-  
wendung von  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gibt zu hohe Resultate. Dividiert man die Alkalität (ccm  
n.-S. für 1 l) durch den Aschengehalt (g i. l), so erhält man die Alkalitätszahl;  
diese kann, wie Vf. fand, sehr verschieden sein. Sie schwankt bei reinen Natur-  
weinen von 4,5—14,0, sie liegt meist zwischen 7 u. 12 u. beträgt im Mittel 9,7. Weine  
verschiedener Herkunft, aber von gleichem Jahrgange und umgekehrt ergeben ver-  
schiedene Zahlen. Von beanstandeten Weinen ergaben gepipste die niedrigsten  
Alkalitätszahlen, 1,8—6,9 (Mittel 3,9); geschwefelte Weine haben besonders bei  
höheren  $SO_2$  u. oder daraus entstandenem  $SO_3$ -Gehalt niedrigere Zahlen 1,9—11,4;  
ebenso besaßen Tresterweine niedere Alkalitätszahlen 3,1—7,4, im Mittel 4,6; da-  
gegen wird bei gallisierten Weinen die Alkalitätszahl anscheinend nicht geändert.  
(Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 266—74. 1/9. Bern.) DITTRICH.

**A. Gawalowski, Über Portwein.** Analyse zweier spanischer Weinmarken, die  
als eminente Medizinalweine anzusprechen sind:

	Porto Bucellos <sup>1)</sup>	Porto Gero <sup>2)</sup>
Farbe . . . . .	tief goldgelb	bräunlichrot
Abdampfrückstand . . . . .	4,83%	28,50%
Alkohol (Gew.-%) . . . . .	16,65 „	23,32 „
Säure (als Weinsäure berechnet) . . . . .	0,45 „	0,11 „
Polarisation . . . . .	rechts	rechts
Zucker (mit alkal. Cu-Lsg. bestimmt) . . . . .	0,80 %	25,00%
Spez. Gewicht (pyknometrisch) . . . . .	0,996 „	—

<sup>1)</sup> Mild, süß, feurig, spirituös, feines Aroma und Bukett wie Tokayer. — <sup>2)</sup> Voll-  
süß, sehr feurig, Aroma und Bukett wie Ruster Ausbruch.

(Pharm. Post 39. 663. 21/10.)

BLOCH.

### Mineralogische und geologische Chemie.

**F. Cornu, Beiträge zur Petrographie des Böhmisches Mittelgebirges. I. Hibscht, ein neues Kontaktmineral.** Unter den enallogenen, auf den oberturonen Tonmergel (Cuvierstufe) zurückzuführenden Einschlüssen im Phonolith bei Aufsig in Böhmen fanden sich solche, in denen grüne Granatrhombedodekaeder von einer farblosen, im Dünnschliff quadratisch erscheinenden Hülle umgeben werden. Diese Hüllen gehören dem neuen Mineral *Hibscht* an. Bei einem nur aus Hibscht, Granat u. Calcit bestehenden Einschluss wurden durch Behandlung mit Essigsäure die beiden ersten Mineralien isoliert u. zu einer Bauschanalyse verwendet. Aus dem Mineralgemisch wurde durch verd. HCl, Auswaschen u. verd. HF der Granat abgeschieden, mittels schwerer Fl. (Methylenjodid und Bzl.) von den Nebenprodd. der Rk. gereinigt, für sich analysiert und als Titanmelanit erkannt. Aus beiden Analysen ergibt sich für den Hibscht die Zus. 37,12  $SiO_2$ , 32,82  $Al_2O_3$ , 13,72 CaO, 2,64  $MgO$ , 13,70  $H_2O$  und die Formel  $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$ , worin Ca teilweise durch Mg vertreten wird. Die Formel stimmt mit der des rhombischen Lawsonits überein u. ist analog



der des Karpoliths. Durch Vergleich konnte Vf. feststellen, daß von LACROIX beschriebene Einschlüsse im Basalt von Aubenas im Vivarais gleichfalls Granaten mit Hibschithülle enthalten. Selbständige Hibschite wurden nur in einem fast ganz aus Apophyllit bestehenden Einschluss beobachtet. Im übrigen ist der Hibschit regulär, für gewöhnlich isotrop, bisweilen anomal doppelbrechend, hat den Brechungsindex 1,67, keine Spaltbarkeit, Härte 6, D. 3,05, ist äußerst spröde, vor dem Lötrohr unschmelzbar, dagegen durch SS. und Alkalien leicht angreifbar u. gibt beim Glühen W. ab. (TSCHERMAKS Mitt. 25. 249—68. [3/4. 1905.\*].) ETZOLD.

**Eugen Hussak**, Über die sogenannten „Phosphatfavas“ der diamantführenden Sande Brasiliens. Der früheren Beschreibung der Titan- und Zirkonfavas (TSCHERMAKS Mitt. 18. 334; C. 99. I. 894) läßt Vf. die folgender phosphathaltiger folgen: 1. Bariumaluminiumphosphatfavas von hell- bis dunkelbrauner Farbe, jaspisähnlicher Struktur, u. Mk. als Aggregat winziger farbloser Körnchen erscheinend, mit schwacher Licht- und Doppelbrechung, optisch einachsigt positiv, mit Härte nahezu 6, D. 3,036—3,123 haben nach FLORENCE die Zus. 1a, bezw. 1b, woraus sich nach Abzug von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Formel  $\text{BaO}(\text{Ca}, \text{Ce}) \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Phosphat, für das Vf. den Namen *Gorceixit* vorschlägt, ist weit verbreitet in den Diamantsanden, bis jetzt aber nur in amorphen Stücken gefunden worden. — 2. Strontiumaluminiumsulfatophosphatfavas sind meist fleischrot, selten gelb oder weiß und dann durchscheinend. Sie sind nicht häufig, bestehen aus winzigen, augenscheinlich hexagonalen Kriställchen und Körnchen, sind nicht ganz so hart wie die Bariumfavas, haben D. 3,14—3,21, unl. in  $\text{HCl}$  u.  $\text{HNO}_3$ , l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abscheidung von Sr-Sulfat. FLORENCE' Analyse 2 führt auf die Formel  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Verschiedenheiten gegenüber dem Svanbergit scheinen Vf. groß genug, um den besonderen Namen *Harttit* zu rechtfertigen. — 3. Bleiphosphatfavas von weißer bis hellgelber Farbe, Härte 5, D. 3,626, optisch einachsigt, positiv doppelbrechend, wahrscheinlich hexagonal, haben nach FLORENCE die Zus. 3, woraus sich die Formel  $2(\text{Pb}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  herleitet. Diese Formel stimmt mit der des *Plumbogummits* überein, nur daß letzterer  $7\text{H}_2\text{O}$  hat. Die beschriebenen Hydrophosphate zeigen sowohl Ähnlichkeit unter sich, wie mit dem Florencit, Hamlinit, Svanbergit, Beudantit u. Goyazit, so daß sie allsamt eine Gruppe bilden dürften.

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{BaO}$	$\text{SrO}$	$\text{CaO}$	$\text{CeO}$	$\text{TiO}_2$
1a.	14,62	15,5	4,10	—	22,74	35,00	—	15,42	—	3,55	1,55	0,67
1b.	14,73	6,50	1,67	—	21,47	35,20	—	15,30	—	2,24	2,35	0,75
2.	12,53	—	—	11,53	21,17	33,66	—	—	16,80	2,80	1,02	1,42
3.	16,30	0,70	—	—	22,50	24,92	35,50	—	—	0,62	0,16	—

(TSCHERMAKS Mitt. 25. 335—44. Sao Paulo.)

ETZOLD.

**F. Cornu**, Analyse des Granats aus dem Granulit von Eitzmannsdorf (Niederösterreich). Die Zus. 40,00  $\text{SiO}_2$ , 30,70  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 18,67  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,34  $\text{CaO}$ , 8,33  $\text{MgO}$ , Sp.  $\text{MnO}$  spricht dafür, daß ein Gemenge von Almandin- und Pyropssubstanz mit wenig  $\text{Ca}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  Granat vorliegt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mußte auf  $\text{FeO}$  umgerechnet werden, da letzteres wegen Materialmangel nicht getrennt bestimmt werden konnte. (TSCHERMAKS Mitt. 25. 355—56.) ETZOLD.

**A. de Schulten**, Über den Isomorphismus des Northupits und des Tychits. Durch Darst. von Mischkristallen beweist Vf., daß der von ihm hergestellte Northupit (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 1427) vollkommen isomorph ist mit dem von PENFIELD und JAMIESON (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 217—24 und Z.

f. Kristall. 41. 235—42; C. 1905. II. 1568) beschriebenen und auch künstlich dargestellten Tychit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 403—4. [3/9.\*]) HAZARD.

Frederick Parnell Paul, *Beiträge zur petrographischen Kenntnis einiger foyaitisch-theralithischer Gesteine aus Tasmanien*. Aus der Beschreibung der Tiefengesteine (quarzarmer Augitsyenit, Eläolithsyenit, Essexit, Jacupirangitfacies des Eläolithsyenits), Ganggesteine (Melanithauynsyenitporphyr, Sölvbergitporphyr, granatführender Glimmersölvbergit, Tinguait, Granattinguaitporphyr, Nephelinit) u. Ergußgesteine (Melilithnephelinbasalt, Eudialytbasalt, Nephelinbasalt, Limburgit, Konga-Diabas) sei hier folgendes wiedergegeben. Der granatführende *Glimmersölvbergit* hat fast keine Feldspat-(Orthoklas)-Einschlüsse, ein Glimmermineral vertritt in der Grundmasse die farbigen Gemengteile, unter den Einsprenglingen herrschen solche eines Mn-reichen Granaten (an Stelle des Melanits der anderen Sölvbergite) vor (Analyse 1). Als sonstige Gemengteile sind zu nennen: ein Mineral der Pyrchlorgruppe (?), Titanit, Apatit, Binkit (?), Cossyrit, Magnetit, Pyrit und Bleiglanz. — Im Melilithnephelinbasalt von Shannon Tier erscheint nur der Magnetit in zwei Generationen, daneben Olivin, Pyroxen, Melilith, Nephelin, Perowskit, Eudialyt, Apatit und Magnetit. Der stets ganz frische *Melilith* ist der häufigste Gemengteil, ist durchweg optisch negativ und auffallend hoch doppeltbrechend. D. 2,86—3,02. Nach Analyse 2, in der die Wasserbest. fehlt, ist der hohe Gehalt an Alkalien und der kleine an CaO bemerkenswert. — Im *Nephelin-eudialytbasalt* bildet der Eudialyt den wesentlichen Gemengteil, dazu tritt Glimmer, Pyroxen und Perowskit werden groß, daneben finden sich Olivin, Nephelin, Soda-lith, Apatit, Magnetit u. ein unbekanntes Mineral. Der Eudialyt schied sich nach dem Olivin und vor dem Glimmer aus, ist optisch positiv und macht etwa 2% des Gesteins aus, während auf den Augit 27,3, auf den Olivin 27,5, den Nephelin 26,7 und das unbekannt Mineral 13,7% kommen. Das letztere ist im Schliß farblos bis lichtgrau, in Bezug auf Licht- und Doppelbrechung dem Olivin ähnlich, hat zwei undeutliche, aufeinander senkrechte Spaltbarkeiten, schied sich nach dem Olivin, Pyroxen, Glimmer und Eudialyt, aber vor dem Nephelin aus, wird schon von verd. HCl stark angegriffen u. hat auf Grund von mikrochemischen Rkk., sowie der Bauschanalyse des in HCl l. Gesteinsteiles vielleicht die Formel  $Ca_5Si_2O_8$ , wahrscheinlicher  $Ca_3SiO_4$ . Von einer Namengebung wird abgesehen. — Im Original mehrere Gesteinsanalysen.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Glühverl.	Summe
1.	36,87	7,28	—	17,12	12,49	11,98	13,68	—	—	—	0,29	99,71
2.	38,35	10,92	8,29	—	6,39	22,48	—	7,62	2,55	1,33	—	97,93

(TSCHERMAKS Mitt. 25. 269—318. Sydney.)

ETZOLD.

Michael Stark, *Gauverwandtschaft der Euganeengesteine*. Rhyolith, 2 Plagioklastrachyte, Hypersthenandesit, Basalt u. Dolerit aus den Euganeen wurden analysiert, die erhaltenen Resultate nach OSANN verrechnet, ins OSANNsche Dreieck eingetragen und in gleicher Weise auch in das amerikanische Gesteinsschema eingefügt. Es zeigt sich, daß die Gesteine der pacifischen Sippe nahe stehen, worauf schon die starke Entw. der Rhyolithe u. Quarztrachyte, sowie die Ausbildung der Hypersthenandesite hindeutete. Andererseits spricht die Analyse der Plagioklastrachyte und der Quarz in denselben für eine Verwandtschaft mit den Daciten, während das V. von Sanidintrachyten, die nicht analysiert werden konnten, u. die Gruppierung der Gesteine im OSANNschen Dreieck, eine Annäherung an die atlantische Sippe erweisen. (TSCHERMAKS Mitt. 25. 319—34.)

ETZOLD.

Heinrich Biltz und Ernst Küppers, *Chemisch-analytische Untersuchung der Hieronymus-Quelle in Niederkontz bei Sierck in Lothr.* Soweit die vorliegenden Beobachtungen Schlüsse gestatten, liegt eine vadoso Quelle, die ihre sämtlichen Bestandteile dem mittleren Muschelkalke entnimmt, vor. Es ist nach dem chemischen Bestande Ca-reiches Haloidwasser, das außerdem reich an Bromid, Jodid, Li ist, unfiltriert auch Arsenit enthält und sich durch nicht unbedeutlichen Sulfatgehalt auch den Bitterwässern nähert. Ein Vergleich mit Wiesbaden, Homburg u. Kreuznach ist beigegeben. Die im allgemeinen nach FRESSENTUS ausgeführte Analyse (die Abweichungen werden genau angegeben) ergab folgende Zahlen:

Na	K	NH <sub>3</sub>	Li	Mg	Ca	Sr	Fe	Cl
3,197	0,191	0,0026	0,006	0,165	1,291	0,032	0,0075	7,368
Br	J	SO <sub>4</sub>	AsO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Summe	
0,154	0,0096	0,547	0,00064	0,015	0,277	Sp.	13,263	

Ältere Analysen aus den Jahren 1853 und 1863 werden zum Vergleich angeführt. (13 S. KREDEL'S Verlag. Wiesbaden. 1906. Sep. d. Vff.) ETZOLD.

T. Klobb, *Analyse der Mineralquelle der Laxière bei Laneuveville-aux-Bois (Mourthe-et-Moselle).* Das W. enthält pro l:

SO <sub>3</sub> . . .	1,3100	Cl . . .	0,054 1	SiO <sub>2</sub> . .	0,007	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .	0,001 34
CO <sub>2</sub> . . .	0,169	K <sub>2</sub> O . .	0,008 17	Na <sub>2</sub> O . .	0,039 59	Li <sub>2</sub> O . .	0,000 023
CaO . . .	0,8457	MgO . .	0,182 9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,000 36		

Hieraus läßt sich berechnen:

Calciumcarbonat . . . . .	0,2589	Magnesiumcarbonat . . . . .	0,0529
Lithiumcarbonat . . . . .	0,00005	Eisencarbonat . . . . .	0,0005
Calciumsulfat . . . . .	1,7000	Magnesiumsulfat . . . . .	0,4626
Chlornatrium . . . . .	0,0747	Chlorkalium . . . . .	0,0129
Chlormagnesium . . . . .	0,0036	Calciumnitrat . . . . .	0,0020
Kieselsäure . . . . .	0,0070	Gesamtmineralgehalt . . . . .	2,5751
Freie Kohlensäure . . . . .	0,03		

Die neutralen Carbonate entsprechen 0,3728 g Calcium-, 0,0782 g Magnesium-, 0,0001 g Lithium- und 0,0007 g Eisendicarbonat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 744—48. 5/9.) DÜSTERBEHN.

W. P. Jorissen, *Der Chlorgehalt von Regenwasser.* Im Anschluß an seine frühere Arbeit (Chemisch Weekblad 3. 42; C. 1906. I. 698) berichtet Vf., daß neuerdings von 154 verschiedenen Regenwässern 21 Wässer unter 10 mg Cl im Liter enthielten, 52 10—25, 36 25—50, 16 50—75, 7 75—100, 6 100—150, 10 150—200, 3 200—300, je 1 Muster 318,3, 533,3, 660,5 mg. Der mittlere Chlorgehalt ist danach 32,5 mg im Liter. Ähnlich sind die Ergebnisse, die eine Unters. der Regenfässer in der Gemeinde Helder zutage gefördert. Von 121 einwandfreien Fässern enthielten 9 Stück 10—25 mg Cl im Liter, 74 25—50, 38 50—75 mg. (Chemisch Weekblad 3. 647—49. 20/10. [Oktober.] Helder.) LEIMBACH.

### Analytische Chemie.

A. Lode, *Ein Apparat zur Messung des Hämoglobingehaltes im Blutserum (Serumhämometer).* Für kleine Blutserummengen bedient sich Vf. Kapillarröhrchen von

etwa 2 mm Durchmesser, die zwischen Lichtquelle u. Spektroskop so eingeschaltet werden, daß sie in axialer Richtung durchleuchtet werden. Die Firma ZEISS fertigte nach Anordnung des Vf. derartige Kapillarröhren an, bei denen die Fl. durch einen luftdichten Stempel bis zu beliebiger Höhe aufgesaugt wird. Vf. demonstriert ein Hämometer dieser Art, bei dem die von einem elektrischen Glühlicht kommenden Lichtstrahlen durch den Stempel des Kapillarrohres geführt werden, worauf sie die veränderliche zu untersuchende Flüssigkeitsschicht passieren. Die Probeff. befindet sich in einem Glasöpfchen, dessen Boden planparallel geschliffen ist; letzteren durchsetzend, gelangen die Strahlen mittels eines Reversionsprismas in das Spektroskop und in das Auge des Beobachters. Die Flüssigkeitslänge bei eben erscheinenden Absorptionstreifen im Spektrum ermöglicht die Ermittlung der Hämoglobinkonzentration. Bei den Bestst. darf die Intensität und Lage der Lichtquelle, sowie die Blende des Spektroskops keine Änderung erfahren, und man muß mit Vergleichslsgg. von bekanntem Hämoglobingehalt nach FLEISCHL-MIESCHER arbeiten. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1905. II. Teil. 2. Hälfte. 477—79. [25/9.\* 1905.] Innsbruck.) PROSKAUER.

**William M. Dehn**, *Eine bequeme Urometerform und eine genaue Abänderung der Hypobromitmethode.* An dem Urometer (Fig. 65), entspricht die Teilung der Röhre *A* etwa 20—30 ccm, *B* ist eine 2 ccm-Pipette, die in  $\frac{2}{100}$  ccm geteilt ist, der Glashahn *D* ist rechtwinklig durchbohrt, so daß er nur Fl. von *B* nach *H* oder nach *A* hindurchläßt. Zum Gebrauch füllt man, wenn *D* und *F* geschlossen, *E* geöffnet ist, *A* durch *C* mit Hypobromitlsg., bis diese über *E* steht, schließt *E* und öffnet *F*; dadurch läuft der Überschuss ab, und die Lsg. in *A* steht dann unter Atmosphärendruck. Nachdem sodann *B* bis zur Marke mit Harn gefüllt ist, lasse man 1 ccm davon zu der Hypobromitlsg. in *A*. Nach einer Wartezeit von 5—10 Minuten wird durch *F* so viel Fl. aus *C* abgelassen, daß die Lsgg. in *A* und *C* gleichhoch stehen. Zur Berechnung des Prozentgehaltes führt man eine gleiche Best. mit Harnstofflsgg. von bekanntem Gehalt, 1,  $1\frac{1}{2}$  und 2%ig, mit der gleichen Hypobromitlsg. aus u. berechnet aus dem gefundenen Volumen den Harnstoffgehalt des untersuchten Harns. (Z. f. anal. Ch. 45. 604—13. Sept.-Okt. 1906. [15/8. 1905.] Urbana, (Illinois). Chem. Lab. der Univ. Illinois.) DITTRICH.



Fig. 65.

**J. Marek**, *Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bzw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse.* (Vgl. S. 273.) Entgegnung auf die Bemerkungen DENNSTEDTS (S. 816). (J. f. pr. Chem. [2] 74. 237—40. 12/9.) BLOCH.

**Samuel S. Sadtler**, *Analytische Notizen.* — *Bestimmung der Verbrennungswärme von Kohlen mit dem Kalorimeter von Parr.* Im Gegensatz zu LUNGE (Z. f. angew. Ch. 14. 793; C. 1901. II. 658) geht der Vf. auf PARRS Angaben (Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 646; C. 1900. II. 1050) zurück, die Verbrennung nur durch Zusatz von Natriumsuperoxyd zu bewirken. Das Verbrennungsprod. wird mit  $H_2O$  u. dann mit  $HCl$  behandelt, der bleibende Rückstand in einem Goochtiiegel gesammelt. Sollte derselbe sehr schwer sein, so wäscht man ihn mehrfach mit  $W.$  und darauf mit  $HNO_3$ , um Metall- oder Oxydteilchen aufzulösen. Dann wird bei  $110^\circ$  getrocknet, gewogen, geglüht u. wieder gewogen. Die Differenz ist Kohle; das Ge-

wicht wird zu dem im Kalorimeter gefundenen addiert. In dieser Weise können auch Teer, Torf u. Kakaoschalen untersucht werden; bei Ölen ist das Verf. nicht anwendbar.

*Bestimmung des Schwefels in Ölen nach dem Verfahren von Sauer-Mabery*, (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 207; C. 96. I. 1023). Zieht man die Verbrennungsröhre in der Mitte zu einer Verengung aus u. bringt in dieselbe platinieren Asbest, so kann man eine ruhige Verbrennung des Gemisches von Öldampf und Luft oder Sauerstoff durchführen. Trotz dieser Verbesserung hält der Vf. das von ihm angegebene Verfahren (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1188; C. 1905. II. 1381) für empfehlenswerter.

*Verwendung von modifizierten Cochran-Flaschen*. Der Vf. hat Flaschen herstellen lassen, (ARTHUR B. THOMAS u. Co., Philadelphia, Pa.), deren graduierter Hals eine weitere Bohrung besitzt. Diese Flaschen können zur *Volumenbestimmung des Unverseifbaren in Ölen, des Naphta im Terpentin und des W.* in Substanzen, die selbst in schweren Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) l. sind, benutzt werden. (Journ. Franklin Inst. 162. 213—17. September.) FRANZ.

Albert Buisson, *Die Nesslerische Reaktion, ihr Studium und ihr Wert bei der Bestimmung des Ammoniaks im Wasser*. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 289—94. 1/10. — C. 1906. II. 907.) DÜSTERBEHN.

B. C. Cowley, *Einige nicht allgemein angewandte volumetrische Methoden. Islandkalkspat als Ausgangskörper zur Herstellung normaler Lösungen von Salzsäure und Soda*. 1 g isländischer Doppelspat, das 20 ccm n. HCl neutralisieren kann, wird mit 30 ccm annähernd n. HCl übergossen u. löst sich. Die nicht gebundene HCl neutralisiert man jetzt unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit NaOH-Lsg. von genau demselben oder wenigstens damit verglichenem Titer und weiß dann, wie viel von der annähernd n. HCl für die Rk. mit dem  $\text{CaCO}_3$  verwendet worden ist. Daraus läßt sich berechnen, wie viel W. man der HCl u. wie viel man der NaOH-Lsg. zusetzen muß, um sie normal zu machen.

Die so erhaltene n. HCl benutzt man zur Titereinstellung von n. Sodalslg., deren Verwendung mit Phenolphthaleïn oder Lakmus als Indikator Vf. für eine Reihe von Fällen ganz besonders empfiehlt. Zur *Best. von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  in Natronkalk* löst man eine gewogene Menge fein gepulverter Substanz in einem bestimmten Volumen n. HCl und titriert den Überschufs mit n. Sodalslg. und Methylorange als Indikator. Dann kocht man die Fl. gut, gibt ein paar Tropfen Phenolphthaleïn hinzu u. von neuem so viel n. Sodalslg., bis Fleischfarbe auftritt und anzeigt, daß alles  $\text{CaO}$  als Carbonat ausgefällt ist. Zieht man das hierzu verwendete Volumen n. Sodalslg. von dem Volumen der Gesamt-HCl ab, so erhält man die zur Neutralisation des  $\text{Na}_2\text{O}$  erforderlich gewesene Menge n. HCl. Zur *volumetrischen Best. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$*  oder einem anderen löslichen Sulfat fügt man ihrer Lsg. eine zuvor mit der n. Sodalslg. verglichene Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  im Überschufs hinzu und titriert das nicht in Sulfat umgewandelte  $\text{BaCl}_2$  mittels der n. Sodalslg. in der Siedehitze zurück. Entsprechend verfährt man zur *volumetrischen Best. einer Mischung  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$* . Man bestimmt die Gesamtsäure mit n. Sodalslg. und Methylorange als Indikator, kocht zur Vertreibung der  $\text{CO}_2$ , gibt  $\text{BaCl}_2$  im Überschufs hinzu und titriert das nicht zum Fällen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benutzte  $\text{BaCl}_2$  mit n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Phenolphthaleïn als Indikator zurück. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 409—10. 13/10.) LEIMBACH.

M. Dennstedt und F. Hassler, *Zur Schwefelbestimmung im Pyrit*. Die Vff. fanden den S-Gehalt des internationalen Pyritmusters (vergl. Z. f. angew. Ch. 18.

1563; C. 1905. II. 1463) genau so groß wie HINTZ und WEBER (Z. f. anal. Ch. 45. 31; C. 1906. I. 1045), deren Ergebnis nach LUNGE und STIERLIN (Z. f. angew. Ch. 18. 1921; C. 1905. II. 594) den S-Gehalt am richtigsten angibt. Das zeigt, daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im O-Strom zu absolut genauen Resultaten führt. Benutzt man die doppelte Sauerstoffzuführung (DENNSTEDT, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl. 1906. Hamburg, OTTO MEISSNER), so ist die eigentliche Verbrennung in einer halben Stunde beendet. Die Absorption der Oxyde des S geschieht am besten durch in Schiffehen liegende calcinierte Soda, durch Auskochen des Rückstandes mit Sodalsg. und durch Zufügung dieser zur Hauptlösung. Ist der Pyrit bleihaltig, so kocht man den Rückstand mit konz. HCl aus. Da es sich im Rückstande nur um einen sehr geringen Teil des Gesamtschwefels handelt, braucht die Fällung des Fe nicht in so starker Verdünnung und das Auswaschen nicht so peinlich vorgenommen zu werden wie bei LUNGE. Man spült Verbrennungs- u. Einsatzrohr aus, vom Einsatzrohr braucht nur die Mündung etwa 1—2 cm mit W. abgespült zu werden (Eintauchen in im Reagensglas befindliches W.), und wischt das Einsatzrohr mit Fließpapier ab. Es ist dann sofort für die nächste Verbrennung fertig. Das Verbrennungsrohr läßt man abtropfen und trocknen und benutzt für die sofort vorzunehmende zweite Analyse ein besonderes mit dem ersten abwechselnd. Man kann so in gleicher Zeit bei gleicher oder größerer Genauigkeit mindestens die doppelte Zahl Analysen fertigstellen als nach LUNGE und vermeidet die unangenehmen Operationen von dessen Methode, besonders die Belästigung durch nitrose Dämpfe. (Z. f. angew. Ch. 19. 1668—69. 5/11. [30/7.] Hamburg. Chem. Staatslab.) BLOCH.

**A. Desmoulière, Über die Bestimmung des Harnschwefels.** Der S findet sich im Harn in zwei verschiedenen Formen vor, als saurer oder vollständig oxydierter und als neutraler oder unvollständig oxydierter Schwefel. Ersterer zerfällt wieder in den S der Metallsulfate u. denjenigen der Sulfosäuren, letzterer ist in Form von Rhodanid, Cystin, Taurin etc. im Harn enthalten. Der neutrale S wird stets durch die Differenz zwischen dem Gesamt- u. sauren S ermittelt. Zur Best. des Gesamt-S ist nur die Methode von MOREIGNE und diejenige von MODRAKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 562; C. 1903. II. 261) geeignet, während die Verf. von MOHR u. FOLIN ungenaue Resultate liefern. Vf. gibt dem Verf. von MOREIGNE den Vorzug. In einem Porzellantiegel dampft man 50 ccm Harn unter Zusatz einer Messerspitze voll eines Gemisches von 4 Tln.  $\text{NaNO}_3$  und 1 Tl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Trockne, glüht den Rückstand zusammen mit 15—16 g des gleichen Gemisches, nimmt die erkaltete M. in 30—40 ccm sd., mit 5 ccm HCl angesäuertem W. wieder auf, bringt die Lsg. zum Kochen u. fällt sie mit 10 ccm 10% ig.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. aus.

Zur Best. des sauren S verfährt man am besten in der Weise, daß man 100 ccm Harn mit 10 ccm reiner HCl versetzt, die Fl.  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Sieden erhitzt u. den S alsdann durch einen Überschufs von  $\text{BaCl}_2$  fällt. Zur Best. des S der Sulfosäuren versetzt man 125 ccm Harn mit 125 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. einer gesättigten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - u. 1 Tl. einer gesättigten  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., schüttelt, filtriert, kocht 200 ccm des Filtrats = 100 ccm Harn mit 20 ccm reiner HCl  $\frac{1}{4}$  Stunde und fällt den S sodann in üblicher Weise durch  $\text{BaCl}_2$ . Die Differenz zwischen diesen beiden Bestst. gibt den S der Sulfate an. — Das BAUMANNsche Verf. ist mit mehreren Fehlerquellen behaftet u. daher nicht zu empfehlen. (J. Pharm. Chim. [6] 24. 294—300. 1/10. Lab. v. GAUCHER.) DÜSTERBEHN.

**Ludwig Schucht, Beiträge zur Titration der Phosphorsäure.** Vf. hat sich mit der Titration der Phosphorsäure auch in Superphosphatlgg. beschäftigt u. zunächst die Beeinflussung der Resultate durch W. studiert. Um in der nach der Oxalat-

methode vorbereiteten Superphosphatlg. die Phosphorsäure austitrieren zu können, wurde reines Kochsalz zugesetzt, und zwar am besten in fester Form. In reiner  $H_3PO_4$ -Lsg. ist die Wrkg. des NaCl am schwächsten. Um die gegen diese Titration geäußerten Bedenken zu zerstreuen, weist der Vf. unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nach, daß der NaCl-Zusatz die Titration erleichtert, weil er die  $H^+$ -Ionenabspaltung begünstigt. Die Erkennung des Schlusses der Titration bei der Oxalatsäuremethode kann nicht durch Oxalsäureionen erschwert werden, da Unlöslichkeit oder Komplexbildung eine ins Gewicht fallende Konzentration derselben verhindern. (Z. f. angew. Ch. 19. 1708—11. 12/10. [6/8.] Vienenburg.) MEUSSER.

C. Van Eijk, *Die Untersuchung auf Anwesenheit von weißem Phosphor in Zündhölzern*. Gegenüber ARONSTEIN (S. 977) bleibt Vf. im wesentlichen auf seinem früher S. 358 mitgeteilten Standpunkt. (Chemisch Weekblad 3. 623—27. 1/10. [20/9.] Breda.) LEIMBACH.

William Thomson, *Bemerkungen über eine allotropische Form des Arsens und über die Bestimmung von kleinen Arsenmengen*. Sublimiert man kleine Mengen Arsen im Vakuum oder in indifferenten Gasen bei schneller Kondensation, so erhält man weiße Häutchen, welche im Licht u. bei höheren Temperaturen sehr schnell schwarz werden; im Dunkeln erfolgt, wenn auch langsamer, ebenfalls Schwärzung, was der Vf. auf Radiation zurückführen möchte, obwohl es nicht gelang, das Präparat durch Einbringen in ein Bleirohr vor dem Schwarzwerden zu schützen. Diese Form des Arsens ist bereits von ERDMANN und von UNRUH (Z. f. anorg. Ch. 32. 437; C. 1902. II. 1495) genauer untersucht worden.

*Verbesserung der Abkühlungsvorrichtung für die Kondensation der Arsenspiegel bei Arsenbestimmungen* (Chem. News 88. 228; C. 1904. I. 52). Durch die Wandung eines geeigneten Zinnrohres mit elliptischem Querschnitt werden zwei einander gegenüber liegende Löcher gemacht, von denen das eine durch darüber gelötete Silberfolie geschlossen wird. In diese Folie wird eine Öffnung geschnitten, durch welche das Glasrohr bequem hindurchgehen muß. Das Glasrohr wird durch die Öffnungen des Zinnrohres gesteckt u. so weit durchgezogen, daß die Silberfolie sich an der Stelle befindet, an welcher der Spiegel entstehen soll. Läßt man durch das Zinnrohr langsam W. laufen, so entsteht an der Silberfolie eine scharf begrenzte Abkühlungszone, in welcher der Arsenspiegel in richtiger Form gebildet wird.

*Einfluß von Salpetersäureverbindungen auf die Bestimmung kleiner Arsenmengen*. Bei der elektrolytischen Best. des Arsens werden zu kleine Mengen gefunden, falls  $HNO_3$  anwesend ist; es ist daher nötig, diese durch mehrfaches Erhitzen mit  $H_2SO_4$  bis zum Kp. derselben, nachdem zuvor wieder mit W. verdünnt war, zu vertreiben. Die Ursache der Störung liegt darin, daß  $HNO_3$  bei der Elektrolyse zu  $NH_3$  reduziert wird. Blei und Zink als Kathode haben ungefähr die gleiche Wrkg., Graphit reduziert halb so stark.

*Einfluß von 0,5 ccm  $HNO_3$  auf den Nachweis von Arsen in der Form von  $As_2O_5$  im elektrolytischen Apparat unter Verwendung von Kathoden verschiedenen Materials*. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Durchgehen eines Stromes von 3 Amp. durch eine Lsg. von 0,00083 g  $As_2O_5$  p. l wurden folgende Resultate erhalten (in ccm der Standardlg.): Graphit 1, Blei 6, Kadmium 2, Zink 4, Eisen 2; in allen Fällen wird also  $AsH_3$  gebildet, Blei wirkt am stärksten.

*Einfluß verschiedener Kathoden auf arsenige Säure*: Graphit 9, Pb 10, Cd 3, Zn 10, Fe 8. — *Einfluß verschiedener Kathoden auf Arsensäure*: Graphit 1, Pb 9, Cd 2,5, Zn 9, Fe 5. Fe scheint einen Teil des As so zu binden, daß es nicht in  $AsH_3$  übergehen kann. — *Unempfindliches Zink im Marsh-Berzelius-Apparat*. Nach

CHAPMAN u. LAW (The Analyst **31**. 3; C. 1906. I. 784) ist unreines (eisenhaltiges) Zn wirkungslos, soll aber durch Zusatz von Cd-Salz aktiviert werden können. Diese letztere Angabe bestätigt sich nicht, wie schon nach den elektrischen Supertensionen dieser Metalle zu erwarten war. Ebenso ist Magnesium nicht völlig insensitiv, seine Wrkg. wird durch  $\text{CdSO}_4$  gesteigert. Nickelhaltiges Zn verhält sich wie reines Zn,  $\text{CdSO}_4$  ist ohne Einfluss. Fe hemmt die Wrkg. des Zn stark, Cu u. Co dagegen nicht. Der Einfluss des  $\text{CdSO}_4$  auf Zn u. andere Metalle im MARSHESchen App. muß noch weiter studiert werden. (Chem. News **94**. 156—57. 23/9. 166—67. 5/10. [13/3.\*] Manchester.)

FRANZ.

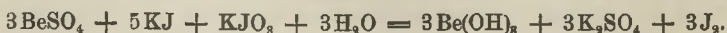
N. Knight und F. A. Menneke, *Die Bestimmung der Kieselsäure*. Die Vff. haben Dolomit und einige Eisen- und Manganminerale mit verschiedenen SS. behandelt, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die reinste  $\text{SiO}_2$  als Rückstand bleibt. Die zu untersuchenden Stoffe wurden staubfein gepulvert und mit reiner verd. HCl unter Erwärmen behandelt. Der Rückstand wird nach dem Wägen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF abgeraucht und die  $\text{SiO}_2$  als Gewichtsverlust bestimmt. Das Filtrat wird eingedampft und wieder mit HCl aufgenommen, wobei eventuell ein zweiter Rückstand bleibt. Beim Siderit und Dolomit wird gewöhnlich kein zweiter Rückstand erhalten, wohl aber bei Hämatit, Magnetit, Limonit, Pyrolusit u. Brauneisenstein. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man gleich das erste Mal mit HCl eindampft u. wieder aufnimmt. Ersetzt man HCl durch verd.  $\text{HNO}_3$ , so sind die Rückstände häufig geringer, da besonders Fe besser aus denselben herausgelöst wird. Oft sind aber die Mineralien nicht in verd.  $\text{HNO}_3$  l.; diese wurde dann durch Königswasser ersetzt, ohne daß wesentlich andere Resultate erhalten wurden. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist wegen der geringen Löslichkeit der Fe-Mineralien wenig verwendbar. Nach HILLEBRAND (Journ. Franklin Inst. **155**. 109; C. 1905. I. 1042) kann auch nach zweimaligem Eindampfen mit HCl noch  $\text{SiO}_2$  mit Fe u. Al zusammen gefällt werden. In diesen Fällen müssen diese Ndd. mit  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossen werden. (Chem. News **94**. 165—66. 5/10. [18/9.] Cornell College.)

FRANZ.

B. Glassmann, *Zur quantitativen Trennung des Berylliums von Aluminium*. Während die bisher bekannten Trennungsmethoden nur einen qualitativen Wert besitzen, läßt sich mittels *Natriumthiosulfat* leicht eine quantitative Trennung erzielen, da Be auch bei anhaltendem Kochen (unter Abscheidung von S) als Sulfid oder basisches Sulfid in Lösung bleibt. — Zur Trennung neutralisiert man die salz- oder schwefelsaure Lsg. der Oxyde annähernd mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fügt überschüssige  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zu, kocht bis zum Verschwinden des  $\text{SO}_2$ -Geruches und erhitzt dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade. Das mit ausgeschiedenem S vermengte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird gewaschen und geglüht. Im Filtrate fällt man, nach vorheriger Zers. des überschüssigen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit HCl, das Be mit  $\text{NH}_3$  oder besser mit dem im folgenden Referat beschriebenen Jodidjodatgemisch. Die Resultate sind recht gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 3366—67. 20/10. [1/10.] Odessa. Wissenschaftl. Privatlab. des Vfa.)

HAHN.

B. Glassmann, *Zur quantitativen Bestimmung des Berylliums*. (Vgl. vorstehendes Referat). Be-Salze machen, analog den Eisen-, Chrom- und Aluminiumoxydsalzen (STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 548; **34**. 467; C. 1900. I. 690; 1901. I. 705) aus einem Gemisch von KJ- und  $\text{KJO}_3$ -Lsg. Jod frei, während gleichzeitig  $\text{Be}(\text{OH})_3$  ausfällt, gemäß der Gleichung:



Die Rk. verläuft in der Kälte sehr langsam, in der Wärme aber, selbst in verd.



Lsgg. innerhalb einiger Minuten (wie beim Al) quantitativ, besonders wenn man das  $J_2$  durch Thiosulfat entfernt. Da die Fällung infolge der Abwesenheit von Alkalien in Glasgefäßen vorgenommen werden kann und der Nd. von  $Be(OH)_2$  sich rasch absetzt und leicht filtrieren läßt, so eignet sich obige Rk. besser zur gewichtsanalytischen Best. des Be als die Fällung mit  $NH_3$ . — Die Leg. des Be muß neutral oder sehr schwach sauer sein. Man setzt einen Überschufs einer Mischung gleicher Teile ca. 25%ig. KJ- und gesättigter (ca. 7%ig)  $KJO_3$ -Lsg. zu, entfärbt nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod genau mit 20%ig. Thiosulfatlsg. und prüft durch Zusatz von wenig Jodidjodatlg., ob die Rk. vollständig war. Alsdann wird noch ein kleiner Überschufs (wenige Tropfen) obiger Thiosulfatlsg. zugegeben,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und der rein weisse, flockige Nd., der sich inzwischen völlig abgesetzt hat, auf einem weitporigen Filter filtriert, bis zum Verschwinden der Jodrk. mit sd. W. ausgewaschen, zwei Stdn. bei  $110^\circ$  getrocknet und gegläht. Die Resultate sind recht gut. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3368—69. 20/10. [1/10.] Odessa. Wissenschaftl. Privatlab. des Vfs.) HAHN.

Hermann Großmann und Bernhard Schück, *Eine neue empfindliche Nickelreaktion*. Die Vf. analysierten das von HLAG zuerst beschriebene Cu-Salz des *Cyandiamidins* (LIEBIGS Ann. 122. 25; C. 62. 484) im lufttrockenen Zustand und fanden einen Gehalt von 2 Mol. W. entsprechend der Formel  $Cu(N_4H_5C_2O)_2 + 2H_2O$ . Die Verb. wird beim Erhitzen hellrosa, löst sich beim Erwärmen mit  $NH_3$  zum kleinen Teil mit blauer Farbe. Eine *Nickelverbindung* gewinnt man in analoger Weise, wenn man eine Leg. von Dicyandiamid mit wenig HCl eine Minute lang zum Sieden erhitzt, dann Ni-Salzlsg. und dann K-Lauge hinzusetzt. Bei relativ grossen Ni-Mengen entsteht sofort, bei kleineren nach einiger Zeit ein gelber, kristallin. Nd. von dem Cu-Salz entsprechender Zus.  $Ni(C_4H_5C_2O)_2 + 2H_2O$  in sternförmig angeordneten Nadelchen. KCN löst das Salz sofort, K-Lauge selbst beim Kochen nicht. Der Empfindlichkeitsgrad der Rk. ergibt sich aus folgendem. 2 ccm  $NiC_2O_4$ -Lsg. mit HCl (1 : 200), 10 ccm (5%ig.) Dicyandiamid- (= Dic) Leg. Nd. nach Aufkochen. 1 ccm Ni-Lsg., 8 ccm Dic-Leg. Nd. entsteht erst nach Minuten. 0,5 Ni-Lsg., 5 Dic-Leg. Nd. nach 1-stdg. Stehen. 0,2 Ni-Lsg., 5 Dic-Leg. Nd. nach 2-tägigem Stehen. Die Rk. ist nicht sehr empfindlich. Sie tritt aber auch in Ggw. von Co ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3356—59. 20/10. [8/10.] Berlin. Chem. Inst. von Dr. LIEBIN.) MEUSSER.

## Technische Chemie.

J. E. Purvis u. C. J. Coleman, *Der Einfluss des Salzgehaltes des Seewassers auf die Zersetzung der Abwässer*. Das Kochsalz begünstigt anfangs die B. von freiem u. Albuminoid- $NH_3$  aus den zersetzungs-fähigen Bestandteilen des Abwassers, aber nur bis zu einem gewissen Grade; dabei treten weder Nitrate, noch Nitrite auf.  $MgSO_4$  u.  $MgCl_2$ , welche in verhältnismässig geringerer Menge als NaCl im Seewasser vorkommen, wirken nicht wesentlich anders, wie dieses. Die 3 Salze scheinen der B. von Nitraten u. Nitriten nach der Vermischung des Abwassers mit dem Seewasser entgegenzuwirken. Die Abwässerbestandteile werden im Seewasser nur unvollkommen oxydiert; es findet eine stinkende Zers. derselben statt. Man soll daher nur auf biologischem Wege gereinigtes Abwasser in die See ableiten. (J. of the Roy. Sanit. Inst. 27. 433—41. 9/10. Cambridge. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Ed. Donath, *Die technische Gewinnung von Graphit und amorphem Kohlenstoff*. Das einzige Verf., nach dem technisch künstlicher Graphit gewonnen wird, ist die

Dissociation gewisser Carbide bei hoher Temperatur, bei der zugleich der andere Bestandteil des Carbids verflüchtigt wird. Nach diesem Verf. wird in Niagarafalls gearbeitet. Vf. weist auf die Bedeutung hin, welche die Einführung einer solchen Industrie in Europa haben würde, und hält besonders zwei Verff. von FRANK (DRP. 112416; vgl. C. 1905. II. 1843) für aussichtsvoll, nach denen amorpher Kohlenstoff (Ruß) oder Graphit in besonders reinem Zustande gewonnen werden kann. Als ziemlich sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen natürlichem und künstlichem Graphit kann das Fehlen von Stickstoff und der sehr geringe Aschengehalt bei letzterem benutzt werden. (Stahl u. Eisen 26. 1249—55. 15/10. Brünn.)

POSNER.

**W. Seifert**, *Zur Berechnung des Zuckerzusatzes zu Most und Wein*. Die Berechnung geschieht für den Most entweder nach den für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen, die in der Abhandlung wiedergegeben sind und die zuzusetzende Zuckermenge pro hl Most direkt abzulesen gestatten; oder man bestimmt den Zuckerzusatz, indem man die Saccharometergrade des Mostes und daraus die zuzusetzende Zuckermenge ermittelt. Zugleich teilt Vf. eine Tabelle mit, aus der die Zuckermengen abgelesen werden können, die behufs Erhöhung des Alkoholgehaltes durch Umgären dem Weine zugesetzt werden müssen. Will man den Alkoholgehalt aber durch direkten Spritzzusatz erhöhen, so bestimmt man den A. im betreffenden Weine und kann aus der Differenz zwischen diesem und dem gewünschten Alkoholgehalt den Zusatz ableiten. Diese Art der Erhöhung sollte nur selten ausgeführt werden. Die Abhandlung bringt schliesslich die BALLINGSche Saccharometertabelle von 0—30 Gew.%. (Weinlaube 1906. 26. 8/7. Klosterneuburg.)

PROSKAUER.

**W. Seifert**, *Über den Einfluss der Mostgewinnung, Gärung und Behandlung des Jungweines auf die Beschaffenheit desselben*. Seih-, Prefs- und Scheitermost weisen in ihrer Zusammensetzung wesentliche Unterschiede auf (vgl. nachstehendes Ref.), ebenso die aus ihnen hergestellten Weine, und daraus ergeben sich gewisse Regeln bei der Herst. der Weine. Vf. empfiehlt die Verwendung von Reinhefe in allen Fällen, denn ihr Vorteil besteht nicht nur in einer rascheren Einleitung der Gärung u. vollständigeren Vergärung des Zuckers, sondern auch in einer rascheren und besseren Klärung und in dem damit im Zusammenhang stehenden reineren Geschmack des Weines; sonach kann die Verwendung einer planmäßig ausgewählten Reinhefe nur von Vorteil sein. Die Reinhefe setzt man am besten dem „Anstellmost“ zu. Vf. bespricht schliesslich die Behandlung des jungen Weines nach der Gärung, die Erscheinung des „Braun- und Rahnigwerdens“ des Weines, sowie die Mittel, dieser Erscheinung entgegenzuarbeiten. (Mitteilungen d. Ver. zum Schutze d. österreich. Weinbaues 1906. Nr. 112. 8/10. [17/3.\*] Klosterneuburg. Chem. Vers.- und Hefereinzuchtlab. d. K. K. höh. Lehranst. für Wein- und Obstbau. Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

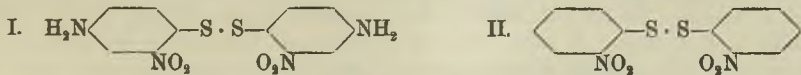
**B. Reisch** und **J. Trummer**, *Über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen beim Pressen gewonnenen Mostpartien und der daraus hervorgegangenen Weine*. Der Zucker- und Säuregehalt nehmen, von speziellen Traubensorten abgesehen, vom Seihmost über den Prefsmost zum Scheitermost ab, dagegen nehmen in derselben Reihenfolge der zuckerfreie Extrakt und diejenigen Stoffe zu, welche, wie der N, die Asche und die Phosphorsäure, in ihren Verbb. den zuckerfreien Extrakt des Mostes zu einem wesentlichen Teile zusammensetzen und infolgedessen zum gesamten Extrakte in einem gewissen Verhältnisse stehen müssen. Die Ursache dieser ungleichartigen Verteilung der Mostbestandteile auf die einzelnen Mostpartien liegt darin, daß die verschiedenen Mostpartien aus einzelnen Teilen der Beeren stammen. Man muß annehmen, daß die mittleren Partien der Beeren im

allgemeinen etwas reicher an Zucker u. S., aber ärmer an den übrigen Extraktstoffen sind, als die anderen Teile.

Die Weine aus dem Prefsmost und aus dem Scheitermost sind von denen aus dem Seihmost dadurch unterschieden, daß sie geringen Gehalt an S. und höheren Gehalt an N, Asche und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besitzen, daß sie ferner in geschmacklicher Beziehung durch größere Fülle und größeren Bakterienreichtum sich auszeichnen. Der höhere N-Gehalt wirkt auf die säureverzehrenden Bakterien, welche die Äpfelsäure in Milchsäure umwandeln, günstig ein. In praktischer Hinsicht ergibt sich die Folgerung, daß es am zweckmäßigsten ist, sämtliche Mostpartien zusammen vergären zu lassen. (Mitteilungen aus dem chem. Vers.- und Hefereinzuchtlab. d. K. K. höh. Lehranst. für Wein- und Obstbau. Klosterneuburg. 1906. 8/10. Sep. v. Vff.)

PROSKAUER.

**Hermann A. Müller**, *Zur Kenntnis der Sulfiazofarbstoffe*. Im französischen Patent Nr. 337329 und in der deutschen Patentanmeldung G19139 werden rote, schwefelhaltige Farbstoffe beschrieben, welche durch Reduktion von Dinitrorhodanbenzol erhalten werden. Vf. hat nun die Reduktion des Dinitrorhodanbenzols wissenschaftlich untersucht. Bei der Reduktion von 1,3-Dinitro-4-rhodanbenzol, (O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>.<sup>1,2</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(SCN)<sup>4</sup>, mit alkoh. Schwefelammonium entsteht 4,4'-Diamino-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid (I.), rote, bei 222° schm. Blättchen. Das Diacetylderivat dieser Base, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, bildet gelbbraune, swl. Nadeln, welche bei 260° noch nicht schm. Durch Entamidierung des 4,4' Diamino-2,2-dinitrodiphenyldisulfids wurde das bereits bekannte 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid (II.) erhalten. Trägt man mit A. an-

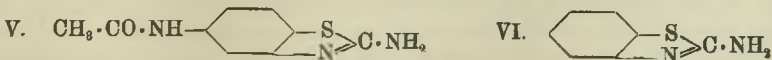


geteigtes 4,4'-Diamino-2,2-dinitrodiphenyldisulfid in eine Mischung der berechneten Menge SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl ein und erwärmt auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Alkali nicht mehr rot wird, so erhält man das Chlorhydrat des 2,4-Diaminothiophenols als weiße Kristallmasse. Versetzt man die Lsg. des Chlorhydrats mit NH<sub>3</sub>, so erhält man 2,2',4,4'-Tetraaminodiphenyldisulfid, (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·S·S·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, hellgelbe Nadeln, F. 148°, sl. in A., Chlf., Aceton, swl. in Ä., CCl<sub>4</sub>. Reduziert man das 4,4'-Diamino-2,2-dinitrodiphenyldisulfid mit Zinkstaub, Eg. u. Essigsäureanhydrid, so resultiert *μ*-Methyl-*p*-acetaminobenzothiazol (III.), fast farblose Nadeln aus W., F. 159°.

Bei der Reduktion des Dinitrorhodanbenzols mit SnCl<sub>2</sub> + HCl soll nach AUSTEN (Amer. Chem. J. 11. 82; C. 89. II. 181) ein Hydrat des Diaminorhodanbenzols, (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·SCN + H<sub>2</sub>O, entstehen. Nach den Beobachtungen des Vfs. entsteht aber bei dieser Rk. *μ*,*p*-Diaminobenzothiazol (IV.), Blättchen oder Nadeln aus Bzl. oder



Toluol, F. 175°. Das Chlorhydrat dieser Base ist in A. u. W. ll., das Sulfat unl. Das Monoacetylderivat (V.) (Kristalle, F. 259—261°) entsteht bei der Einw. von Acetanhydrid in A. bei gewöhnlicher Temperatur, das Diacetylderivat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, entsteht bei der Einw. von Eg. + Essigsäureanhydrid bei Siedehitze; es kristallisiert mit 1½ Mol. Eg. und schm. bei 271°. — Wenn man das *μ*,*p*-Diaminobenzothiazol mit Amylnitrit in A. diazotiert und dann das feste Diazoniumsalz mit A. + etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verkocht, so resultiert das bereits bekannte *μ*-Aminobenzothiazol (VI.). Dieses



entsteht auch, wenn *o*-Nitrorhodanbenzol,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCN$  (farblose Nadeln, F. 132,5°, sl. in A., Chlf., Bzl.) mit  $SnCl_2 + HCl$  reduziert wird. Sein *Acetylderivat*,  $C_6H_5ON_2S$ , schm. bei 185—186°.

Durch Diazotieren von 4,4'-Diamino-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthylamin erhielt Vf. 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid-4,4'-tetrazodis- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{32}H_{22}O_4N_6S_2$ , dunkelrote Kristalle aus Eg. Dieser Sulfinzofarbstoff ist in wss. Schwefelalkali wl., leichter bei Zusatz von A., er färbt Baumwolle rot an. Der analoge, nicht nitrierte Farbstoff wurde auf folgende Weise dargestellt: *p*-Nitranilin wurde diazotiert und mit  $Cu_2(SCN)_2$  und KSCN in *p*-Nitrorhodanbenzol,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCN$  (weiße Nadeln, F. 133°) übergeführt. Dieses liefert mit alkoh. Schwefelammonium 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid, welches mittels  $SnCl_2 + HCl$  in 4,4'-Diaminodiphenyldisulfid übergeführt wurde. Hieraus wurde dann in üblicher Weise Diphenyldisulfid-4,4'-tetrazodis- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{32}H_{22}N_6S_2$ , dargestellt. Dieser Sulfinzofarbstoff kristallisiert aus Toluol in dunkelroten Kristallen; er zieht aus schwefelalkal. Bade ebenfalls auf Baumwolle; die Färbung ist lichtunecht. Die Löslichkeit dieser Farbstoffe in Schwefelalkali ist durch die B. von Merkaptanen aus den Disulfiden zu erklären; die Ursache der Fixierung auf Baumwolle ist einerseits in der Regenerierung von Disulfiden, andererseits in der Konstitution der Farbstoffe zu suchen, welche einige Analogie mit den Stilbendisazofarbstoffen erkennen läßt. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 357—61. 1/10. Basel. Chem. Inst. d. Univ.) PRAGER.

**H. Stockmeier**, *Über die Explosionen in der Aluminiumbronzeindustrie*. (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 385; C. 1906. I. 1806; RICHTER, Chem.-Ztg. 30. 324; C. 1906. I. 1582 u. EDELMANN, S. 1536.) Der Vf. schildert die Gewinnung der Aluminiumbronze oder, wie sie kurzweg genannt wird, der Aluminiumbronze (nicht zu verwechseln mit der Legierung aus Cu u. Al, die gleichfalls den Namen Aluminiumbronze führt), und die bisweilen bei ihrer Herstellung auftretenden Explosionen. Dadurch, daß man die Möglichkeit der Funkenbildung auf mechanischem Wege möglichst ausgeschlossen hat, sind die Explosionsvorgänge sehr zurückgegangen. — Chemisch interessant von den Verss. des Vf. ist folgendes: Grobe Aluminiumbronze kann durch Stofs, Schlag u. Reibung nicht zur Entzündung gebracht werden, leicht dagegen im Gemenge mit O abgehenden Körpern, wie  $KClO_3$ . Die gewöhnliche Al-Bronze des Handels hat eine Entzündungstemperatur von 480—490° und wird durch eine Flamme nicht zum Entglimmen gebracht, das feinste Prod., der sog. „Schliff“, entzündet sich bei 230° und kann mittels eines Zündhölzchens in Glut gebracht werden. Unbekümmert um seinen Feinheitsgrad kann Al leicht zum Verbrennen gebracht werden, wenn man es in eine Flamme einbläst. Bei in der Luft verstäubtem Al tritt bei Entzündung in geschlossenen Räumen eine heftige Explosion ein. — Wasser wirkt auf gewöhnliche Al-Bronze bereits bei 30°; die Intensität der H-Entw. hängt hierbei von der Feinheit der Bronze, der Temperatur des W. und der Natur des bei der Herst. verwendeten Polierfettes ab. Zur Mitverwendung gelangende Zinkbronze begünstigt die Wasserzers. Beim Aufspritzen von W. auf glimmenden Al-Schliff sind Wasserstoffflammen sichtbar. Die Al-Bronze ist hygroskopisch; gröbere Bronzen können aus feuchter Luft bis 1,40%, Bronzeschliff bis zu 2,38%  $H_2O$  aufnehmen, ohne daß die Prodd. feucht erscheinen. (Z. f. angew. Ch. 19. 1665—68. 5/10. [16/6.\*] Nürnberg.) BLOCH.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

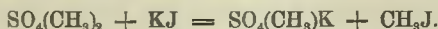
Kl. 12o. Nr. 175097 vom 3/12. 1904. [11/9. 1906].

(Für dies Patent ist die Priorität aus der brit. Anm. vom 7/12. 1903 anerkannt.)

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges.,** Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Bornylestern der aromatischen Monooxycarbonsäuren.* Das Verf. zur Herst. von Bornylestern der aromatischen Monooxycarbonsäuren besteht darin, daß man aromatische Monooxycarbonsäuren mit Terpenen, z. B. *Pinen, Kampfen* und solche enthaltenen Gemischen, wie *Terpentinöl*, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln erhitzt. Beim Erhitzen von *Terpentinöl* mit *Salicylsäure* entsteht ein Gemisch von *Salicylsäureestern* von *Terpenalkoholen*; bei Anwendung von französischem *Terpentinöl* neben wenig *Isoborneolester* hauptsächlich *Borneolester*. Je reineres *Pinen* man anwendet, um so reinerer Bornylester entsteht; je reiner das *Kampfen* ist, um so reinere Isobornylester entstehen. Das Estergemisch ist ein farbloses Öl,  $K_p$ , 171—173°, unl. in W., wl. in A., leichter l. in Bzl., Ä., Chlf., Olivenöl etc. Die alkoh. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit kalten Alkalilösungen bilden die Ester feste, aber wenig beständige Salze; beim Erwärmen mit Kalilauge tritt Verseifung ein. Die neuen Ester dienen als Arzneistoffe und zur Darst. von *Borneol*. Bornylsalicylat ist unter dem Namen *Salst* als Arzneistoff erprobt.

Kl. 12o. Nr. 175209 vom 17/2. 1905. [14/9. 1906].

**Weinland und Karl Schmid,** Tübingen, *Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl.* Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von *Dimethyl- oder Diäthylsulfat* auf Alkali- oder Erdalkalijodide in wss. Lsg. *Jodmethyl* und *Jodäthyl* in glatter Rk. und ganz rein entstehen. Hierbei tritt eine der beiden Alkylgruppen der Alkylsulfate in Rk. z. B.:



Das Alkyl der alkylschwefelsauren Salze reagiert nicht mit Alkalijodiden. Erhitzt man Kaliumjodid trocken mit Dimethylsulfat, so erhält man kein Jodmethyl, sondern es finden andere Rkk. statt, wobei sich Joddämpfe in großer Menge entwickeln.

Kl. 12o. Nr. 175295 vom 30/7. 1903. [29/9. 1906].

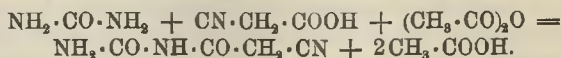
**Badische Anilin- und Soda-Fabrik,** Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder deren Derivaten.* Zur Darst. der Oxydationsprodd. von aromatischen KW-stoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder von deren Derivaten werden diese Verb. mit *Mangansuperoxydsulfat* behandelt.

Die technische Bedeutung des Verf. gegenüber der Verwendung von Braunstein und Schwefelsäure beruht unter anderem darauf, daß die Oxydation in befriedigender Weise erfolgt, indem z. B. bei der Oxydation von o-Nitrotoluol etwa die doppelte Ausbeute erhalten wird, wie bei der bisher gebräuchlichen Verwendung von Braunstein und mälsig konz. Schwefelsäure. Vor allem kann man bei niedrigerer Temperatur oxydieren, was besonders auch für die substituierten Methylgruppen von Wichtigkeit ist, indem man auch bei diesen, unter beträchtlicher Ab-

kürzung der Oxydationsdauer, bessere Ausbeuten erhält als bei Verwendung von Übermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Ein weiterer Vorzug des Verf. besteht darin, daß man die nach der Oxydation erhaltene Mangansulfatschwefelsäure leicht wieder z. B. durch elektrolytische Oxydation zu Mangansuperoxydsulfat verarbeiten kann. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele für die Darst. von *o*-Nitrobenzaldehyd aus *o*-Nitrotoluol, von Benzaldehyd und Benzoesäure aus Toluol, Benzylalkohol oder Benzylchlorid.

**Kl. 12o. Nr. 175415** vom 18/2. 1905. [14/9. 1906].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten.** Es wurde gefunden, daß der Cyanacetylharnstoff und seine Alkylderivate in glatter Weise durch Kondensation von Cyanessigsäure mit Harnstoff oder dessen Alkyl- u. Arylderivaten mit Hilfe von Säureanhydriden entstehen:



Von der bekannten Darstellungsweise des Cyanacetylharnstoffs aus Cyanessigsäure und Harnstoff mit Hilfe von Phosphoroxychlorid (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3043; C. **1900**. II. 1205) unterscheidet sich das neue Verf. wesentlich durch seinen glatteren Verlauf und bessere Ausbeuten. Die Cyanacetylharnstoffe sind bekanntlich von großer technischer Bedeutung für die Darst. der wertvollen Purinbasen. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Cyanacetylharnstoff* (aus *Harnstoff*, *Cyanessigsäure* und *Essigsäureanhydrid*), *Cyanacetylmethylharnstoff* (aus *Monomethylharnstoff*, *Cyanessigsäure* u. *Propionsäureanhydrid*), *Cyanacetyldimethylharnstoff* (aus *symm. Dimethylharnstoff*, *Cyanessigsäure* u. *Essigsäureanhydrid*), sowie von *Cyanacetylphenylharnstoff* (aus *Phenylharnstoff*, *Cyanessigsäure* u. *Benzoesäureanhydrid*), F. 216°; wl. in W., l. in h. A., ll. in Alkalien.

**Kl. 22g. Nr. 174505** vom 19/12. 1905. [27/9. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171842 vom 5/3. 1904; vgl. S. 729.)

**Julius Ullrich, Radebeul bei Dresden, und Julius Hermann Freund gen. Müller, Zittau, Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe.** In dem Verf. zur Herst. einer nicht wegwaschbaren Kalkfarbe gemäß dem Hauptpatent durch Mischen von Kalkhydrat mit filtrierter Jauche, Salpetersäure und Glycerin läßt sich nun die Salpetersäure durch Schwefelsäure ersetzen.

**Kl. 23b. Nr. 174333** vom 16/2. 1905. [26/9. 1906].

**Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, Flüssigkeit für Leucht- und Kraftzwecke.** Um dem Spiritus einen höheren Energievorrat zu geben zwecks Verwendung in Spiritusglühlichtlampen und in Spiritusmotoren mit dem weiteren Erfolge, daß die die Dochte verharzenden und die Ventile verschmierenden und Metalle angreifenden Eigenschaften des Spiritus aufgehoben werden, wird ihm nun ein Zusatz von etwa 10% Äther gegeben. Gegenüber dem zu gleichem Zweck gemachten Zusatz von Bzn. hat der von Ä. den Vorzug, daß Ä. ein aus A. herstellbares Prod. darstellt.

**Kl. 23c. Nr. 174249** vom 15/3. 1905. [26/9. 1906].

**Gust. Blafs & Sohn, Caternberg (Rheinl.), Verfahren zum Festmachen von flüssigen Fetten, Teeren u. dgl. oder zur Erhöhung der Konsistenz fester Fette, Harze, Seifen u. dgl.** An Stelle des zu gleichem Zweck, namentlich bei Herst. von Schmiermitteln bereits verwendeten Naphthalins, welches verschiedene Übelstände zeitigt,

wird nun zur Erzeugung *fester Schmierkörper* eine aus den festen Bestandteilen des *Bohanthracens* (auch *Anthracenrückstände* genannt) oder aus gereinigtem *Anthracen*, sowie dessen höher als Naphtalin sd. Homologen, roh oder gereinigt, bestehende M. dem *Öl, Fett, Harz, Pech* etc. oder deren Gemischen zugesetzt. Derart hergestellte Schmierkörper behalten selbst bei schweren und leicht warm laufenden Zapfen ihre Form bei und nutzen sich äußerst sparsam ab. Anstatt die Körper im fl. Zustande zusammenzumischen und dann das Gemisch in Form der gewünschten Schmierkörper erstarren zu lassen, kann man das geschmolzene Anthracen auch in die Form der Schmierkörper bringen und die kristallinisch erstarrten Körper in die fl. oder fl. gemachten Körper eintauchen und sie damit bis zu dem gewünschten Gehalt durchtränken.

Kl. 29 b. Nr. 175421 vom 30/4. 1902. [22/9. 1906].

**F. Bernhardt**, Leisnig, *Apparat zur Gewinnung von Pottaschelösung aus roher Wolle*. Bei diesem App. wird die auf einer gelochten Platte vorwärts bewegte *Rohwolle* kontinuierlich mit *Pottaschelauge* von abnehmender Konzentration, zuletzt mit reinem Wasser überschüttet und der Zufuß des Wassers mit Hilfe eines vom D. der den Apparat verlassenden Pottaschelauge abhängigen Schwimmer geregelt. Unterhalb der gelochten Platte ist ein durch Trennungswände in nebeneinander liegenden Abteilungen geteilter Behälter angeordnet; aus deren einzelnen Abteilungen wird die Pottaschelauge emporgehoben und auf die darüber befindliche Wolle immer wieder aufgebraut, wobei sie sich an Pottasche im Gegenstrom anreichert. Die Trennungswände der einzelnen Abteilungen werden stufenförmig bis zum Abflußbehälter niedriger, so daß bei Eröffnung des Abflusses der dem hier befindlichen Schwimmer entsprechend grädigen Lauge und Zufuß reinen W. in den ersten Behälterabteil die Laugen direkt in den jeweilig folgenden Behälter von oben überströmen, wobei der genannte im Abflußbehälter der grädigen Lauge befindliche tarierte Schwimmer den Wasserzufuß direkt beeinflusst.

### Bibliographie.

- Achtner, V.**, Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels der elektrischen und photographischen Methode. Karlsbad 1905. 8. 14 SS. mit 1 Tabelle u. 3 Tafeln. Mark 2.
- Allner, W.**, Zur Kenntnis der Bunsenflamme. Karlsruhe 1905. 8. 96 SS. Mark 2.
- Beilstein, F.**, Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson. Hamburg 1906. gr. 8. — Lieferung 62—65 (Band IV. Lieferung 16—19): SS. XVI u. 961—1218.  
Band IV, jetzt vollständig, 1234 SS. Mark 34,20. — Band I—III. 1902 bis 1904. 884, 1265 u. 736 SS. Mark 82,80. — Band V (Gesamtregister über das Handbuch und die Ergänzungsbände und Erläuterungen für den Gebrauch beider Werke) in Vorbereitung. — Handbuch der organ. Chemie. 3. Auflage. 4 Bände. 1893—1899. Mark 189.
- Briggs, W.**, Synopsis of Matriculation Chemistry. London 1906. 8. 98 pag. cloth. Mark 1,60.
- Butler, D. B.**, Portland Cement, its Manufacture, Testing and Use. New-York 1906. 8. 29 and 867 pag. with figures. cloth. Mark 25.

- Caven, R. M., and Lander, G. D.,** Systematic Inorganic Chemistry. From the standpoint of the Periodic Law. London 1906. 8. 394 pag. cloth. Mark 6,20.
- Graefe, E.,** Die Braunkohlenteer-Industrie. Halle 1906. 8. Mark 3,60.
- Gruner, P.,** Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalles. Bern 1906. gr. 8. IV u. 103 SS. mit 1 Tafel u. 3 Figuren. Mark 1,60.
- Herzog, R. O.,** Chemisches Geschehen im Organismus. Karlsruhe 1905. 8. 62 SS. Mark 1,50.
- Holzmüller, G.,** Die neueren Wandlungen der elektrischen Theorien, einschliesslich der Elektronentheorie. Berlin 1906. 8. VIII u. 119 SS. mit 22 Figuren. Mark 3.
- Jahresbericht** über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1905. Jahrgang 51 (neue Folge. Jahrg. 36). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung 2: Organischer Teil. Leipzig 1906. gr. 8. XXIV u. 636 SS. mit 57 Figuren. Mark 14. Jahrg. 51, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 668 u. 660 SS. mit 341 Figg. Mark 28.
- Lexton, A. H.,** Chemistry of the Materials of Engineering. Revised and enlarged edition. London 1906. 8. 348 pag. with 34 illustrations. cloth. Mark 5,20.
- Linde, O.,** Anleitung zur chemischen Untersuchung des Wassers auf seine Brauchbarkeit für den menschlichen Genuß, zu gewerblichen Zwecken etc. 2. Aufl., unter Mitwirkung des Verfassers bearbeitet von **W. Peters.** Göttingen 1906. 8. VI u. 62 SS. Leinenband, Mark 2.
- Louguinine, W., und Schukarew, A.,** Handbuch der Kalorimetrie auf Grundlage ausgearbeiteter oder erprobter Methoden im Thermischen Laboratorium des Physikal. Instituts der Universität zu Moskau. Moskau 1905. gr. 8. VI und 185 SS. mit 8 Tafeln. Mark 10.
- Noble, C.,** Eléments de Chimie générale, servant d'introduction à l'étude de la Chimie industrielle. Fascicule 1: Métalloïdes. Paris 1906. 12. 292 pg. av. tableaux et figures.
- Nowicki-Mayer,** Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase und die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft. 8. Tausend. Mähr.-Ostrau 1906. 8. Mark 1,60.
- Perrot, E., et Frouin,** Les Matières premières usuelles d'origine végétale indigènes et exotiques. Origine botanique, distribution géographique, usages pharmaceutiques et commerciaux. 2. édition. Paris 1906. 8. 48 pg. av. 4 cartes coloriées. Mark 3,50.
- Prescher, J.,** Die praktischen Methoden der Bestimmung und des Nachweises der Borsäure. Lübeck. 8. 56 SS.
- Roscoe, H. E.,** Life and Experiences. Written by himself. London 1906. 8. 432 pg. with 1 photogravure and illustrations. cloth. Mark 12,50.
- Schmeil, O.,** Leitfaden der Botanik. Unter besonderer Berücksichtigung biologischer Verhältnisse bearbeitet. 9. Aufl. Stuttgart 1906. 8. VIII u. 358 SS. mit 28 Tafeln (20 koloriert) und Abbildungen. Leinenband. Mark 3,20.
- Strunz, F.,** Die Chemie im klassischen Altertum. Beitrag zur Geschichte der Chemie. Wien 1905. gr. 8. 25 SS. Mark 0,50.
- Vogel, J. H.,** Neue gesetzliche und technische Vorschriften betreffend Calciumcarbid und Acetylen in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Braunschweig 1906. 8. IX u. 113 SS. Mark 2,40.