

Apparate.

Ed. Schaer, *Über eine neue Form von Reagiergläsern zu chemischen und bakteriologischen Zwecken.* Das Reagierglas, Fig. 5, mit Angabe der Dimensionen, aus Jenaer, gegen Temperaturwechsel widerstandsfähigem Glas mit flachem Boden u. kölbchenförmiger Basis, steht, wenn auch nur zur Hälfte gefüllt, auf jeder Tischplatte fest, eignet sich zu Vorlesungsverss., Serienverss. über Farbrrk., Trübungen und Ndd., zu präparativsynthetischen Verss., zur Anstellung von Zonenrkk., zu Kochoperationen (mit oder ohne Rückfluß) in kleinstem Maßstab und für bakteriologische Arbeiten. — Gebrauchsmuster. — Herst. von SCHOTT und Genossen, Jena; besondere Bürstchen zur Reinigung von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Z. f. anal. Ch. 44. 396—97. März. Straßburg. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BLOCH.

J. Pieraerts, *Eine neue Pipette.* Die neue Anordnung, Fig. 6, dient dazu, ein genaues Gewicht rauch. H_2SO_4 , konz. HCl oder alkal. Laugen abzunehmen, NH_3 , Öle, Petroleum, Essenzen, Lacke etc., also flüchtige und bei Berührung mit Luft veränderliche Fl. abzumessen, sie eignet sich zu stathmometrischen Analysen und

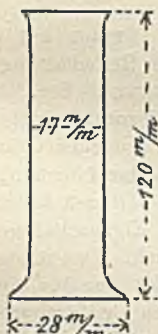


Fig. 5.

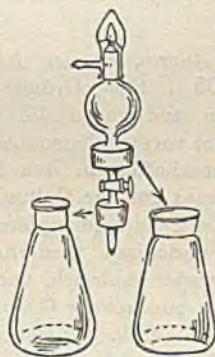


Fig. 6.

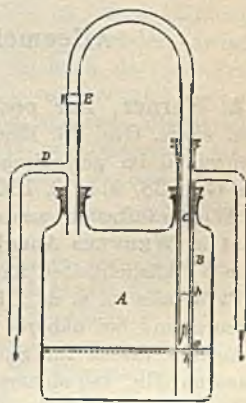


Fig. 7.

zum Wägen der Lösungsmittel bei kryoskopischen Verss. — Man bringt die seitliche Röhre am Stopfen in Verb. mit dem App., dessen Inneres mittels eines Gebläses luftleer gemacht wird, unterbricht die Verb. durch leichtes Drehen der Glocke, taucht den untersten Punkt der Pipette in die Fl., öffnet den Hahn und läßt die gewünschte Menge Substanz eindringen. Dann trocknet man schnell das nasse Ende ab, stellt den App. auf einen der konischen Behälter, mit welchem er einen luftdichten Verschluss bildet, tariert den App., entfernt die Pipette von der als

Fufs dienenden Flasche, befestigt sie mittels der Schlifffläche unterhalb des Hahnes auf einem Trichter mit langem Rohr (auf der Figur nicht dargestellt), läßt die gewünschte Menge Fl. auslaufen, setzt die Pipette wieder auf das konische Gefäß u. wägt wieder. — Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 29. 587—88. 31/5. Löwen. Univ.) BLOCH.

J. Marek, *Ein einfacher Gasdruckregulator*. Der Regulator, Fig. 7, besteht aus einer WOLFFSchen Flasche *A* (Durchmesser 20 cm) mit 2 oder 3 Hälsen. In einem Halse sitzt luftdicht ein T-Rohr *D*, im zweiten ein 2 cm breites Rohr *B*, in welchem eine mit Schlitz oder seitlicher Öffnung versehene Röhre *C* festgehalten wird. Diese ist mittels Kautschukschlauches mit dem T-Rohr *D* verbunden. Hahn *E* dient zur Regulierung der Flammenhöhe des Brenners. *A* ist einige cm hoch mit *W.* oder verd. H_2SO_4 (1 : 2) beschickt; in die Röhre *B* werden vorteilhaft 2 bis 3 Tropfen eines Öles, am besten Paraffinöl gegeben, oder es wird die innere Fläche von *B* von unten bis 2 cm über *h*, den höchsten Stand des *W.* in derselben, mit Paraffin überzogen. — Zur Einstellung verbindet man *D* mit dem Gashahn, reguliert die Flamme des Brenners annähernd mittels *E*, taucht *C* so weit in das *W.*, daß das Gas durch dieses streicht, wonach man mittels *E* die Flamme genau auf die gewünschte Höhe reguliert. Beim Ansteigen oder Abfallen des Gasdruckes in der Leitung soll in demselben Masse auch das *W.* in *B* steigen, wie durch das aus *C* austretende Gas eine dem Gasdruck entsprechende höhere oder niedrigere Wassersäule durchdringen muß, und die Flammenhöhe konstant bleibt. — Der App. kann statt einer WOLFFSchen Flasche auch mittels BUNSENScher Filtrierflasche, mittels Kulturglas, mittels gewöhnlichen 5 Literrundkolbens oder Erlenmeyerkolbens hergestellt werden. — Zu beziehen von LENOIR u. FORSTER, Wien. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 431—32. 3/5. [28/1.] Agram.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Werner, *Zur periodischen Anordnung der Elemente*. ABEGG hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1336; C. 1905. I. 1454) Gründe für die Beibehaltung der Nebenreihen im periodischen System und gegen die von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 914; C. 1905. I. 1065) vorgeschlagene Anordnung zusammengestellt. Das Wiederauftreten analoger Eigenschaften in den Perioden gleicher Ordnung kommt in WERNERS Anordnung ebenso gut zur Geltung wie in der üblichen, die große Willkürlichkeiten mit sich bringt: Zusammenpferchen der seltenen Erdalkali, der Pt-Metalle u. a. m. Die sich periodisch wiederholenden Eigenschaften der Elemente sind bei näherer Prüfung weder zahlreich, noch deutlich. Das Ansteigen der Maximalvalenz für Sauerstoff bis zur achten Gruppe hin ist nur bei einigen Elementen (Ru, Os) sichergestellt; die Verbb. des siebenwertigen Cr durchbrechen die Regelmäßigkeit. Ce, Ba, Sr hat außer der Zweiwertigkeit nicht viele Eigenschaften mit Be und Mg gemein, so daß ihre Trennung durch WERNER gerechtfertigt ist. Ti und Zn sind nicht die Homologen des C und Si. Eine Verwandtschaft zwischen den Elementen der vierten Haupt- u. Nebengruppe besteht kaum. Auch in anderen Gruppen ist der Zusammenhang zwischen Haupt- u. Nebengruppe so gering, daß ein Trennen erlaubt ist, wenn durch eine Neuordnung andere Zusammenhänge deutlicher werden. Die in der Natur der Elemente begründeten und durch die Atomvolumenkurve gekennzeichneten Perioden müssen die Grundlage des Systems bilden, nicht die kurzen und gezwungenen Achtperioden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2022—27. 17/6. [Apr.] Univ. Lab. Zürich.) W. A. ROTH-Berlin.

Fr. Auerbach, *Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur*. Die von PLOTNIKOW (Z. f. physik. Ch. 51. 603; C. 1905. I. 1549) als neu gefundene Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. Temperatur ist seit langem bekannt und den meisten Fachgenossen vertraut. An der Hand der VAN'T HOFF'schen Vorlesungen wird ihr Gültigkeitsbereich diskutiert. Die für die Gleichgewichtskonstante K abgeleitete Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = \text{Konst.}$ muß als falsch bezeichnet werden. (Z. f. Elektrochemie 11. 296—97. 19/5. [10/5.] Charlottenburg.) SACKUR.

Joh. Plotnikow, *Über die Beziehung zwischen der logarithmischen Temperaturkonstante und der Wärmetönung. Antwort an Herrn Auerbach*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. gibt zu, daß die von ihm früher abgeleitete logarithmische Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit und Temperatur nicht neu ist. Es kommt ihr jedoch eine allgemeinere Bedeutung zu als bisher angenommen wurde. Die ferner von ihm abgeleitete Formel für die Gleichgewichtskonstante $\frac{d \ln K}{dT} = \beta$ steht nicht im Gegensatz zu der bekannten Formel $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$, sondern beweise, daß $\frac{q}{RT^2} = \beta$, d. h. konstant ist. Diese Formel wird an einigen noch nicht veröffentlichten Resultaten von BODENSTEIN über das Gleichgewicht zwischen SO_2 u. SO_3 geprüft. Auch für die Geschwindigkeitskonstante α gilt dieselbe Beziehung $\alpha = \frac{q}{RT^2}$, wie Vf. an der Rk. zwischen Brom und Äthylen zwischen -80° u. -100° bewiesen hat. (Z. f. Elektrochemie 11. 389—90. 23/6. [4/6.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

J. J. Van Laar, *Einiges über das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf chemische Gleichgewichtsprobleme*. Im Anschluß an seine Ableitungen S. 2 betrachtet Vf. Gleichgewichte zwischen zwei Stoffen, insbesondere zwischen W. bzw. Eis u. Dampf u. einem Salz, weist dann außerdem nach, daß die Formel für die Freiheiten $F = 4 - r$, wo r die Anzahl der Phasen bedeutet, bei zwei Stoffen auch dann gilt, wenn der aufgelöste Stoff flüchtig ist, oder Mischkristalle sich bilden können, u. behandelt schließlich das Problem ganz allgemein bis zur Aufstellung der GIBBS'schen Phasenregel. (Chemisch Weekblad 2. 369—76. 17/6. [19/5.] 381—89. 24/6. [11.—13. Juni].) LEIMBACH.

Rudolf Schenck und W. Heller, *Experimentelle Studien über die Vorgänge bei der Reduktion des Eisens*. Nicht die Oxyde, sondern die Metalle der Fe-Gruppe sind wirksame Katalysatoren für die Rk. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$. Co u. Ni sind reine Katalysatoren, Fe nimmt an der Rk. teil, indem es durch CO_2 oxydiert wird, sobald die durch Katalyse erzeugte CO_2 -Menge das Mischungsverhältnis, das dem Gleichgewicht Fe, CO, CO_2 entspricht, übersteigt. Ist a die Konstante, die das Gleichgewicht zwischen CO, C und CO_2 , b diejenige, die das Gleichgewicht zwischen Fe, CO_2 , FeO und CO regelt, so ist $p_{\text{CO}} = \frac{a}{b}$, der Gesamtdruck $= a \frac{1+b}{b^2}$. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Partial- und ein bestimmter Gesamtdruck von $\text{CO} + \text{CO}_2$. Reduktion von FeO bei Ggw. von $\text{C} + \text{CO}$ findet im Hochofen nur statt, wenn $p_{\text{CO}} > p_{\text{CO}}$, kleiner als der Druck des totalen Gleichgewichts ist. Ist er größer, so erfolgt Reoxydation und C-Ausscheidung, die zu schweren Bestriebsstörungen Anlaß gibt.

Die Vf. bestimmen die Drucke des totalen Gleichgewichts, indem sie CO auf

fein verteiltes Fe einwirken lassen und den Punkt aufsuchen, wo die Rk. aufhört, oder FeO + C im Vakuum erhitzen u. den Druck des entwickelten Gases messen. Die zu erhaltende Substanz wird in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gefüllt, das mittels eines Schliffs mit einem Kapillarrohr und einem Manometer kommuniziert. Das Kapillarrohr trägt zwei Hähne, die zur Pumpe u. zum Gasentwicklungsapp. führen. Die Beobachtungen werden bei konstantem Gasvolumen ausgeführt. — Das „Ferrum reductum“ reagiert zwar leicht, enthält aber organische Substanzen, das aus elektrolytisch gewonnenem Fe-Amalgam dargestellte Fe ist schwer ganz Hg-frei zu machen u. gibt infolge von Hg-Dampfentw. zu hohe Druckwerte. Bimsstein wird mit metallischem Fe imprägniert, das langsam, aber sicher reagiert. Beide Methoden ergeben übereinstimmende Daten:

Methode I		Methode II	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
469 °	10,9 mm	468 °	10,0 mm
600 °	65,0 mm	620 °	81,5 mm
719 °	395,8 mm	728 °	438,4 mm
		780 °	780,0 mm

Da Mn weit leichter oxydabel ist als Fe, wird es durch weit CO₂-ärmere Gasgemische oxydiert. Der Druck des totalen Gleichgewichts ist beim Mn viel tiefer als beim Fe: 1200° 10 mm, 1229° 15,3 mm. Das Quarzglas wird bei der hohen Temperatur durch Mn reduziert, ferner entglast es.

Bei der Verwendung des durch Spaltung von CO erhaltenen C erreicht der Reduktionsgasdruck, wenn man FeO reduziert, bei ca. 775° den Atmosphärendruck; bei tieferen Temperaturen muß man CO + CO₂ durch indifferente Gase verd., wie es im Hochofen durch den N₂ der Gebläseluft geschieht. Der Gleichgewichtsdruck im Hochofen kann daher 250 mm nicht überschreiten; die Reduktion des FeO erfolgt daher bei allen Temperaturen oberhalb 695°. In Ggw. von Mn-haltigem Fe liegt die Reduktionsgrenze höher als 695°. Sinkt die Temperatur im Hochofen, so geht der Gleichgewichtsdruck herunter, und Reoxydation nebst C-Ausscheidung erfolgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2132—39. 17/6. [25/4.] Chem. Inst. Univ. Marburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

Rudolf Schenck und W. Heller, *Die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen.* (S. vorst. Ref.) Die verschiedenen C-Modifikationen haben verschiedene freie Energie; also müssen die Gleichgewichtskonstanten der Rk. C, CO, CO₂ (a) bei derselben Temperatur verschieden sein, für die labilste Modifikation ist der Wert am höchsten, für die stabilste am kleinsten. Da

$P = a \frac{1+b}{b^2}$ ist, sind die Werte von a bei konstanter Temperatur den Drucken

des totalen Gleichgewichts direkt proportional. Die Vff. benutzen den im vorsteh. Ref. beschriebenen App. u. bestimmen die Gleichgewichtsdrucke (Fe, FeO, C, CO, CO₂) zwischen 400 und 800°. Zur Verwendung kommt FeO aus Oxalat u. Ceylongraphit, Zuckerkohle, Diamantpulver und Kohle aus CO.

Sie finden für	Zuckerkohle	Diamant	Graphit	CO-Kohle
bei	560 ° 161,7 mm	563 ° 134,7 mm	567 ° 49,2 mm	540 ° 30,0 mm
	590 ° 314,5 mm	586 ° 228,5 mm	582 ° 59,3 mm	600 ° 65,0 mm
	627 ° 546,8 mm	—	629 ° 101,8 mm	620 ° 81,5 mm
	649 ° 750,1 mm	641 ° 521,3 mm	640 ° 110,0 mm	—

Die amorphe Zuckerkohle gibt die höchsten Druckwerte, ist also die labilste Modifikation; der Diamant ist ihr ähnlich, ist also metastabil; Graphit und CO-Kohle geben fast dieselben niedrigen Werte, sie sind also identisch u. die stabilsten

Gebilde. Ob der Diamant bei höheren Temperaturen stabiler wird als der Graphit, läßt sich nicht entscheiden. Da amorpher C energischer reduziert als graphitischer C, muß in einem mit Holzkohle beschickten Hochofen in gleichen Temperaturzonen ein CO-reicheres Gas vorhanden sein als in einem mit Koks beschickten, das dem Graphit näher steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2139—43. 17/6. [25/4.] Chem. Inst. Univ. Marburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

Erich Brunner, *Theoretisches über Reaktionen, die in mehreren Stufen verlaufen*. Auch Rkk., die in mehreren Stufen verlaufen, sind umkehrbar. Bei Rkk., die über einen unbeständigen Zwischenkörper verlaufen, kann man aus den Gleichgewichten der Teilvorgänge nichts über ihre relative Geschwindigkeit folgern. In allen Fällen, wo sich die Menge des Zwischenkörpers nicht mit einer gegenüber der Geschwindigkeit des Gesamtvorganges merklichen Geschwindigkeit ändert, ist die Reaktionsgeschwindigkeit identisch mit den einander gleichen Geschwindigkeiten der Teilvorgänge. Die verschiedenen Stufen der Rk. werden durchgesprochen u. die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert. Doch entziehen sich die Einzelheiten einer kurzen Wiedergabe. Es ist möglich, daß die Geschwindigkeit einer langsam verlaufenden Gesamtreaktion die einer „an sich“ schnellen Teilreaktion, z. B. einer Ionenreaktion, ist. Bestimmt der erste Vorgang die Geschwindigkeit einer Rk., so bestimmt er auch ihre Ordnung. Der Verlauf einer Rk entscheidet nicht notwendig über die Ordnung der maßgebenden Einzelreaktionen. Die neuerdings gefundenen hochmolekularen Rkk. können aus mehreren aufeinanderfolgenden Rkk. niedriger Ordnung bestehen, von denen nur die letzte meßbar langsam verläuft. Rkk., deren zweite Stufe schnell gegenüber der ersten verläuft, können durch noch so weitgehende Beseitigung des Zwischenkörpers durch den zweiten Vorgang nicht beschleunigt werden. Man kann jede elektrochemische Rk., wenn der geschwindigkeitsbestimmende chemische Vorgang auf den elektrischen folgt, durch genügende Spannung zu einem reinen Diffusionsvorgang machen. Wenn aber dem elektrischen Vorgang eine langsam verlaufende chemische Rk. vorangehen muß, steigt die Stromdichte nur so lange mit der Spannung, bis das Prod. der Rk. völlig heraus-
elektrolysiert wird. (Z. f. physik. Ch. 52. 89—96. 9/6. [Februar] Greifswald.)

W. A. ROTH-Berlin.

Gilbert N. Lewis, *Hydratation in Lösung*. Wir haben keinen schlüssigen Beweis dafür, daß viele gel. Salze in wss. Lsg. hydratisiert sind. Die quantitative Seite der Messungen von JONES und GETMAN (cf. z. B. Z. f. physik. Ch. 49. 385; C. 1904. II. 1089) ist sehr anfechtbar, da diese Forscher zu dem Schlusse kommen, daß der Grad der Hydratation mit der Konzentration wächst, während das Umgekehrte der Fall sein müßte. Trotzdem ist eine Hydratation als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Vf. stützt die Annahme durch eine Unters. über die Farbe von Salzlsgg. Der Farbumschlag von CoCl_2 -, CuCl_2 - und CuBr_2 -Lsgg. wurde von WIEDEMANN 1887 durch Änderung der Hydratation, später durch Änderung des Dissociationsgrades erklärt. Letztere Erklärung hält die quantitative Prüfung nicht aus. Die größte Farbänderung der CuCl_2 -Lsgg. tritt nicht da ein, wo die Dissociationsänderung am größten ist, sondern bei einer höheren Konzentration.

Da anhydrierte Co-Verbb. blau sind, die Blaufärbung der CoCl_2 -Lsgg. beim Erwärmen, also bei Dehydratation zunimmt, liegt die ältere Erklärung der Farbänderungen nahe. Allerdings ändern die stärksten Wasserentzieher die Farben weniger als Lsgg. mit gleichnamigen Ionen. Vf. nimmt die nichtdissociierten Molekeln und die Ionen als hydratisiert und als gleichgefärbt an (beim Co rot, beim Cu blau). Dann ändert gleichnamiger Ionenzusatz und Verringerung der aktiven M. des W. die Farbe in derselben Weise. Setzt man gleichkonz. Lsgg. verschiedener Bromide, die verschiedenen Dampfdruck haben, zu derselben CuBr_2 -

Lsg., so ist die Lsg. mit dem kleinsten Dampfdruck oder der größten Gefrierpunkterniedrigung am wirksamsten. Das Gleiche gilt für Chloride. Eine 1,5-n. $BaCl_2$ -Lsg. wirkt, da sie einen relativ kleinen Dampfdruck hat, so stark wie eine 3-n. KCl -Lsg. Noch stärker ändert $AlCl_3$ -Zusatz die Farbe. Beim Co sind die Änderungen nicht so deutlich wie beim Cu . — Eine exakte, theoretische Behandlung der Frage dürfte sehr schwierig sein. (Z. f. physik. Ch. 52. 224—30. 23/6. HARVARD Coll. Cambridge. Mass. u. Manila. P. J.) W. A. ROTH-Berlin.

Harry C. Jones und H. P. Bassett, *Einfluss der Temperatur auf die Kristallwassermenge als Beweis für die Theorie von den Hydraten in Lösung*. Zwölfte Abhandlung. (Z. f. physik. Ch. 52. 231—35. 23/6. — C. 1905. I. 1124.) W. A. ROTH-Berlin.

Harry C. Jones und H. P. Bassett, *Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, die gewisse Elektrolyte in wässrigen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bilden*. (10. Mitteilung.) JONES und GETMAN (Z. f. physik. Ch. 49. 385; C. 1904. I. 421) haben gezeigt, dass zwischen der Gefrierpunkterniedrigung und dem Kristallwassergehalt von Elektrolyten eine bestimmte Beziehung besteht. JONES schloß daraus, dass die anormalen Gefrierpunkterniedrigungen von Elektrolyten, besonders in konz. Lsgg., durch eine Vereinigung von Lösungsmittel und gel. Substanz hervorgerufen würden. Wenn in solchen Lsgg. Hydrate vorhanden sind, so müssen solche Substanzen, die in Lsg. die am meisten komplexen Hydrate bilden, aus der Lsg. mit der größten Menge W. kristallisieren. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Beziehung eine quantitative sein wird, dass aber eine solche allgemeine Beziehung qualitativer Art tatsächlich vorhanden ist, zeigen Vff. durch graphische Darstellung der schon früher bei Chloriden, Bromiden, Jodiden und Nitraten erhaltenen Resultate.

Die vorliegende Abhandlung befasst sich hauptsächlich mit der Berechnung der Zus. von Hydraten, die eine gegebene Substanz bei verschiedenen Verdünnungen bildet. Dazu müssen folgende Werte bekannt sein: Die durch die gel. Substanz hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung; die Leitfähigkeit der Lsg. als annäherndes Maß der Dissociation; die D.D. der Lsg., um den Unterschied zwischen 1000 g W. und der in einem Liter der Lsg. enthaltenen Menge W. zu berechnen. Die Berechnungen wurden ausgeführt bei $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ und H_2SO_4 . Soweit die notwendigen Daten nicht aus früheren Unterss. bekannt waren, wurden sie neu bestimmt.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass, wie es nach dem Massengesetz zu erwarten ist, die mit der gel. Substanz vereinigte Menge W. mit der Konzentration wächst. Die Anzahl der Moleküle W., die mit einem Molekül der gel. Substanz vereinigt sind, steigt in einigen Fällen ($MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$) von der konzentriertesten zur verdünntesten Lsg. Bei anderen Substanzen überschreitet die Anzahl der mit einem Molekül vereinigten Moleküle W. bei steigender Verdünnung ein wohl definiertes Maximum, und in noch anderen Fällen erreicht die Anzahl der mit einem Molekül gel. Substanz vereinigten Moleküle W. bei steigender Verdünnung einen Maximalwert, der bei weiterer Verdünnung praktisch konstant bleibt. Eine Erklärung für diese Tatsachen beabsichtigen Vff. in einer späteren Mitteilung zu geben. Die hauptsächlichste Bedeutung der erhaltenen Resultate liegt darin, dass sie wenigstens teilweise eine Erklärung dafür geben, dass die Gasgesetze bei konz. Lsgg. nicht anwendbar zu sein scheinen. (Amer. Chem. J. 33. 534—86. Juni 1905 [Dez. 1904]. JOHN HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

W. V. Metcalf, *Feste Peptonhäutchen auf einer Wasserfläche und die Ursache ihrer Entstehung*. Bei homogenen Fl. ist die Oberflächenzähigkeit von der inneren

Reibung nicht verschieden, hingegen muß bei Lsgg. die Oberflächenspannung für gewöhnlich einen Unterschied zwischen der Konzentration der Oberflächenschicht und der des Inneren verursachen. Die früheren, diesen Gegenstand behandelnden Publikationen werden zusammengestellt und ganz ausführlich diskutiert.

Vf. arbeitet mit MERCK'S „*weißem Fleischpepton*“ und mit einer Probe von *Pepsinfibrinpepton- α* , $C_{21}H_{34}N_8O_9$. Beide geben die gleichen Resultate, so daß die komplexe Natur des Peptons irrelevant ist. Die Zähigkeit oder Festigkeit der Oberflächenschicht wird qualitativ mit reinen Korkstücken mit der Magnetnadel (PLATEAU), oder mit der Drehwage (Pt- oder Glasscheiben) bestimmt. Vf. resümiert etwa folgendermaßen: Wenn man einen Tropfen Peptonlsg. auf W. fallen läßt, breitet er sich über feuchte Glaswandungen und über die Oberfläche des W. aus, aber nicht über trockenes Glas. Die Festigkeit der Häutchen wächst mit abnehmender Temperatur. Ein auf W. mit Hilfe einer nicht zu verd. Peptonlsg. hergestelltes Häutchen nimmt zuerst schnell an Festigkeit zu, dann wird die Zunahme langsamer. Das Wachstum geht in vielen Fällen durch ein Maximum und ein Minimum. W. kann durch ein festes Peptonhäutchen nicht verdunsten. Feste Häutchen werden mit der Zeit fester; die Festigkeitszunahme ist nicht durch Hinzudiffundieren von neuen Peptonteilchen zu erklären. Da Festigkeit, Bildungsgeschwindigkeit und Wachstum der Häutchen in einer H_2 - und O_2 -Atmosphäre gleich ist, kann es sich bei der B. der Häutchen um keinen Oxydationsvorgang handeln. Auf einer frischen Wasseroberfläche breitet sich ein einmal gebildetes starkes Häutchen nicht mehr aus. Das Minimalgewicht Pepton ist ca. 4×10^{-7} g pro qcm. Die minimale Dicke eines festen Häutchens ist ca. 3×10^{-6} mm. Die Oberflächenspannungen von Peptonlsgg. nehmen gleichsinnig mit dem Wachsen der Konzentration ab. Bringt man auf das W. mehr als ca. 4×10^{-7} g Pepton pro qcm, so nimmt die Zähigkeit schnell gleichsinnig mit der Filmdicke zu. Nach eingehender Diskussion verschiedener anderer Hypothesen schließt Vf., daß die Häutchen eine experimentelle Verifizierung von GIBBS' thermodynamischem Prinzip einer durch Oberflächenspannung bewirkten chemischen Umsetzung ist. Die Wichtigkeit des behandelten Gegenstandes für physiologische Vorgänge wird betont. (Z. f. physik. Ch. 52. 1—54. 9/6. [März.] Phys. Chem. Inst. Leipzig.)

W. A. ROTH-Berlin.

Larguier des Bancels, *Der Einfluss von Elektrolyten auf die gegenseitige Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden*. Ein Gemisch von entgegengesetzt geladenen Kolloiden bewirkt totale Ausfällung. Sie kann dissociiert werden durch Zusatz eines das eine der beiden kolloidalen Stoffe füllenden Elektrolyten. Wenn zu Gemischen, die eine bestimmte Menge eines Kolloids (z. B. des negativ geladenen) und von zunehmenden Mengen eines dieses Kolloid nicht fällbaren Elektrolyten enthalten, die entsprechende Menge eines entgegengesetzt geladenen Kolloids zugefügt wird, so beobachtet man, daß ein Nd. entsteht, der bei geringer Elektrolytmenge aus einem Gemisch beider Kolloide, bei wachsenden Mengen des zugesetzten Elektrolyten aus dem positiv geladenen Kolloid allein u. bei sehr hoher Elektrolytmenge aus einem Gemenge von Elektrolyt und den beiden Kolloiden besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1647—49. [19/6.*].)

ABDERHALDEN.

J. Duclaux, *Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen*. Die Leitfähigkeit kolloidaler Lsgg. ist viel geringer als die von gleich konzentrierten kristalloiden, sie ist jedoch niemals Null. Nach der allgemeinen Auffassung wird dieser kleine Betrag durch die stets vorhandenen Verunreinigungen der Lsg. bedingt. Werden aber die Kolloidteilchen durch den elektrischen Strom in Bewegung gesetzt, so transportieren sie eine Elektrizitätsmenge, deren Betrag zwar klein ist, aber in einem bestimmten Verhältnis zu der durch die entsprechenden Ionen transportierten Elektrizitätsmenge steht.

Um diesen Wert zu bestimmen, muß man die Leitfähigkeit einer kolloidalen Lsg. und des von den Kolloidteilchen befreiten Mediums messen. Hierzu eignet sich eine Filtration des Kolloids durch ein Kolloidiumfilter nach MALFITAND (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 1221; C. **1905**. I. 135). Sowohl bei BREDIGSchen kolloidalen Metallsgg. wie bei einer Lsg. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nahm die Leitfähigkeit durch die Filtration ab. Den kolloidalen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Teilchen kommt eine spez. Leitfähigkeit von etwa $200 \cdot 10^{-6}$ zu. Hieraus kann man die Ladung eines Grammäquivalentes berechnen; sie beträgt etwa 200, d. h. sie ist 500 mal kleiner als die eines Grammäquivalentes der Ionen. Nur ein Bruchteil der Kolloidmasse ist chemisch aktiv; ihr geringer osmotischer Druck steht mit diesem geringen Bruchteil in Beziehung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1468—71. [29/5.*].) SACKUR.

George C. Simpson, *Atmosphärische Elektrizität in hohen Breiten*. Die Messungen der lichtelektrischen Zerstreuung wurden in einem lappländischen Dorfe unter 69° nördl. Breite während eines ganzen Jahres ausgeführt. Die Zerstreuung wächst mit der Windstärke und der Temperatur; sie fällt mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt. Der Gehalt der Luft an Ra-Emanation hat ein Maximum in den frühen Morgenstunden und ein Minimum um Mitternacht. Er steigt, wenn die Temperatur fällt, und die relative Feuchtigkeit zunimmt, nimmt mit wachsender Windstärke ab und ist bei steigendem Barometerstand größer als bei fallendem. Die Tatsachen unterstützen die Annahme von ELSTER u. GEITEL, daß die Quelle der Emanation im Boden ist. In Hammerfest war der Emanationsgehalt viel geringer, besonders wenn der Wind von der See her kam. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 160—64. 29/5. [2/3.*].) SACKUR.

I. Zoppellari, *Elektrolytische Dissociation und Brechungsexponent; Lösungen von Nichtelektrolyten*. Aus einem systematischen Studium des optischen Verhaltens von gel. Nichtelektrolyten kann man beurteilen, ob die Schlüsse, die man für gel. Elektrolyte aus ihren Mol.-Refr. gezogen hat, stichhaltig sind. Bei Nichtelektrolyten können durch Polymerisation und durch Verb. mit dem Lösungsmittel Komplikationen auftreten; die Unters. hat also stöchiometrisches Interesse. Vf. bestimmt n_D nach der Methode der minimalen Ablenkung, bestimmt d^t , und berechnet die Mol.-Refr. nach der $\frac{n-1}{d}$ und der n^2 -Formel. Untersucht werden: Naphtalin in Bzl. und Aceton, Thymol in Bzl., Aceton und Methylalkohol, Kampfer in denselben drei Lösungsmitteln, Harnstoff und Rohrzucker in W. Wo kryoskopische Daten vorliegen, werden sie zum Vergleich herangezogen. Vf. arbeitet zum Teil in recht konz. Lsgg. (bis $c = 47$). Die nach der Mischungsregel berechnete Mol.-Refr. ist in keinem Fall ganz konstant, ganz gleich, ob man nach der einfachen oder der komplizierteren Formel rechnet. Doch sind die Änderungen mit wechselnder Konzentration und wechselndem Lösungsmittel nicht sehr erheblich (in maximo 1,5—1,8% beim Naphtalin in Bzl.). Bald findet eine Abnahme, bald eine Zunahme der Mol.-Refr. mit steigender Konzentration statt. Dissociation als Ursache der Verschiebungen fällt fort, das kryoskopische Verhalten weist nicht auf die B. von Doppelmolekülen hin. Polymerisation müßte die Mol.-Refr. überdies erhöhen, während sie öfter mit steigender Konzentration abnimmt. Eine spezifische Wrkg. des Lösungsmittels ist ebenfalls nicht anzunehmen, da der Sinn der Veränderung bei demselben Lösungsmittel wechselt.

Ähnliche Veränderungen hat man auch bei Elektrolyten beobachtet. Sie können ihren Grund in ungenügender Exaktheit der Formeln und der Mischungsregel haben, so daß die weitgehenden Schlüsse, die man bei den Elektrolyten gezogen hat, mit Vorsicht aufzunehmen sind. Auf Verbb. zwischen gel. Substanz und Lösungsmittel

weist nichts hin. (Gaz. chim. ital. **35**. I. 355—68. 30/5. 1905. [22/9. 1904.] Inst. f. allgem. Chem. Univ. Padua.) W. A. ROHR-Berlin.

Ponsot, *Thermoelektrizität und Thomsons Effekt*. Die Reihenfolge der Metalle nach abnehmenden Koeffizienten des Thomsons Effektes ist die, daß die Thermoelektrizität jedes einzelnen im Verhältnis zum folgenden positiv ist. Die experimentellen Erfahrungen stehen mit diesem Gesetz nicht völlig im Einklang. Das liegt daran, daß die Messungen nicht bei vergleichbaren Temperaturen ausgeführt worden sind. Das Gesetz gilt nur dann, wenn bei der Unters. des Thomsons Effektes die eine Temperatur dem absoluten Nullpunkt nahe ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1585—87. [13/6.*]) SACKUR.

O. W. Richardson, *Positiver Potentialabfall an heißem Platin in Luft bei niedrigen Drucken*. Es war früher gezeigt worden (Philos. Mag. [6] **6**. 80; C. **1903**. II. 321), daß von einem positiv geladenen heißen Pt-Draht Elektrizität im stark luftverdünnten Raum fortgeht. Läßt man frische Luft hinzutreten, so erreicht die Stromstärke bestimmte Granzwerte. Diese wurden unter Variation des Druckes von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{1000}$ mm gemessen; es ergab sich eine lineare Abhängigkeit vom Drucke. Die gesamte übergeladene Elektrizitätsmenge setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine proportional dem Drucke, der andere von ihm unabhängig ist. (Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**. 58—59. 24/5. [30/1.*] Trinity College.) SACKUR.

Adrien Jaquerod u. F. Louis Perrot, *Ausdehnung und Dichte verschiedener Gase bei hohen Temperaturen; Bestimmung ihrer Molekulargewichte*. Die Benutzung des He-Thermometers zur Messung hoher Temperaturen ist unmöglich, weil die Gefäßwände für dieses Gas durchlässig sind. Für Quarz ist dies schon früher gezeigt worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 789; C. **1905**. I. 8), auch Pt und Porzellan sind nicht undurchlässig. Als Normalgas eignet sich am besten N, als konstanten Temperaturpunkt der F. des Goldes, welcher nach der Stickstoffskala bei 1067,4° liegt. Dann ergeben sich für die Ausdehnungskoeffizienten die folgenden Werte:

Gas	Anfangsdruck bei 0°	Ausdehnungskoeff. bei konst. Volumen zwischen 0 u. 1067°
N	240 mm	0,0036643
Luft	230 „	0,0036643
O	180—230 „	0,0036652
CO	230 „	0,0036648
CO ₂	240 „	0,0036756
„	170 „	0,0036713

Nur der Wert für CO₂ weicht merklich von denen der anderen Gase ab. Die Gasdichten und die Molekulargewichte konnten nunmehr nach dem Verf. von D. BERTELOT berechnet werden, nämlich bei 1067° zu:

Gas	Litergewicht bei 0° u. 760 mm	Litergewicht bei 1067,4° und 760 mm	Mol.-Gew. bei 1067°
O ₂	1,42893	0,29071	32,00
N ₂	1,25045	0,25451	28,0155
CO	1,25025	0,25445	28,009
CO ₂	1,47677	0,39966	43,992

Der gute Wert für CO₂ zeigt, daß seine Dissociation bei 1067° geringer als $\frac{1}{5000}$ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1542—44. [5/6.*]) SACKUR.

Edgar Philip Perman und John Hughes Davies, *Bestimmung von Dampfdrucken durch Luftdurchblasen*. Die von PERMAN angegebene Methode der Dampfdruckbest. durch Wägung des durch einen Luftstrom fortgeführten Wasserdampfs ist neuerdings als ungenau bekämpft worden (The Journ. of Physical Chem. 8. 299. 313; C. 1905. I. 791. 981). Zur Entscheidung werden sorgfältige Kontrollbest. ausgeführt, bei denen 1. die Luft mit dem Dampf übersättigt, 2. mit Staubteilchen verunreinigt und 3. durch naszierenden H mit einem ionisierten Gase vermengt wurde. In allen Fällen wurden dieselben n. Werte erhalten. Auch die Bestrahlung mit X-Strahlen änderte diese Werte nicht. Die Methode ist also als genau zu betrachten. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 174—76. 24/5. [30/3.*])

SACKUR.

J. J. Thomson, *Führen die γ -Strahlen eine negative Ladung mit sich?* Die Verss. von PASCHEN (Physikalische Ztschr. 5. 563; C. 1904. I. 1640), aus denen dieser die negative Ladung der γ -Strahlen geschlossen hat, sind nicht beweiskräftig. Um zu untersuchen, ob die beobachtete Ladung nicht auf Rechnung von Sekundärstrahlen zu setzen sind, stellt Vf. folgende Verss. an: 2 Messingcylinder, von denen der eine hohl und der andere mit Blei gefüllt war, wurden in einem gut evakuierten Glasgefäß mit einem Elektroskop verbunden. Ein Bündel von γ -Strahlen konnte beliebig auf einen der beiden Cylinder gerichtet werden. Führen diese selbst negative Elektrizität mit sich, so muß das positiv geladene Elektroskop schneller zusammenfallen, wenn die Strahlen den mit Pb gefüllten Cylinder treffen. Sind dagegen die Sekundärstrahlen die Träger der Elektrizität, so muß das Bestrahlen des hohlen Cylinders wirksamer sein. Das letztere trat ein, daher sind die Sekundärstrahlen und nicht die γ -Strahlen negativ elektrisch geladen. (Proc. Cambr. Phil. Soc. 13. 121—23. 24/5. [30/1.*])

SACKUR.

J. J. Thomson, *Abwesenheit induzierter Radioaktivität nach vorübergehender Einwirkung von γ -Strahlen*. In einen Metalleylinder wurde ein versiegeltes Rohr mit 30 mg RaBr₂ gelegt und der Sättigungsstrom nach Entfernung des Ra-Salzes gemessen. Die Expositionszeit wurde von 1 Stunde zu 10 Tagen variiert. Bei Gefäßen von Blei, Messing und Zinn wurde keine Andeutung einer induzierten Radioaktivität gefunden, wenn die Messung 5 Minuten nach Entfernung des Ra ausgeführt wurde. Diese müßte also, wenn überhaupt vorhanden, sehr kurzlebig sein. (Proc. Cambr. Phil. Soc. 13. 124. 24/5. [30/1.*])

SACKUR.

H. A. Bumstead, *Abwesenheit induzierter Radioaktivität nach vorübergehender Einwirkung von γ -Strahlen*. Um die im vorstehenden Referat aufgeworfene Frage zu entscheiden, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt. Unter einem Messcylinder aus Blei, dessen unteres Ende nur durch Aluminiumfolie verschlossen war, befand sich eine Kupferplatte, die um eine vertikale Achse in schnelle Rotation versetzt wurde und das Ra-Präparat in einem geschlossenen Glasrohr trug. Die γ -Strahlen konnten durch das Al-Fenster in den Bleicylinder hineinfallen. Um die Methode zu einer Differentialmethode auszugestalten, wurde ein zweiter alleseitig geschlossener Cylinder, der ebenso wie der erste einen isoliert eingeführten Bleistab enthält, daneben gestellt. Die Stäbe waren mit dem Elektroskop verbunden, die Wände wurden auf gleiches, aber entgegengesetztes Potential aufgeladen. Dann hob sich der natürliche Sättigungsstrom in beiden Cylindern auf, und das Zusammenklappen des Elektroskops konnte nur durch die Wrkg. der γ -Strahlen auf den ersten Cylinder hervorgerufen werden. Durch Regulierung der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe war es möglich, die Messung sehr rasch nach Einw. der γ -Strahlen auszuführen, aber auch 0,009 Sek. nach der Einw. liefs sich keine Induktionswrkg. nachweisen. (Proc. Cambr. Phil. Soc. 13. 125—28. 24/5. [30/1.*])

SACKUR.

John Butler Burke, *Fluoreszenz und Absorption*. Vf. hatte früher gefunden, daß das Absorptionsvermögen von Uranglas sich ändert, wenn dieses sich im leuchtenden Zustand befindet, und dies durch eine Veränderung des Molekularzustandes erklärt. (CAMICHEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 139; C. 1905. I. 652) hat dagegen kein positives Resultat erhalten. Dies liegt einerseits an der Schwäche seines Fluoreszenzlichts, andererseits an der gewählten Anordnung. Das Spektrum fluoreszierender und phosphoreszierender Körper ist nicht kontinuierlich. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 165—67. 25/5. [30/3.*]) SACKUR.

W. Marckwald und K. Herrmann, *Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiumtellurs*. Eine neben ein Radiumtellurpräparat gelegte, vom Licht abgeschlossene photographische Platte schwärzt sich; die Wrkg. vermag, im Gegensatz zu den Becquerelstrahlen, Glas und Quarz leichter zu durchdringen als Papier; sie ist von der Richtung eines über die Anordnung geblasenen Luftstromes unabhängig und wird durch Verringerung des Druckes stark geschwächt. Es kann sich also nicht um eine Emanation handeln. Die einfachste Erklärung ist die, daß die Luft über der Platte fluoresziert, u. zwar in dem photographisch stark aktiven, dem Auge aber kaum wahrnehmbaren kurzwelligen Licht. Das Licht ist, wenn man mit einem Ag-Spiegel arbeitet, reflektierbar. (Ber. Dtsch. phys. Ges. 3. 227—29. 15/6. [2/5.*] Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Chr. Winther, *Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper*. Es ist unstatthaft, Drehungswerte verschiedener Substanzen miteinander zu vergleichen, die sich nur auf eine einzige Temperatur und eine Lichtsorte beziehen. Das ist nur für n. dispergierende Körper mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten erlaubt. Und man kann nicht von vornherein wissen, ob die Körper beide Bedingungen erfüllen. Vf. pflichtet WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 345; C. 1905. I. 793) darin nicht bei, daß man die spezifische oder molekulare Rotationsdispersion bestimmen soll; dadurch werden Zusammenhänge verschleiert. In vielen Reihen sind die Dispersionskoeffizienten konstant, die spezifischen Dispersionen aber nicht! Bürgert sich die Best. von $[\alpha]_{\text{blau}} - [\alpha]_{\text{rot}}$ ein, und werden nur diese Größen (neben $[\alpha]_{\text{D}}$) bestimmt, so können dem Forscher häufig Drehungsmaxima entgehen. Es ist unbedingt nötig, bei den Dispersionsunterss. alle 5 LANDOLTSche Farben zu berücksichtigen. Der Dispersionsausdruck muß auch für die — gar nicht so seltene — anomale Dispersion brauchbar sein. Man sollte z. B. $\frac{[\alpha]_{\text{bl}}^{30} - [\alpha]_{\text{bl}}^{20}}{[\alpha]_{\text{g}}^{30} - [\alpha]_{\text{g}}^{20}}$ bestimmen. Vf. schlägt vor, alle Dispersionskoeffizienten auf Gelb als Einheit zu beziehen, weil das Na-Licht leichter u. sicherer reproduziert werden kann als die LANDOLTSchen Filter.

Vf. wendet sich gegen den von WALDEN vorgeschlagenen Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten: $t[\alpha] = \frac{[\alpha]^{t_1} - [\alpha]^{t_2}}{[\alpha]^{t_1} (t_1 - t_2)}$. Man übersieht, wenn man nur bei wenigen Temperaturen mißt, sehr leicht ein Maximum. Praktischer ist es, zu schreiben $[\alpha]^t = a \pm bt \pm ct^2$ oder $= a_1 \pm b_1(t - t_0)^2$, wo t_0 die Temperatur des Drehungsmaximums ist; a_1 ist die Maximaldrehung, b_1 der Temperaturkoeffizient. Die Quotienten von b_1 , für verschiedene Farben auf Gelb als Einheit bezogen, sind die rationellen Dispersionskoeffizienten. Bestimmt man von wenigen aktiven Stoffen die Drehungen in viel verschieden konz. Lsgg. und für zahlreiche Temperaturen, so kann man „Lösungsdispersionskoeffizienten“ berechnen, die von Konzentration, Temperatur, vielleicht auch vom aktiven Stoff unabhängig sind. WALDEN hat sich zu weite Ziele gesteckt und zu wenig Beobachtungen gemacht. Nur eine grofse

Zahl von Beobachtungen kann zu ausgeglichenen Konstanten führen. (Z. f. physik. Ch. 52. 200—8. 23/6. [März.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Lippmann, *Photographische Negative der Spektralfarben*. Bekanntlich kann man eine Photographie des Spektrums erhalten durch Exposition irgend einer durchsichtigen Haut, deren Unterlage ein Quecksilberspiegel bildet. Nach der Entw. sind die Farben des Modells durch Reflexion sichtbar. Besteht die Schicht aus einer Haut von Bichromat, so kann das Bild durch einfaches Waschen mit W. entwickelt werden. Die Farben erscheinen sofort, sind aber nur sichtbar, solange die Platte feucht ist. Es wäre daher sehr vorteilhaft, das W. durch einen festen Stoff zu ersetzen. Hierzu eignet sich das folgende Verf.: Wäscht man mit einer KJ-Lsg., so bleibt dieses Salz auf der Platte, indem es sich ungleichmäßig zwischen den Maximis und Minimis der Interferenz verteilt. Durch Behandeln mit einer AgNO_3 -Lsg. erhält man entsprechende AgJ -Ndd. Diese Bilder zeigen sehr brillante Farben, aber die Komplementärfarben des Objekts. Sie bleiben auch nach dem Trocknen beständig u. lassen sich mit Hilfe von Bromgelatine beliebig oft kopieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1508—9. [5/6.*]) SACKUR.

Norman Lockyer, *Einteilung der Sterne nach ihrer Temperatur*. Wie früher ausgeführt wurde, kann man aus der Lage des Intensitätsmaximums einer Sternphotographie auf die Temperatur des Sternes schließen. Weitere Unterss. zeigen, daß die aus der chemischen Einteilung der Sterne geschätzten Temperaturen bestätigt werden. Doch besitzen die die Sterne umgebenden Atmosphären verschiedene Absorptionsvermögen. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 145—51. 24/5. [2/3.*]) SACKUR.

Berthelot, *Kalorimetrische Methoden und Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen*. Vf. bespricht historisch die Methoden zur Best. von Verbindungswärmen u. kritisiert die von THOMSEN benutzte, welche auf der Verbrennung im Sauerstoffstrom bei Atmosphärendruck beruht. Das Verf. THOMSENS, die Exaktheit dieser Arbeitsweise durch die Übereinstimmung der Resultate mit seinen eigenen Theorien zu beweisen, muß zurückgewiesen werden. Außerdem sind eine große Anzahl seiner Zahlen durch spätere Verss. korrigiert worden. Frei von Fehlerquellen sind die von BERTHELOT benutzten Methoden, die Verbrennung in der Bombe unter hohem Sauerstoffdruck und die Explosion gasförmiger Verbb. mit reinem O. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1497—1504. [5/6.*]) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Warburg, *Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen*. Zweite Mitteilung. (Vgl. Ann. der Physik [4] 13. 464; C. 1904. I. 782.) Die Methode, das O_3 in neutraler KJ-Lsg. aufzufangen, ist vorteilhafter als die Natriumarsenitmethode, die ca. 1,3% zu hohe Werte liefert. — Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird so groß genommen, daß wesentlich nur die ozonbildende Wrkg. des Stromes zur Geltung kommt. Auch die neuen Verss. zeigen, daß die Ozonisierung bei der stillen Entladung den photo- und kathodochemischen Wrkgg. zuzurechnen ist. Bei frischgezogenen, negativen Spitzen geht die O_3 -Menge pro Ampèremminute, die Ozonausbeute, mit dem Gebrauch stark in die Höhe, weil das wirksame negative Glimmlicht einen größeren Teil des Spitzendrahtes bedeckt als beim frischen Draht. Die Elektronen ozonisieren — durch Ätherwellen oder durch Stofs — nur, solange sie größere Geschwindigkeit

besitzen und leuchten. Mit steigender Stromstärke geht die Ozonausbeute durch ein Minimum, um beim stärkeren Ansteigen der Stromstärke wieder zu wachsen. Druck und Temperatur ändern nicht nur das Gas, sondern vor allem die Beschaffenheit der Lichterscheinung und damit die Ozonausbeute. Sie steigt mit wachsendem Druck. Die Ionen treffen, ehe sie ihre chemische Wrkg. einbüßen, eine um so größere Zahl von Molekülen, je höher der Druck ist. Eine einfache Beziehung zwischen Druck und Ausbeute scheint nicht zu bestehen. Mit steigender Temperatur des Sauerstoffs sinkt bei konstantem Druck die Ozonausbeute. Wird die Gasdichte konstant gehalten, so ändert sich die Ausbeute zwischen 10 und 80° nur um einige Procente.

Bei positiver Spitze ist die Ausbeute am kleinsten bei sehr kleiner Stromstärke, wo nur eine dünne Lichthaut auftritt; die Ausbeute wächst schnell mit der Stromstärke, sobald der positive Büschel hinzutritt, um schließlich Werte zu erreichen, welche für frische Spitzen die größten bei negativem Spitzenpotential erhältlichen übertreffen. Die Ausbeute ist von der Art des Büschellichts sehr abhängig. Das Verhältnis der erzielten O_3 -Menge zur aufgewendeten Arbeit, die technische Ozonausbeute, ist von den Versuchsbedingungen außerordentlich abhängig. Die günstigsten Bedingungen sind für negatives und positives Licht durchaus verschieden.

Bei der Verwendung von Luft entsteht durch Funkenentladung nur N_2O_4 , durch Spitzenentladung $O_3 + N_2O_4$, was sich unter anderem durch die schnelle Nachbläuung der titrierten KJ-Lsgg. anzeigt. Die Vorschaltung einer Wasservorlage entfernte das N_2O_4 , verringerte aber (durch die Rk. der entstehenden HNO_2 mit dem Ozon) die Ozonmenge um ca. 3%. Bei Verwendung von Luft beeinflusst die Geschwindigkeit des Gasstromes die B. von N_2O_4 und damit die elektrischen Vorgänge, während die Ozonausbeute bei reinem O_2 von der Strömungsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen unabhängig ist. Die Ausbeute ist auch bei Luft unabhängig vom Spitzenpotential. Bei negativem Spitzenpotential geht die Ausbeute mit steigender Stromstärke durch ein Minimum, bei positivem Potential sind die Verhältnisse ebenfalls denen in reinem O_2 ähnlich, aber noch etwas verwickelter. Bei negativem Spitzenpotential ist die größte technische Ausbeute für atmosphärische Luft wenig mehr als $\frac{1}{2}$ der für O_2 erhaltenen. Will man aus atmosphärischer Luft durch Gleichstrom O_3 darstellen, so muß man positives, dem Funkenpotential naheliegendes Spitzenpotential wählen. Technisch dürfte O_2 kaum Vorteile vor Luft haben, Gleichstrom ist dem Wechselstrom vorzuziehen, wie durch besondere Verss. mit Gleich- und Wechselstrom von gleicher effektiver Stärke gezeigt wird. In technischen Betrieben wird meist Wechselstrom benutzt; ein näherer Vergleich zwischen den in der Technik und den vom Vf. erzielten Resultaten ist nicht zu ziehen, da über die Einzelheiten der in der Technik benutzten Entladungsart zu wenig bekannt ist. (Ann. der Physik [4] 17. 1—29. 9/6. [5/5.]) W. A. ROTH-Berlin.

William Robert Bousfield, *Die Reinigung von Wasser durch kontinuierliche fraktionierte Destillation.* (J. Chem. Soc. London 87. 740—47. Mai. — C. 1904. I. 1052.)
POSNER.

Max Bodenstein u. Wilhelm Pohl, *Gleichgewichtsmessungen an der Kontaktschwefelsäure.* Der Einfluß verdünnender Gase auf das Gleichgewicht zwischen SO_3 , SO_2 und O_2 ist bei Anwendung des Platinkontaktverf., also beim Arbeiten bei etwa 500°, für die Technik belanglos, weil die Ausbeute ohnehin nahe an 100% SO_3 liegt; dagegen schien es von wirtschaftlichem und vor allem von wissenschaftlichem Interesse, diese Verhältnisse bei höheren Temperaturen möglichst exakt zu untersuchen. Hierzu diente das dynamische Verf.; das Gasgemenge wurde mit

konstanter Geschwindigkeit durch den Kontaktofen geleitet. Zur Entw. von reinem O wurde KOH zwischen Ni-Elektroden elektrolysiert, die SO_2 wurde durch Absieden von fl. SO_2 erhalten. Als Katalysator diente Pt-Schwamm, der in einem Quarzrohr mittels eines HERAEUSSchen Pt-Folienofens auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde. Auf die Konstanz der Temperatur wie auf die der Strömungsgeschwindigkeiten wurde ganz besondere Sorgfalt verwendet. Zur Analyse wurde das Gasgemisch durch Jodlg. geleitet u. das nicht absorbierte Gasvolumen gemessen. Dasselbe gab die Menge O und N an, während sich aus der Titration der Jodlg. mit Thiosulfat u. Barytwasser die Menge des absorbierten SO_2 u. SO_3 bestimmen liefs.

Die Verss. wurden zwischen 528 u. 897° ausgeführt und ergaben eine überaus exakte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Die Abweichungen gegen die Messungen von KNIETSCH, BODLÄNDER u. KÖPPEN und KÜSTER sind offenbar durch Temperaturschwankungen seitens dieser Autoren zu erklären. Berechnet man aus den Zahlen der Vf. nach der bekannten VAN'T HOFFSchen Gleichung die Wärmetönung der Rk. $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, so erhält man zwischen $897-789^\circ$ 21500 Kal., zwischen 789 und 680° 21700 und zwischen 680 und 528° 21900 Kal. Hiermit stimmt der BERTHELOTSche Wert 22600 Kal. bei Zimmertemperatur vorzüglich überein. Eine Zusammenstellung der gefundenen Gleichgewichtskonstanten mit der aus der Wärmetönung und ihren Temperaturkoeffizienten berechneten Werten gibt die folgende Tabelle:

Temp. $^\circ\text{C}$.	lg K gef.	lg K ber.	Temp. $^\circ\text{C}$.	lg K gef.	lg K ber.
528	-4,809	-4,817	727	-2,451	-2,453
579	-4,126	-4,099	798	-1,900	-1,922
627	-3,500	-3,502	832	-1,553	-1,573
680	-2,914	-2,893	897	-1,089	-1,083

(Z. f. Elektrochemie 11. 373—84. 16/6. [16/5.] Leipzig. Phys. Chem. Inst.) SACKUR.

Franz Russ, *Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor*. (Monatshefte f. Chemie 26. 627—46. — C. 1905. I. 1489.) W. A. ROTM-Berlin.

G. D. Hinrichs, *Atomgewicht des Stickstoffs*. Nach den Unterss. von GUYE ist das Atomgewicht von N nahe 14,00 ($\text{O} = 16$), während STAS 14,04 angegeben hatte. Vf. hat schon 1893 gezeigt, dafs der STASSche Wert falsch ist. Im Jahre 1901 hat er in seinem Buche: „Die absoluten Atomgewichte“, bewiesen, dafs das Atomgewicht genau 14 ist, mit einer Unsicherheit von 0,001. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1590—91. [13/6.*]) SACKUR.

Edgar Philip Perman, *Synthese von Ammoniak*. Durch Zers. von NH_3 konnte in einer früheren Unters. (Proc. Royal Soc. London 74. 110; C. 1904. II. 816) kein Gleichgewicht zwischen NH_3 und seinen Zerfallsprodd. zwischen 677 u. 1111° beobachtet werden. Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde die Synthese versucht. Das Gasgemisch wurde sowohl durch Erhitzen von NH_3 wie durch Vermischen von reinem N u. H hergestellt. Beim Erhitzen in einem Glasrohr bildete sich zwischen 600 u. 1000° keine Spur von NH_3 , dagegen erfolgt dies bei Ggw. von Fe, aber nur, wenn die Gase nicht ganz trocken waren. In 250 cem entstand etwa 0,20 mg NH_3 . Die Schlüsse von HABER u. VAN OORDT (Z. f. anorg. Ch. 43. 111; C. 1905. I. 495) müssen mit Vorsicht aufgenommen werden; diese Autoren haben den Einfluß der Feuchtigkeit übersehen. Auch Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Al und Mg beschleunigen die NH_3 -B., doch weniger als Fe. Grofse Oberflächen, wie Asbest, Bimsstein, wirken ebenfalls katalytisch, nur Porzellan verhält sich inaktiv. Läßt man das Gasgemisch mit Luft oder Sauerstoff im Glasrohr explodieren, so entstehen Spuren von NH_3 ,

die gröfser sind als bei der Wrkg. des Fe. Auch durch den elektrischen Funken kann man die Einstellung des Gleichgewichtes hervorrufen, und zwar bildet sich um so mehr NH_3 , je mehr Elektrizität übergeht. Verdopplung des Druckes (1 auf 2 Atm.) steigert die Ausbeute an NH_3 von 0,10 auf 0,19 mg pro Liter. Andererseits kann auch durch Funkenentladung die Zers. des NH_3 hervorgerufen werden. Die Rk. zwischen NH_3 und seinen Komponenten geht offenbar nur vor sich, wenn die Gase ionisiert sind. Die katalytische Wrkg. der Metalle ist dann dadurch zu erklären, dafs sie bei Ggw. von Feuchtigkeit „nascierenden“, d. h. ionisierten Wasserstoff erzeugen. Eine intermediäre Metallnitridbildung tritt nicht ein; denn sonst müfste sich Mg besonders wirksam erweisen. Die B. und Zers. des NH_3 ähnelt der des O_3 (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 167—74. 24/5. [30/3.*]) SACKUR.

Henri Moissan und Paul Lebeau, Einwirkung von Fluor auf die Stickstoff-sauerstoffverbindungen. Stickstoffperoxyd u. Fluor reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander. Auch *Stickoxydul* tritt mit Fluor selbst bei Dunkelrotglut nicht in Rk. Läfst man dagegen den Induktionsfunken auf ein Gemisch von N_2O u. Fluor einwirken, so reagieren zwar beide Gase miteinander, eine flüchtige Fluorstickstoffverb. bildet sich aber nicht. *Stickoxyd* u. Fluor reagieren sogleich aufeinander unter Entflammung. Läfst man Fluor auf überschüssiges NO einwirken, so entsteht keine flüchtige Fluorstickstoffverb.; durch die sich entw. Reaktionswärme wird das NO in N und O gespalten, welch letzterer mit dem überschüssigen NO Stickstoffperoxyd bildet. Bei der Einw. von NO auf überschüssiges Fluor bildet sich bei der Temperatur des fl. O ein fester, weifser Körper, der sich bei steigender Temperatur in eine farblose, leicht verdampfende Fl. umwandelt. Gleichzeitig kondensiert sich in der auf -80° abgekühlten Röhre eine andere farblose Fl., während ein die aktiven Eigenschaften des Fluors zeigendes Gas entweicht. Schliesslich verdampft auch die bei -80° kondensierte Fl.; das sich entw. Gas enthält N, F u. O. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1573—77. [13/6.*]) DÜSTERBEHN.

Ernst Cohen u. Th. Strengers, Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Dritte Mitteilung. (Cf. Z. f. physik. Ch. 47. 1. und 50. 291; C. 1904. I. 857; 1905. I. 331.) Zwischen den beim Entstehen des explosiven Antimons eintretenden Abweichungen vom FARADAYSchen Gesetz und der B. des explosiven Körpers besteht kein Zusammenhang. Kalorimetrische Verss. haben die Natur des Explosivstoffes aufgeklärt. GORE fand (1858) die Explosionswärme pro g zu ca. 17 kal. Die Vff. unterscheiden reines Sb (aus SbF_3 -Lsg.), nicht explosives Sb (aus verd. SbCl_3 -Lsgg. erhalten, SbCl_3 -haltig), explosives Sb (durchweg haloidhaltig) und daraus entstandenes explodiertes Sb. Wärmeentbindung u. Austreibung von Haloid sind gesonderte Vorgänge. Die Vff. nehmen an, dafs sich das Sb im explosiven Sb in einer metastabilen α -Form befindet, die bei der Explosion in die stabile β -Form übergeht. Danach wäre das nichtexplosive und das explodierte Sb eine feste Lsg. von Haloid in β -Sb, das explosive eine feste Lsg. von Haloid in α -Sb. Das β -Sb ist identisch mit dem gewöhnlichen, reinen Sb, wie kalorimetrisch gezeigt wird. Die verschiedenen Sb-Sorten werden im Kalorimeter in einer konz. Br_2 -Lsg. in CS_2 gel. u. die Wärmetönung bestimmt. Zwei kleine Kölbchen sind durch einen Hahn verbunden, das eine enthält das Sb und wird evakuiert, das andere die Br_2 -Lsg. Nach dem Temperatenausgleich im Kalorimeter wird die Rk. durch Öffnen des Hahnes in Gang gebracht. Auf Reinigung der Materialien wird grofse Sorgfalt verwendet. Der Rk.: reines Sb + $3\text{Br} = \text{SbBr}_3$ gel. entsprechen 479,8 kal. pro g Sb, der Rk.: reines Sb + $3\text{Br} = \text{SbBr}_3$ 509,8 kal. (GUNTZ 511,6). Für nichtexplosives, SbCl_3 -haltiges Sb berechnete sich 470,8 kal., falls man das nichtexplosive und das reine als identisch annimmt; die

Vf. finden 470,9 kal.! Ähnlich gut ist die Übereinstimmung für explodiertes Sb mit verschiedenem SbCl_3 -Gehalt.

Aus der Differenz der Lösungswärmen von gleich zusammengesetztem explosivem und explodiertem Sb berechnet sich die Explosionswärme zu 20–21 kal. Die direkte Best. der Explosionswärme durch Explosion im Kalorimeter liefert 19,6 kal. pro g Sb. Wird die Wärme nicht sofort abgeleitet, so scheidet sich SbCl_3 aus der festen Lsg. aus, was die Wärmetönung zu hoch finden läßt. (Lösungswärme von 1,5% SbCl_3 in der zurückbleibenden Lsg. — 2 kal.) Das Gleiche finden die Vf., wenn sie die Explosion in einem Medium mit kleiner spezifischen Wärme vor sich gehen lassen; z. B. in A., dessen spezifische Wärme die Vf. zu —0,568 bestimmen. Auch das aus SbBr_3 -Lsg. abgeschiedene explosive Sb gibt eine Explosionswärme von 19,4 kal., wenn keine Disgregation der festen Lsg. eintritt. Elektrochemisch — durch Messung der Kette Sb – SbCl_3 -Lsg.– Sb_2 — läßt sich die Identität des explodierten und gewöhnlichen Sb, bzw. die Verschiedenheit des explosiven und gewöhnlichen Sb nicht sehr genau nachweisen. Die Kette: Explosives Sb, SbCl_3 -Lsg., gewöhnliches Sb gab eine EMK. von ca. 18 Millivolt, wobei die explosive Form den negativen Pol bildet, also verschwindet. Da sich das explosive Sb bei allen Temperaturen — wenn auch langsam — von selbst in das gewöhnliche Sb umwandelt, hat man es mit einer monotropen Verwandlung zu tun. Schlägt man elektrolytisch explosives Sb nieder, bringt es zur Explosion u. elektrolysiert weiter, so schlägt sich nunmehr nichtexplosives Sb nieder! Die festen Lsgg. von Antimonhaloid sind bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt, da sie stets langsam Haloid abgeben. Dilatometrisch läßt sich die Volumenänderung bei der Verwandlung nicht bestimmen. Die Vf. finden pyknometrisch, daß bei der Explosion von 1 g Sb eine Volumenabnahme von 0,0049 cem eintritt.

JAHN hat (Ann. der Physik [3] 31. 925. 1887) das kalorische Maß der Wattsekunde durch Elektrolyse von Cu-, Zn- und Sb-Salzen bestimmt. Die Vf. berechnen die Vers. mit ihren Daten für das elektrochemische Äquivalent des Sb in der benutzten Lsg. und für die Explosionswärme neu und finden 0,2397, während aus ROWLANDS Vers. 0,2390 folgt.

Zum Schluß werden einige hübsche Vorlesungsvers. angegeben, die die Wärmetönung beim Explodieren demonstrieren; z. B. schlagen die Vf. Sb auf der versilberten Kugel eines Thermometers nieder, bringen es zur Explosion und zeigen durch Projektion die Temperaturerhöhung (bis ca. 350°). Auf die anderen Vers. sei hingewiesen. — Die Frage, warum bei der Elektrolyse gewisser Lsgg. die metastabile Modifikation des Sb entsteht, kann zur Zeit nicht beantwortet werden. (Z. f. physik. Ch. 52. 129–70. 23/6. [März]. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

W. A. ROTH-Berlin.

Joseph Lunt, *Spektrum von Silicium und Fluor*. LOCKYER hat zuerst bei Si die beiden Linien 4089,1 u. 4116,4 gefunden, u. der Vf. hat sie im Gegensatz zu anderen Beobachtern bestätigt. Sie treten fast stets in Vakuumröhren auf u. haben ihren Ursprung nicht im Gase, sondern im Silicium des Glases. Neu entdeckt wurden die Linien 4191,0 und 4198,5, welche dem Spektrum des Si bei niedriger Temperatur angehören. Da die Versuche mit SiF_4 ausgeführt wurden, wurde auch das Spektrum des F sorgfältig aufgenommen. Die Resultate werden in Tabellen und Photogrammen wiedergegeben. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 118 bis 126. 24/5. [2/3.*].)

SACKUR.

E. Rengade, *Einwirkung von Sauerstoff auf das Cäsiumammonium*. Leitet man bei —60° reinen, trocknen O in eine Lsg. von Cäsiumammonium in fl. NH_3 ein, so beobachtet man eine rasche Absorption des Gases unter Abscheidung eines weißen Nd., der sich bei weiterer Behandlung mit O zuerst rot, dann dunkelbraun

u. endlich kanariengelb färbt. Läßt man den O nur langsam zur Lsg. des Cäsiumammoniums zutreten, so findet man, wenn man nach eingetretener Entfärbung der anfangs tiefblauen Lsg. das überschüssige NH_3 verdunstet, ein Gemisch von Cs_2O_2 , CsNH_2 u. CsOH vor, welches beim Erhitzen oder bei erneuter Einw. von O oder bei Zutritt von W. explodiert, indem das Cs_2O_2 auf das CsNH_2 im Sinne der Gleichung: $\text{Cs}_2\text{O}_2 + \text{CsNH}_2 = 2\text{CsOH} + \text{Cs} + \text{N}$ einwirkt. Das erwähnte Gemisch von Cs_2O_2 , CsNH_2 u. CsOH selbst ist das Produkt der Einw. des durch Oxydation des Cäsiumammoniums entstandenen Cs_2O_2 auf überschüssiges Cäsiumammonium:



Will man also möglichst reines Cs_2O_2 darstellen, so muß die Oxydation des Cäsiumammoniums sehr rasch vor sich gehen. Zu diesem Zweck leitet man unter Rühren O in die ammoniakalische Lsg. des CsNH_2 ein u. entfernt nach eingetretener Entfärbung den O- u. NH_3 -Überschuß durch die Luftpumpe. Bläsröthlich-weißes, voluminöses, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver, schm. beim Erhitzen ohne Zers. zu einer gelblichen Fl., die beim Erkalten zu einer weißen Kristallm. erstarrt. — Dieses Oxyd fixiert in Ggw. von fl. NH_3 weiter O unter gleichzeitiger Braunfärbg. Unterbricht man beim Maximum der Färbung die O-Zufuhr, so erhält man einen Körper von der Zus. Cs_2O_3 , welcher aus mkr. rautenförmigen Kristallen besteht, sich beim Erhitzen zunächst schwärzt, dann schm. u. beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. — Setzt man die Einw. von O auf dieses braune Oxyd in Ggw. von fl. NH_3 fort, so entsteht schließlich ein aus mkr. kanariengelben Nadeln bestehendes Oxyd von der Zus. Cs_2O_4 , welches geringe Mengen von Cäsiumnitrit-, -nitrat und -hydrat enthält. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1536—38. [5/6.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Jorissen, *Über die Gegenwart des Chroms und des Vanadins in dem Steinkohlenbecken von Lüttich*. Aufser As, Sb, Mo, Cu, Pb, Bi, Tl, Ni, Co, Ti (Bull. Acad. roy. Belgique 1903. 902—7; C. 1904. I. 55) u. Ba hat Vf. in dem Rufs u. Staub von Feuerungsanlagen, die mit Steinkohle aus dem Kohlenlager von La Haye bei Lüttich arbeiteten, auch Cr u. U, ersteres zu einem Betrag von 0,04%, nachweisen können u. dann auch in der Kohle selbst aufgefunden.

Zur Extraktion der Cr- u. V-Verbb. mischt man den Rufs oder Staub mit gleichen Mengen KNO_3 -Pulver, erhitzt eine Stunde auf Rotglut, kühlt ab, nimmt mit Wasser auf u. filtriert. Zur gelben Lsg. gibt man viel verd. H_2SO_4 und verdampft, nimmt den Rückstand mit W. auf u. filtriert, sättigt mit H_2S , filtriert nach 24 Stunden, konzentriert das Filtrat u. erwärmt einige Zeit mit einem leichten Überschufs von NH_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Der Nd. enthält das Cr, während aus der braunen Lsg. durch Zusatz von Eg. im Überschufs und Erwärmen auf dem Wasserbad ein brauner flockiger Nd. entsteht, den man leicht mit V identifizieren kann. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 178—81. [1/4.*] Lüttich. Univ.)

LEIMBACH.

A. B. Stevens, *Zinkstaub*. Allein u. mit KOH erhitzt, lieferte Zinkstaub jedes Herkommens NH_3 . Der N war in mehr als einer Form im Zinkstaub enthalten u. liefs sich der Reihe nach durch W., sehr verd. HCl u. Ä. extrahieren, so daß erst durch die Waschung mit Ä. der Zinkstaub praktisch N-frei wurde. Aber auch so gereinigt, gab der Zinkstaub nach einigen Tagen offenen Stehens wieder NH_3 -Rk., weil er N aus der Luft absorbierte.

Vf. hat auch gefunden, daß der unl. Rückstand des Zinkstaubes, der vorwiegend aus C bestehen soll, in HCl l. wird, wenn man ihn mit W. wäscht, trocknet und mit Ä. behandelt. Der Verdampfungsrückstand des Ä., dem die teilweise Unlöslichkeit des Zinkstaubes demnach zugeschrieben werden muß, ist ein farbloses Öl. (Amer. Journ. Pharm. 77. 260—62. Juni. [18/4.] Bern. Pharm. Inst.)

LEIMBACH.

H. Moissan u. Martinsen, Darstellung und Eigenschaften des Thoriumchlorids und Thoriumbromids. Zur Darst. von wasserfreiem Thoriumchlorid, ThCl_4 , leitet man trocknes Chlor bei hoher Temperatur über Thoriumcarbid, besser noch über eine möglichst metallreiche Thoriumschmelze, wie sie durch Einw. von Zuckerkohle auf Thorerde im elektrischen Ofen erhalten wird. In den kälteren Teilen der Röhre scheidet sich das Chlorid als gelbes, mehr oder weniger kristallinisches Pulver ab, dessen Farbe durch überschüssiges Chlor bedingt wird. Zur Reinigung unterwirft man dieses gelbe Chlorid einer langsamen Sublimation im H-Strom. Farblose Kristalle, bzw. weiße Kristallm., nur schwach radioaktiv, färbt sich in unreinem Zustande langsam grau, äußerst hygroskopisch, ll. in W., l. in absol. A. u. wasserhaltigem Ä., spurenweise l. in absol. Ä., unl. in Bzl., Toluol, Terpentinöl, Chlf. u. CS_2 , D. 4,59, F. 820° ; die wss. Lsg. hinterläßt beim Eindampfen das Hydrat $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Fluor verdrängt das Chlor des ThCl_4 bereits bei gewöhnlicher Temperatur. O bildet bei Rotglut Thoriumoxyd. Beim Erhitzen im S-Dampf auf Dunkelrotglut entsteht HCl u. ein Gemisch von schwarzem Sulfid u. gelbem Oxy-sulfid. Selendampf bildet unter den gleichen Bedingungen ein schwarzes Selenid, Phosphordampf ein schwarzes Phosphid. Bor und Si reagieren bei 600° nicht, Ca reduziert dagegen das ThCl_4 bei dieser Temperatur. In fl. NH_3 zerfällt das ThCl_4 zu einem Kristallpulver von ammoniakalischem Thoriumchlorid, wl. in fl. NH_3 . Durch schm. KNO_3 u. KClO_3 wird das ThCl_4 rasch ohne Glühercheinungen zers.

Das Thoriumbromid, ThBr_4 , wird auf analoge Weise dargestellt u. durch Dest. zunächst im H-Strom, darauf im Vakuum gereinigt. Durchscheinende Kristalle oder weiße Kristallm., zers. sich in zugeschmolzenen Röhren im diffusen Licht langsam unter Graufärbung und Abscheidung von Brom, D. 5,62 (Kristalle), bzw. 5,67 (geschmolzene Kristallm.), sublimiert im Vakuum bei 710° , Kp. nahe bei 725° , ist nur sehr schwach radioaktiv. Die wss. Lsg. hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum das Hydrat $\text{ThBr}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, beim Eindampfen an der Luft u. Trocknen des Salzes bei 160° das Oxybromid, ThOBr_2 . — Thoriumchlorid und -bromid greifen in fl. oder dampfförmigem Zustande Glas- u. Porzellan sehr leicht an und können daher nur schwer in völlig reinem Zustande erhalten werden. Aus dem gleichen Grunde ist es nicht leicht, die DD. der beiden Salze mit Sicherheit zu bestimmen. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1510—15. [5/6.*])

DÜSTERBEHN.

A. Werner u. A. Wolberg, Zur Kenntnis der Bromoquotetramminkobaltsalze. Zwischen den Diaquotetramminkobaltsalzen, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ (JÜRGENSEN) und den Dibromotetramminkobaltsalzen, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ (WERNER und WOLBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 992; C. 1905. I. 1077), stehen die Bromoquotetramminkobaltsalze, $[\text{H}_2\text{OBrCo}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$. Die in den Komplex eintretenden Wassermoleküle ionisieren die Bromatome. Die Wasseraddition entspricht der Hydratation der gewöhnlichen Metallsalze. Die Vf. sehen die Verschiedenheit der nur im Wassergehalt differierenden Salzreihen als einen Beweis für die Existenz von Hydraten in wss. Lsgg. an. — Von der neuen Salzreihe ist das Bromid, Chlorid, Nitrat und Sulfat dargestellt worden. Erwärmt man Dibromotetramminkobaltbromid mit 4 Teilen W. und einigen Tropfen HBr-Lsg. auf 40° , so löst sich das grüne Salz allmählich tiefviolett. Durch Zusatz von A. scheiden sich braunviolette Prismen des Bromoquotetramminkobaltbromids ab. Ihre Lsg. wird in der Kälte langsam, in der Hitze schnell rosenrot. Durch mehrfaches Digerieren des trockenen Salzes mit HCl von 21° Bé. erhält man kleine, violette Prismen des Chlorids, das mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert. Ähnlich erhält man das anhydrisch kristallisierende Nitrat. Löst man Dibromotetramminkobaltsulfat in w. W., so wird die Lsg. violett und setzt beim Zusatz von A. und Ä. das hellrötlichviolette, anhydrische Sulfat ab, das sich in Lsg. nicht so schnell wie die bisher erwähnten Salze rötet. Durch Zusatz von H_2SO_4 und A.

zur k. wss. Lsg. von Bromotetramminaquobromid erhält man bläulichviolette Kristalle von der gleichen Zus. und den gleichen Eigenschaften. Durch Verreiben mit 33%iger H_2SO_4 erhält man ein Bromosulfat von der Zus. $[H_2OBrCo(NH_3)_4]SO_4$, Br_2 . Reines Bromoquobromid gibt beim Digerieren mit konz. Rhodan ammonium-Lsg. rotes Rhodanat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2009—13. 17/6. [Apr.], Univ. Lab. Zürich.) W. A. ROTH-Berlin.

M. G. Levi, *Passivität des Nickels*. (Gaz. chim. ital. 35. I. 391—405 — C. 1904. I. 1396.) W. A. ROTH-Berlin.

Oechsner de Coninck u. Chauvenet, *Über ein Magnesium- und Uranyldoppelsulfat*. Aus einer äquimolekularen Mischung der Komponenten kristallisiert das Salz: $MgSO_4 + (UO_2)SO_4 + 5H_2O$. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 182. [1/4.]* Montpellier. Inst. de chimie gen. de l'Univ.) LEIMBACH.

T. Godlewski, *Aktinium*. RUTHERFORD und SODDY haben gefunden, daß die aktive Substanz, ThX genannt, vom Th sich trennen läßt und dann ihre Aktivität nach einem bestimmten Gesetze verliert, während der unaktive Rückstand nach demselben Gesetz die Aktivität von neuem gewinnt. Diese Eigentümlichkeit war auch für andere derartige Stoffe beobachtet worden, so daß Vf. sich berechtigt glaubte, sie auch beim Aktinium zu suchen. Es gelang ihm in der Tat unter Anwendung der von RUTHERFORD und SODDY gegebenen Methoden genau das gleiche Verhalten zu beobachten. Er löste 0,15 g Aktinium in 250 ccm 8%ig. HCl, verdampfte auf 100 und setzte NH_3 hinzu. Der entstandene rotbraune Nd. wurde getrocknet und dessen Aktivität gemessen. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen sehr wenig von einem dunkelbraunen Rückstand, der beim Glühen weiß wurde und außerordentlich aktiv war, aber mit der Zeit seine Aktivität nach einem Exponentialgesetz verlor. Vf. nennt ihn in Analogie Aktinium X(AcX). Nach einer Versuchsreihe fiel z. B. die Aktivität des letzteren in 67 Tagen von 100 auf 3,69, und stieg die des gefällten Ac von 5,25 auf 100 in gleicher Zeit. Vgl. Tabelle und Kurventafel des Originals. Die Kurve für das Wiederauftreten der Aktivität zeigt nicht den anfänglichen Abfall, wie er beim Th gefunden wurde. Der aktive Nd. des Ac ist l. in NH_3 und in der Hitze flüchtig, Eigenschaften, welche dem Th fehlen. Während beim Th nach Entfernung von ThX etwa 25% des Maximalwertes der Aktivität zurückbleiben, beträgt diejenige des Ac nur 5%, konnte aber nicht ganz beseitigt werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß im Moment der Trennung von AcX Ac auch völlig die Aktivität verloren hat. AcX gibt α -, β -, γ -Strahlen, und es scheint, daß β - und γ -Strahlen auch vom AcX selbst emittiert werden.

Um die Quelle der Aktiniumemanation festzustellen, maß Vf. die Änderung der Emanation mit der Zeit bei AcX und Ac, befreit von letzterem, und fand, daß Aktinium unmittelbar nach Befreiung von AcX praktisch keine Emanation gibt, und daß die Art des Anwachsens der Aussendung der Emanation nach Entfernung von AcX dieselbe ist wie die des Anwachsens seiner Aktivität, und entsprechend ist die der Abnahme. Zwischen Zahl und Natur der Veränderungen für Ac und Th besteht sehr große Ähnlichkeit. Aber die Zeiten, Radioaktivität, chemische und physikalische Eigenschaften zwingen doch zu der Annahme, daß Ac ein vom Th verschiedenes Element ist. Die β -Strahlen des Ac sind vollständig homogen. Ihre Absorptionskonstante ist ca. 2,5mal so groß wie diejenige des Ur. Die γ -Strahlen sind ebenfalls homogen, und ihre durchdringende Kraft ist ca. $\frac{1}{4}$ derjenigen des Ra. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 265—76. April [3/4.], MC GILL Univ.) MEUSSER.

Franz Fischer, *Chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und chemischer Lösungsdruck der Metalle*. An einer Cu-Elektrode, die sich in einer sauren, O₂-haltigen CuSO₄-Lsg. befindet, spielen sich die beiden Rkk. ab, daß sich Cu löst und Kuprisalz sich mit dem Cu zu Kuprosalz umsetzt. An der Cu-Elektrode stellt sich rasch ein Gleichgewicht her, in der Lsg. durch Diffusion und Konvektion langsamer. Ist Gleichgewicht eingetreten, so wird sich auch an einer zweiten, z. B. an einer in der Lsg. befindlichen Pt-Elektrode in gleichen Zeiten gleichviel Cu niederschlagen und auflösen. Die Erreichung des Gleichgewichts wird durch Schütteln befördert. Vf. beschickt ein kleines mit Gasableitungsrohr und zwei eingeschmolzenen Pt-Drähten versehenes Gefäß mit CuSO₄-Lsg.; die eine Elektrode wird verkupfert, die Luft durch CO₂ verdrängt, das Rohr abgeschmolzen und geschüttelt. Die Potentialdifferenz zwischen Pt und Cu geht in einigen Stunden auf Null zurück, ohne daß sich auf der zweiten Pt-Elektrode Cu abscheidet. Das Cu-Potential läßt sich also chemisch auf das Pt übertragen; die Übertragung ist vollendet, wenn die Lsg. am Pt denselben Cu₂SO₄-Gehalt hat, den sie am Cu sofort hatte. Polarisieren bringt wieder eine Potentialdifferenz zu Wege, die beim Schütteln schnell wieder verschwindet. Dasselbe gilt für Hg.

Vf. führt genauere Verss. mit einem DOLEZALEKschen Quadrantelektrometer aus u. erhält dann auch beim Ag einen Potentialabfall, der sehr langsam ist, weil sich nur minimale Mengen Argentosalz bilden. Beim Zn sinkt das Pt nur bis auf die Stufe des H₂.

Die Einstellung ist bei CuCl₂ langsamer als beim CuSO₄, weil sich swl. Cu₂Cl₂ auf dem Cu abscheidet. Vf. weist nach, daß sich die Änderung des Potentials allein am Pt vollzieht (Vergleich der einzelnen Elektroden mit einer Hg-Elektrode). Auch ohne CO₂-Atmosphäre und ohne Schütteln läßt sich ein Ausgleich erzielen. Sind die Elektroden bei 17° im Gleichgewicht, so ist das Pt bei 50° um 41 Millivolt edler als das Cu, weil die Konzentration des Cu₂SO₄ am Cu steigt, am Pt nicht. Beim Abkühlen erfolgt schnelle Einstellung auf die alte Differenz Null.

Die Potentiale zwischen dem ursprünglichen und dem Cu-Potential kommen entweder dadurch zu Stande, daß sich vom reinen Pt zum reinen Cu eine fortlaufende Reihe von Legierungen bildet oder, wenn man das Pt als Kupri-Kuprosalzelektrode ansieht, durch stetige Änderung der Kuprosalzkonzentration. Tatsächlich erfolgt, wie eigene Verss. zeigen, die kontinuierliche Übertragung des Potentials durch ein dauernd wechselndes Verhältnis von Kupro- zu Kuprisalz am Pt. Zu jedem Verdünnungsgrade einer Kuprosulfat-Kuprisulfatlsg. gehört ein bestimmtes Potential, das sich rasch und sicher einstellt, und zum Konzentrationsmaximum Cu₂SO₄ das Cu-Potential. Die Versuchsanordnung wird genau beschrieben. Je geringer die Konzentration der Lsg. an Cu-Ionen ist, umso mehr nähert sich die Potentialdifferenz Cu/Pt dem Wert 191 Millivolt.

Vf. erklärt seine Verss. damit, daß er hier die nichtelektrische, sondern die rein chemische Lösungstension der Metalle beobachtet hat, bei der sich das Metall ohne Entnahme positiver Ladungen löst, und der der osmotische Druck der gel., elektrisch neutralen Cu-Moleküle entgegenwirkt. Zu jeder Cu₂SO₄-Konzentration gehört ein bestimmter Ausscheidungsdruck; zu der diesem Druck entgegenarbeitenden chemischen Lgs.-Tension gehört andererseits wieder eine Legierung von ganz bestimmter Konzentration. Es wird die gleiche Arbeit gewonnen, d. h. dieselbe Spannungsdifferenz erhalten, wenn metallisches Cu in den Elektrolyten übergeht, oder wenn sich Cu₂SO₄ zu CuSO₄ oxydiert; man braucht also keine Cu-Abscheidung auf dem Pt anzunehmen. Da die Vorbedingung zu einer kristallinen Abscheidung ein Gelöstsein ist, so erklärt die Annahme einer an neutralen Molekeln gesättigten Lsg. die kristallinische Metallabscheidung bei der Elektrolyse. Theoretisch kann die gel. Menge erheblich sein, da nicht, wie bei der elektrolytischen Lösungstension

bei den kleinsten gel. Mengen schon außerordentlich hohe Gegenkräfte auftreten. (Z. f. physik. Ch. 52. 55—88. 9/5. 1905. [Nov. 1904.] I. chem. Inst. Univ. Berlin.)

W. A. ROTH-Berlin.

Fritz Spitzer, *Über das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen*. II. (cf. S. 106). Es wird zunächst eine historische Übersicht über die bisherigen elektroanalytischen Methoden zur Cu- u. Zn-Best. gegeben. Bei seinen eigenen Verss. bediente sich Vf. mit Vorteil einer Drahtnetzkatode nach CL. WINKLER. In cyankalischer Lsg. wird Pt anodisch aufgelöst und kathodisch abgeschieden. Die Cu- und Zn-Best. ist daher nur unter Berücksichtigung dieses Umstandes genau. Ein Gehalt an freiem KCN ist hinderlich; die Abscheidung wird erst dann quantitativ, wenn das Cyan durch anodische Oxydation beseitigt wird. Daher dauert die vollständige Abscheidung der beiden Metalle eine lange Zeit. Die anodische Oxydation des KCN erfolgt am schnellsten in schwach alkalischer Lsg., für die Cu-Best. ist jedoch ein Zusatz von Alkali zu vermeiden, da er zur Entstehung von Kupferoxyd an der Anode führt. Die Elektroanalyse von Zn geht auch ohne Zusatz von KCN quantitativ auszuführen, sowohl in schwach saurer wie schwach alkalischer Lsg. (Z. f. Elektrochemie 11. 391—407. 23/6. [April.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

Heinr. Frhr. Rausch von Traubenberg, *Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen*. Über den Temperaturkoeffizienten des HALL-Effektes liegen sehr widersprechende Angaben vor. Vf. arbeitet in dem Temperaturintervall Zimmer-temperatur—Schmelztemperatur. Auf die recht komplizierte Anordnung der Verss. kann nicht eingegangen werden; es sei nur bemerkt, daß der HALL-Effekt mittels Wechselstrom erzeugt wird. Alle drei untersuchten Platten zeigen im ganzen untersuchten Intervall einen negativen Temperaturkoeffizienten des Drehungsvermögens. In der Nähe des F. sinkt das Drehungsvermögen rapide mit der Temperatur. Wenn das Drehungsvermögen von der Metallstruktur beeinflusst wird, müßte man theoretisch einen ganz scharfen Knick erwarten. (Ann. der Physik [4] 17. 78—103. 9/6. [23/6.] Würzburg.) W. A. ROTH-Berlin.

Walter Craven Ball, *Komplexe Wismutnitrite*. (J. Chem. Soc. London 87. 761—65. Mai. GUYS Hospital. Chem. Lab. — C. 1905. I. 1696.) POSNER.

Joh. Schilling, *Das Vorkommen von Tantal und Niob*. Vielfach ist die Meinung verbreitet, daß die technische Verwendung des Tantalmetalles durch ein zu geringes V. desselben in der Natur begrenzt sei. In Wirklichkeit ist aber das Tantal recht verbreitet. Vf. gibt eine Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Mineralanalysen mit einem Tantalvorkommen in geographischer Anordnung. Niob kommt stets mit Tantal zusammen vor. (Z. f. angew. Ch. 18. 883 bis 901. 2/6. [28/3.] Berlin.) Woy.

J. E. Purvis, *Einfluß eines sehr starken elektromagnetischen Feldes auf die Funkenspektren von Gold, Antimon, Wismut, Blei und Zinn*. Die Beschreibung des App. wie die tabellarische Zusammenstellung der veränderten Wellenlängen muß im Original nachgelesen werden. Einige Linien werden in drei Linien gespalten, andere ohne Spaltung erweitert. Die Anzahl der Umkehrungen wird vermehrt. (Proc. Camb. Phil. Soc. 13. 82—91. 24/5. [27/2.*]. St. Johns College, Cambridge.) SACKUR.

O. Sackur, *Zur Kenntnis der Kupfer-Zink-Legierungen*. Der Lösungsdruck der Cu-Zn-Legierungen wurde durch Ausfällungsversuche bestimmt. Hierzu wurden solche Lsgg. benutzt, in denen die Konzentration der Cu-Ionen sehr gering und

daher die Potentialdifferenz zwischen Cu und Zn möglichst klein ist, d. h. Lsgg. sehr schwerlöslicher oder sehr stark komplexer Cu-Salze. Bleibt die Ausfällung des Cu durch die Legierung bei irgend einer Zus. aus, so hat der Lösungsdruck der Legierung an dieser Stelle eine sprunghafte Änderung erlitten, deren Gröfse sich aus den Ionenkonzentrationen des Cu und Zn in der Lsg. angenähert berechnen läfst. Es wurden zwei solcher Sprünge beobachtet, nämlich bei einem Gehalt von etwa 43 und 61% Cu. Die Legierungen von 0—43% Cu fällen das Cu aus allen seinen Lsgg. aus, die Legierungen von 43—61% dagegen nicht mehr aus dem Rhodanür und dem Cyanidkomplex, die Legierungen von 61—100% Cu auch nicht mehr aus dem Jodür und dem NH_3 -Komplex, aber noch aus dem Bromür und Chlorür. Auch die Geschwindigkeiten, mit welchen das Cu aus solchen Lsgg., bei denen eine Ausfällung eintritt, gefällt wird, erleiden bei dem Gehalt von 43 und 61% sehr starke Abnahme. Hierdurch ist bewiesen, dafs Cu und Zn zwei chemische Verb. miteinander bilden, deren Lösungsdrucke zu 0,6 und 0,8 Volt unter dem des reinen Zn berechnet werden. Auch die Angreifbarkeit von Cu-Zn-Legierungen, die gemeinsam mit P. Mauz nach der vom Vf. an den Pb-Sn-Legierungen ausgearbeiteten Methode (Arbb. Kais. Ges.-A. 22. 205; C. 1904. II. 1106) untersucht wurde, zeigt in verd. SS. (H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) deutliche Sprünge bei den Zus. von 43 und 61%. Bei einem Gehalt von weniger als 40% Cu geben die Legierungen Zn unter H-Entw. ab, oberhalb 43% Cu lösen sie sich nur infolge von Oxydation durch den gelösten Sauerstoff; bis zu einem Gehalt von 60% Cu ist die aufgelöste Cu-Menge minimal, oberhalb dieser Zus. übersteigt die aufgelöste Cu-Menge die des gel. Zn. Reines Cu löst sich ebenfalls nur durch Oxydation; die Lösungsgeschwindigkeit ist nicht, wie die des Pb, durch die Diffusionsgeschwindigkeit des gel. O_2 , sondern durch die Langsamkeit der Oxydation selbst bestimmt.

Gemeinsam mit A. Siemens wurde die Schmelz- und Erstarrungskurve der Cu-Zn-Legierungen aufgenommen. Die FF. liegen zwischen denen des reinen Cu und Zn; die Kurve durchläuft nie ein Maximum. Daraus folgt, dafs stets die auskristallisierende M. einen gröfseren Cu-Gehalt hat als die zurückbleibende Schmelze. Die Schmelzpunktskurve besitzt drei Knickpunkte. Ausser dem Cu treten daher drei verschiedene Cu-Zn-Verb. oder deren Modifikationen als Bodenkörper auf. Da die chemischen Methoden nur Anhaltspunkte für zwei Verb. gegeben haben, so ist der dritte Knickpunkt durch eine Lücke in der Reihe der Mischkristalle zu erklären. Die Kurve der Endpunkte der Erstarrung zeigt, dafs sämtliche Verb. mit den reinen Metallen und miteinander Mischkristalle bilden, deren Erstarrung nicht reversibel erfolgt.

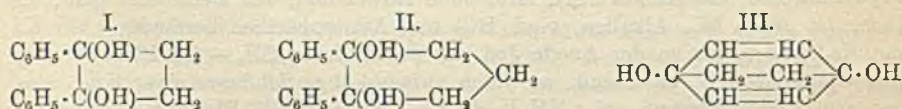
Da die Änderungen des Lösungsdruckes nicht an Zus. liegen, die einer stöchiometrischen Verb. entsprechen, so mufs eine Dissociation der Verb. angenommen werden, gemäfs z. B. der Gleichung $\text{CuZn}_2 \rightleftharpoons \text{CuZn} + \text{Zn}$ und $2\text{CuZn} \rightleftharpoons \text{CuZn}_2 + \text{Cu}$. Das Potential des freien Zn verschwindet erst dann, wenn durch einen Kupferüberschufs infolge von Massenwrkg. die Dissociation der Verb. CuZn_2 zurückgedrängt ist. Dementsprechend erstarrt die Legierung CuZn_2 auch nicht bei konstanter Temperatur, sondern unter Abscheidung einer kupferreicheren Phase CuZn , die als Bodenkörper zu dem zweiten Aste der Schmelzpunktskurve gehört. Dieselbe Betrachtung gilt für die Verb. CuZn . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2186—96. 17/6. [25/5.*]. Lab. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes. Berlin.) SACKUR.

H. Pécheux, *Über eine Eigenschaft der Zinn-, Wismut- und Magnesium-Aluminium-Legierungen.* W. wird, wie Vf. vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1170; C. 1904. II. 93) festgestellt hat, durch eine angefeilte Zinn-Aluminium-Legierung lebhaft zers. Weitere Verss. ergaben folgendes. Ein angefeilter, 2 cm

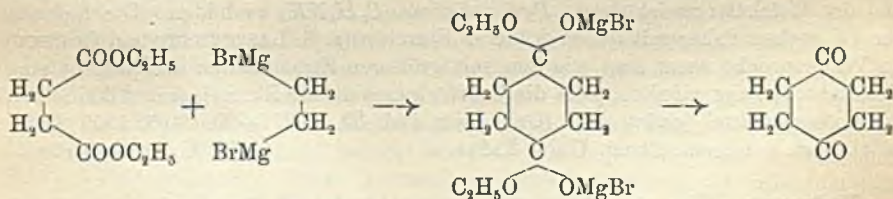
langer Stab der Legierung SnAl_3 lieferte in 20 Minuten 5–6 ccm H, eine gefeilte Wismut-Aluminiumlegierung noch mehr, eine gefeilte Magnesium-Aluminiumlegierung wiederum mehr. In einer Kupfersulfatlsg., D. 1,1, wird das W. durch die angefeilten Legierungen in noch weit lebhafterem Mafse zers.; gleichzeitig tritt eine Zers. des CuSO_4 durch das das Al begleitende Metall ein. Die Zink- und Blei-Aluminiumlegierungen, welche reines W. nicht zers., rufen in einer CuSO_4 -Lsg. gleichfalls eine Zers. des W. hervor. In einer ZnSO_4 -Lsg., D. 1,4, wird das W. durch die genannten Legierungen nur langsam zers. — Die Aktivität dieser Zerss. entspricht dem exothermischen Charakter der verwendeten Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1535–36. [5/6.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

C. A. Bischoff, *Die Grignardsche Reaktion bei Dihalogeniden*. Die von GRIGNARD und TISSIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 836; C. 1901. I. 999), sowie von AHRENS u. STAPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1296; C. 1905. I. 1366) beobachtete Einw. von *Magnesium auf Äthylenbromid* in äther. Lsg. kann durch scheinbar indifferente Körper verzögert, bezw. ganz verhindert werden. Vf. hat diesen Einfluss in der Art festgestellt, dass er die Zeitpunkte notierte, nach welchen Trübung, Temperatursteigerung und schliesslich Aufsieden der Lsg. eintrat. Bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ Mol blieb Anisol wirkungslos; verzögernd wirkten Phenetol und Essigester; durch Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Oxal-, Malon-, Bernstein säureester und Benzil wurde der Eintritt der Rk. selbst nach dem Erwärmen und Zufügen einer Spur Jod ganz verhindert. Wurden die Zusätze nicht im Molenverhältnis, sondern in geringer Menge (je 3 Tropfen) angewandt, so trat in allen Fällen nur eine katalytische Verzögerung der Rk. ein. — Verss., aus Äthylen- oder Trimethylenmagnesiumbromid und *Benzil*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die Cyklobutan-, bezw. Cyklopentanglykole I. und II. darzustellen, verliefen nicht in gewünschter



Richtung: das Diketon wurde lediglich zu *Benzoin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, reduziert, bezw. zu einer *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, in welcher *1,1-Diphenyl-1,1-dibenzoyläthylen-glykol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{OH})\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vorliegen dürfte. Nadeln aus A.; F. 85°; l. in h. Lg. — Aus *Chinon* u. $\text{C}_2\text{H}_4\text{MgBr}_2$ wurden an Stelle der gesuchten Verb. III. nur graugrüne bis schwarze, sich an der Luft oxydierende MM. erhalten. — Mit *Bernsteinsäureester* sollte nach dem Schema:



p-Diketo-hexamethylen entstehen, der Ester blieb aber unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2078–83. 17/6. [15/5.] Riga. Lab. d. Polytechnikums.) STELZNER.

Douglas Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs bei niedrigen Temperaturen. Additionsverbindungen von Halogenen mit sauerstoffhaltigen orga-*

nischen Verbindungen. (J. Chem. Soc. London 87. 784—94. Mai. Montreal. MC GILL Univ. MACDONALD Chem. Building. — C. 1905. I. 1459.) POSNER.

Louis Henry, *Über Aminoäthyläther* $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 176—83. Febr. — C. 1905. I. 344.) LEIMBACH.

Édouard Vitoria, *Über 1,1,1-Trichlorisopropylalkohol*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 265—96. Febr. — C. 1905. I. 344.) LEIMBACH.

Leon Stappers, *Über einige chlorierte Derivate der Propyl- und Isopropylmethylale*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 256—64. Febr. — C. 1905. I. 921.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die sekundären normalen Alkohole mit C_9* . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 191—93. Febr. — C. 1905. I. 1081.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die Schmelzbarkeit in der Reihe der diprimären normalen Glykole*, $(HO)CH_2 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2(OH)$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 184—90. Febr. — 1905. I. 922.) LEIMBACH.

M. G. Levi und M. Voghera, *Elektrolysen in Aceton und Pyridin*. Über Elektrolysen in nichtwss. Lsgg. liegt relativ wenig Material vor. Die bisher vorliegenden Verss., die z. T. zur Darst. von Alkalimetallen aus organischen Lsgg. geführt haben, werden besprochen. — Die Vff. arbeiten mit einem Diaphragma (PUCKALL-Zelle); die Lösungsmittel müssen vor Wasseranziehung geschützt werden. In Acetonlsgg. untersuchen die Vff. hauptsächlich $KSCN$, daneben KJ und NaJ . An der Kathode bildet sich $CH_3 - COK = CH_2$, das in W. unter B. von Aceton $+ K^+ + OH^-$ zerfällt, wie aus kryoskopischen Messungen hervorgeht. An der Anode bildet sich bei der Elektrolyse von $KSCN$ ein gelbes, flockiges, unangenehm riechendes Prod. mit ca. 48% S („Canarin“? $C_8H_8N_8S_7O$). Die Substanz, jedenfalls ein Oxydationsprod. des Anions SCN , färbt ohne Anwendung von Beize echt gelb; die Farbe ist gegen W., Alkalien, verd. HCl und Atmosphärien beständig. Mit KJ und NaJ bildet sich an der Anode Jod, an der Kathode $CH_3 - COK(Na) = CH_2$. Sind Spuren von W. anwesend, so treten anfangs ölige Schlieren einer konz. wss. Lsg. von Alkalihydroxyd auf. NH_4J bildet — wohl durch Rk. mit den Spuren W. — NH_3 und H_2 an der Kathode.

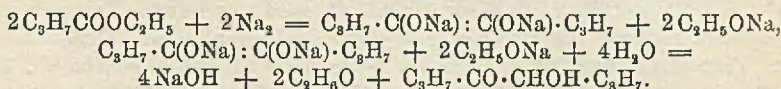
$KSCN$ wird in Pyridinlsg. zwischen einer Ni-Kathode und einer C-Anode elektrolysiert. An der Kathode setzt sich eine grünlichbraune Substanz ab, die sich in W. ohne Gasentw. löst. Beim Trocknen zersetzt sich die Substanz, häufig unter Explosionserscheinung. Die Ausbeute an KOH ist, verglichen mit der Cu-Menge in einem Cu-Voltmeter, die theoretische. Es scheint sich, nach der Analyse und der Molekulargewichtsbest., *Pyridinkalium*, C_5H_4NK , zu bilden. Die Befunde der Vff. stehen daher mit denen früherer Forscher (z. B. LASZCZYNSKI und GORSKY) im Widerspruch; wenn man wie jene mit größeren Stromdichten arbeitet, ist eine Metallabscheidung möglich, falls die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Alkalimetall und Lösungsmittel gering ist. (Gaz. chim. ital. 35. I. 277—90. 30/5. 1905 [Aug. 1904]. Inst. f. allgem. Chem. Univ. Padua.) W. A. ROTH-Berlin.

Pastureau, *Über eine Bildungsweise von Acetol und Brenztraubensäure durch direkte Oxydation des Acetons*. 100 Tle. Aceton liefern bei der Oxydation mittels 2% ig. H_2O_2 21 Tle. Acetonsuperoxyd, $(C_3H_5O_2)_2$, 33 Tle. Acetol u. 75 Tle. Brenztraubensäure. Mischt man unter Köhlen 50 ccm reiner H_2SO_4 mit 100 ccm 2% ig. H_2O_2 u. darauf mit 25 ccm Aceton, so kristallisiert nach 3—5 Minuten das Acetonsuperoxyd, $(C_3H_5O_2)_2$, aus. Die Mutterlauge enthält neben überschüssigem Aceton

Brenztraubensäure u. Acetol. Das *Acetonsuperoxyd*, $(C_3H_6O_2)_2$ (BAEYER u. VILLIGER), F. 131,5°, geht bei der Hydrierung in der Kälte mittels Zink- u. Eisenfeile in Ggw. von Natronlauge, sowie beim Erhitzen mit 10% ig. H_2SO_4 im Rohr auf 100° glatt in Aceton über; bei der Bromierung im Rohr bei 100° liefert es ein Gemisch von Tetra- u. Pentabromacetol. — Bei der Einw. von H_2O_2 in saurer Lsg. auf Diäthylketon, Methylpropylketon, Methylphenylketon erhielt Vf. ebenfalls neben Ketonsuperoxyden Ketonalkohole und Ketonsäuren. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1591—93. [13/6.*])

DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. R. Locquin, *Einwirkung von Natrium auf die Ester der einbasischen, einwertigen Säuren der Fettreihe*. Um die Heftigkeit der Rk. zu mildern, trägt man in die Suspension von 2 At. Na in trockenem Ä. oder Bzl. 1 Mol. Ester, im vorliegenden Falle Buttersäure- oder Capronsäureester, nicht auf einmal ein, sondern setzt zunächst $\frac{1}{10}$ Mol. hinzu, wartet bis die Rk. eingetreten ist, stellt den Kolben in Eisw. und trägt dann in Zwischenräumen von einer Stunde je ein weiteres $\frac{1}{10}$ Mol. Ester ein. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Eiswasser heraus und läßt ihn bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis sämtliches Na sich in ein weißes oder gelblichweißes Pulver verwandelt hat. Dies ist beim Buttersäureester nach einem Tage, beim Capronsäureester nach 2—3 Tagen der Fall. Man gießt auf Eis und rektifiziert die äth. Schicht nach Entfernung des Ä. im Vakuum. Der Buttersäureester liefert hierbei in einer Ausbeute von 80% *Butyrolin*, $C_8H_{16}O_2$ (KLINGER u. SCHEMITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1272), nahezu farblose Fl., Kp_{20} . 95°, D_4^0 . 0,9367, der Capronsäureester als Hauptprod. das *Caproin*, $C_{12}H_{24}O_2$, Fl., Kp_{10} . 142°. Die B. dieser beiden Verbb. vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichungen:



Als Nebenprodd. entstehen im ersteren Falle etwas Dibutryl u. eine geringe Menge einer Fl. vom Kp_{12} . 155—157°, D_4^0 . 0,9398, die durch Kondensation von 2 Mol. Butyrolin unter Austritt von 1 Mol. W. entstanden ist, im letzteren Falle Dicapryol, Kp_{10} . 120° (Dioxin, F. 181°) und ein analoges Kondensationsprod., das *Dicaproin*, vom Kp_{10} . 215—220°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1593—95. [13/6.*])

DÜSTERBEHN.

S. Tijnstra Bz., *Über die von W. Marckwald ausgeführte asymmetrische Synthese der optisch-aktiven Valeriansäure*. Von dem Gedanken ausgehend, daß die Zers. zweibasischer SS., deren beide Carboxyle am selben C-Atom haften, ein Dissociationsphänomen sei, und dementsprechend die Abspaltung von CO_2 nicht nur durch Erhöhung der Temperatur, sondern auch durch Verminderung des Druckes möglich sein mußte, stellte Vf. zunächst fest, daß die bei 118° schm. *Methyläthylmalonsäure*, $(CH_3)(C_2H_5)C(COOH)_2$, im Vakuum schon bei 100° ziemlich schnell CO_2 verliert. Er konnte weiter ermitteln, daß das saure Brucinsalz der gleichen S. sich im Vakuum bereits bei 120° unter B. von valeriansaurem Brucin zers. Nach dem Ansäuern u. Übertreiben mit Wasserdampf besaß das Prod. ein $[\alpha]_D$ von $-4,3^\circ$, enthielt also 25,8% *l-Valeriansäure*. — Diese Ausbeute an optisch-aktiver S. ist wahrscheinlich noch steigerungsfähig, da das methyläthylmalonsaure Brucin im Vakuum auch bei nur 100° schon ziemlich schnell CO_2 abgibt. — Hierdurch ist eine nicht unwesentliche Verbesserung des Verf. von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 349. 1368; C. 1904. I. 579. 1252) erreicht, der das Brucinsalz unter gewöhnlichem Druck bei 170° zers. und nur 10% *l-Valeriansäure* erhielt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2165. 17/6. [4/5].)

STELZNER.

Louis Henry, *Über einige Verbindungen, die sich an die normale Capronsäure anschließen*. Die verwendete Capronsäure wurde bei der Dest. roher Gärungs-buttersäure in ziemlicher Menge gewonnen. — A. n. Capronsäurenitril, $CN \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. B. aus 23 g Capronsäureamid und 35 g P_2O_5 bei leichtem Erwärmen. Ausbeute ca. 70%. Farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, ganz wenig ranzigem Geruch u. süßem, anregendem Geschmack. Unl. in W., ll. in A., Ä. usw. D^{20} 0,8093, n_D 1,41154, Mol.-Refr. = 29,77 (theor. 29,72). Kp. 162—163° (Hg im Dampf). Zwischen den n. Nitrilen $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CN$ mit C_4 , C_5 u. C_6 besteht immer von einem zum nächsten dieselbe Kp.-Differenz von 22°: $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CN$, Kp. 118°, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$, Kp. 140°, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CN$, Kp. 162°, zwischen den n. Nitrilen und den entsprechenden Nitrilen der Isosäuren mit C_5 und C_6 eine Kp.-Differenz von 8—9° bzw. 10°: $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp. 130°, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$, Kp. 140°, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CN$, Kp. 154°, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CN$, Kp. 162—163°. — B. primäres n. Nitropentan, $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH_2(NO_2)$. B. mit einer Ausbeute von 18% bei der Darst. von Oxycapronsäure aus 300 g α -Monobromcapronsäure, die man nach Sättigen mit Na_2CO_3 und Lösen in W. mit einem geringen Überschuss von $NaNO_2$ destilliert. Farblose, bewegliche Fl. von ranzigem Geruch u. süßem Geschmack. Beständig. D^{20} 0,9475, $n = 1,4218$, Mol.-Refr. = 31,37 (theor. 31,79), DD. 3,84, Kp_{760} 172 bis 173°, Kp_{64} 88—90°. Es besteht also auch hier dieselbe Kp.-Differenz von 8—9° zwischen der normalen u. der Isoverb. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2(NO_2)$, Kp. 164°, wie sie sich bei den Nitrilen u. auch bei den Nitrosoäthern $(CH_2)_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$, Kp. 95—96°, u. $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$, Kp. 104°, findet. — C. primäre n. Hexyl-derivate. Als Ausgangsmaterial wird der primäre n. Hexylalkohol, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus Capronsäureäthylester mittels Na bei Ggw. von ganz wasserfreiem $C_2H_5 \cdot OH$ in einer Ausbeute von 70% hergestellt, Kp. 155—156°. — a) primäres n. Hexylchlorid, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2Cl$. B. Der Alkohol C_6 wird mit seinem Volumen starker HCl gemischt, zweimal mit HCl-Gas gesättigt u. im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt. Fast theor. Ausbeute. Farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, ätherischem Geruch u. anregendem Geschmack. Unl. in W., D^{20} 0,8720, $n = 1,42441$, Mol.-Refr. 35,26, Kp_{760} 134—135° (Hg im Dampf). DD. 4,20. — b) primäres n. Hexylmerkaptan, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2(SH)$. B. Hexyljodid, $C_6H_{13} \cdot J$, durch Erwärmen von Hexylchlorid mit NaJ in $CH_3 \cdot OH$ am Rückfluskkühler gewonnen, wird mit äquivalenten Mengen KSH am Rückfluskkühler weiter erhitzt, das Prod. dann mit W. behandelt. Farblose Fl. von sehr durchdringendem, Brechreiz ausübendem Geruch. Unl. in W., D^{20} 0,8486, Kp_{760} 149—150°. Was in der Literatur als n. Hexylmerkaptan mit dem Kp. 145—148° angegeben ist, scheint sekundäres Hexylmerkaptan $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$, Kp. 142°, zu sein. — c. primäres n. Hexylnitrit, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2(O \cdot NO)$. B. aus dem Alkohol mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 . Leicht gelbliche, bewegliche Fl., von angenehmem Geruch. Unl. in W., D^{20} 0,8851, $n = 1,40181$, Mol.-Refr. 35,96 (theor. 35,79), Kp_{774} 129—130° (Hg im Dampf). Regeneriert mit CH_3OH den Hexylalkohol unter Entw. von $H_2C(O \cdot NO)$. Unbeständig, oxydiert es sich leicht zur S. — d) primäres Nitrohexan, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2(NO_2)$. B. aus 63 g Hexyljodid und 55 g $AgNO_3$ in Ä. suspendiert neben dem bei 129—130° ad. Hexylnitrit. Das Nitrohexan wie das Nitropentan, eine farblose, bewegliche Fl. von schwachem Geruch u. süßlichem Geschmack. Unl. in W., beständig, D^{20} 0,9488, Kp_{765} 193—194°, Kp_{75} 112°. Kondensiert sich mit aliphatischen Aldehyden, doch weniger leicht als das Nitropentan, so mit H_2CO nur bei Ggw. von KOH. — e) n. Heptyl- oder Önanthylnitril, $H_7C \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$. B. durch zweistündiges Erhitzen von Hexyljodid mit KCN am Rückfluskkühler. Das KCN wurde durch Ausfällen einer wss. Lsg. mit A. als feines Pulver erhalten u. so verwendet. Wie das Capronsäurenitril eine farblose, bewegliche Fl. von sehr starkem, angenehmem Geruch, aber sehr unangenehmem Geschmack. Unl. in W., D^{20} 0,8153, Kp_{765} 183—184°

$n = 1,4195$, Mol.-Refr. = 34,36. In einer Literaturzusammenstellung über das Heptylnitril macht Vf. auf eine wenig beachtete Arbeit von H.-A. WAHLFORSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. Ref. 404) aufmerksam, der durch Oxydation von Ricinusöl mit HNO_3 die normalen Nitrile mit C_6 , Kp. 162—168°, C_7 , Kp. 180—185° und C_8 , Kp. 200—210° erhalten hat. Zum Schlufs vergleicht Vf. die Kpp. der n. Nitrile C_1 — C_7 u. der n. Alkohole C_1 — C_7 , wobei es auffällt, dafs der Unterschied bei den Verb. $\text{C}_1 = +40^\circ$ aufsergewöhnlich hoch ist gegenüber den andern C_2 — C_7 wo er bzw. -4° , -1° , -2° , -4° , -6° , -8° beträgt. (Bull. Acad. roy. Belgique 1905. 158—77. [1/4.*])

LEIMBACH.

Louis Henry, *Über einige Derivate des Glykolsäurenitrils, $\text{NC}-\text{CH}_2(\text{OH})$* . (Revue chim. Pays-Bas 24. 165—75. Febr. — C. 1904. II. 1377.)

LEIMBACH.

E. E. Blaise u. A. Luttringer, *Über die α -Alkylhydrakrylsäuren*. Die Darst. der im folgenden beschriebenen SS. erfolgte nach den Angaben von BLAISE durch Einw. der acyclischen α -Bromester auf Trioxymethylen in Ggw. von Zn und Zers. des Reaktionsprod. durch W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 551; C. 1902. I. 856). α -Äthylhydrakrylsäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, durch Verseifen des rohen Äthylesters mittels Natronlauge und Reinigen des Rohprod. über das kristallinische Zinkcalciumdoppelsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Zn} + (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca}$. Sirupöse Fl., ll. in W., erstarrt nicht in fl. Luft, sd. selbst im Vakuum der Hg-Luftpumpe nicht unzers. Als Nebenprod. bei der Verseifung des Äthylesters erhielten Vf. Dipropylketon, d. i. das Verseifungsprod. des Butyrylbuttersäureäthylesters, welcher seinerseits durch Kondensation von 2 Mol. der Organozinkverb. und Zers. des Kondensationsprod. durch W. entstanden ist. Einfache Salze der α -Äthylhydrakrylsäure liefsen sich nicht darstellen. — Bei der Darst. des α -Äthylhydrakrylsäureäthylesters durch Kondensation von 80 g α -Brombuttersäureester mit 16 g Trioxymethylen in Ggw. von 35 g Zinkfeile und 120 g Bzl. (wegen Einzelheiten vgl. das Original) wurden als Nebenprod. Buttersäureester und eine Fraktion vom Kp_{71} . 155—165° (s. u.) erhalten. Die Ausbeute an rohem α -Äthylhydrakrylsäureester, Kp_{16} . 100°, betrug 46,2%. Der durch Esterifizieren der reinen S. gewonnene reine α -Äthylhydrakrylsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, besitzt den Kp_{13} . 96,5°. Als Nebenprod. hinterblieb bei der Esterifizierung ein nicht unzers. sd. Rückstand von wahrscheinl. folgender Formel: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. — α -Äthylhydrakrylphenylhydrazid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, durch 4 stündiges Erhitzen des Phenylhydrazinsalzes der α -Äthylhydrakrylsäure im Ölbad auf 120—130°, Kristalle aus A., F. 161°, swl. in Ä. u. Bzl. — Acetat des α -Äthylhydrakrylsäureäthylesters, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus dem Ester und Acetylchlorid. Kp_{11} . 95—96°. — Phenylurethan der α -Äthylhydrakrylsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, aus der S. und Phenylisocyanat, Kristalle aus Bzl., F. 121°, zl. in k. W., ll. in Ä., swl. in PAe.

Die bei der Darst. des α -Äthylhydrakrylsäureäthylesters erhaltene Fraktion vom Kp_{21} . 155—165° (s. o.) besteht aus s. α, α' -Diäthyl- β -oxyglutarsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Die durch Verseifen des Esters gewonnene freie S. ging durch Erhitzen mit Acetylchlorid in Diäthyl- β -acetoxyglutarsäureanhydrid über, welch letzteres bei der Einw. von Anilin, das bei 144° schm. Phenylaminoderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ lieferte. Der durch Kondensation von 80 g Brombuttersäureäthylester mit 15,2 g Äthylformiat in Ggw. von 30 g Zn und 80 g Bzl. in einer Ausbeute von 44,6% dargestellte α, α' -Diäthyl- β -oxyglutarsäureäthylester, Kp_{10} . 149°, lieferte nach der Verseifung u. Überführung in das α, α' -Diäthyl- β -acetoxyglutarsäureanhydrid die gleiche Phenylaminverb. vom F. 144°. Durch

Kochen des α, α' -Diäthyl- β -acetoxyglutarsäureanhydrids mit W. entsteht die α, α' -Diäthyl- β -acetoxyglutarsäure, $C_{11}H_{18}O_6$, Kristalle aus verd. A., F. 144° unter Zers., welche ihrerseits durch Behandlung mit 3 Mol. konz. NaOH eine kristallinische S. vom F. 87° liefert, in der wahrscheinlich die α, α' -Diäthyl- β -oxyglutarsäure vorliegt.

α -Propylhydrakrylsäure, $C_8H_{12}O_3 = CH_2OH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, durch Verseifen des durch Kondensation von 80 g u. Bromvaleriansäureester mit 14 g Trioxymethylen in Ggw. von 32 g Zn und 110 g Bzl. in einer Ausbeute von 67% entstehenden α -Propylhydrakrylsäureäthylesters vom $K_{p_{22}}$. 121°; zähe Fl. wl. in W., erstarrt bei -40° noch nicht. $C_8H_{11}O_3K$, große Blättchen aus absol. A., ll. in W. — α -Propylhydrakrylsäureäthylester, $C_8H_{16}O_3$, durch Esterifizierung der reinen S., Fl., $K_{p_{18}}$. 117°. — α -Propylhydrakrylphenylhydrazid, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, Kristalle aus h. A., F. 172°, swl. in Bzl., fast unl. in Ä. — Phenylurethan der α -Propylhydrakrylsäure, $C_{13}H_{17}O_4N$, Kristalle aus verd. A., F. 116°.

α -Isopropylhydrakrylsäure, $C_8H_{12}O_3 = CH_2OH \cdot CH[CH(CH_3)] \cdot COOH$, durch Verseifen des aus Bromisovaleriansäureester und Trioxymethylen in Ggw. von Zn in einer Ausbeute von 41% entstehenden α -Isopropylhydrakrylsäureäthylesters vom $K_{p_{20}}$. 112°; Kristalle aus absol. Ä., F. 64°. $C_8H_{11}O_3K$, Blättchen aus verd. A., zwl. in A. — α -Isopropylhydrakrylsäureäthylester, $C_8H_{16}O_3$, durch Esterifizierung der reinen S., Fl., $K_{p_{18}}$. 110°. — α -Isopropylhydrakrylphenylhydrazid, $C_{12}H_{17}O_2N_2$, Kristalle aus sd. A., F. 192°. — Phenylurethan der α -Isopropylhydrakrylsäure, $C_{13}H_{17}O_4N$, Kristalle aus Ä. + PAc., F. 133°.

α -Butylhydrakrylsäure, $C_7H_{14}O_3$, durch Verseifen des durch Kondensation von 80 g Bromcapronsäureäthylester mit 14,2 g Trioxymethylen in Ggw. von 32 g Zn und 400 g Bzl. in einer Ausbeute von 52% entstehenden α -Butylhydrakrylsäureäthylesters von $K_{p_{10}}$. 118–122°; zähe Fl., erstarrt bei -40° noch nicht. Benzylaminsalz, $C_{14}H_{23}O_2N$, Kristalle aus absolutem Ä., zers. sich bei 80°. $(C_7H_{13}O_3)_2Zn$, weniger l. in h., als in K. W.

α -Heptylhydrakrylsäureäthylester, $CH_2OH \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot COOC_2H_5$, durch Kondensation von 98 g Brompelargonsäureester mit 13 g Trioxymethylen in Ggw. von 30 g Zn und 120 g Bzl., $K_{p_{22}}$. 165–166°. — α -Heptylhydrakrylsäure, $C_{10}H_{20}O_3$, durch Verseifen des Esters mittels alkoh. Kalilauge; Kristalle aus Ä. + PAc., F. 47–48°, fast unl. in W., swl. in PAc., ll. in A. und Ä. $C_{10}H_{19}O_3K$, Blättchen aus absol. A. — Phenylurethan der α -Heptylhydrakrylsäure, $C_{17}H_{25}O_4N$, Kristalle aus verd. A., F. 105°. — α -Brompelargonsäureäthylester, $C_{11}H_{21}O_2Br$, durch Behandeln von Pelargonsäure nacheinander mit PCl_3 und Brom und Eingießen des Reaktionsprod. in absol. A., farblose, sich allmählich gelbfärbende Fl. von anisartigem Geruch, $K_{p_{20}}$. 149–154°; Ausbeute 85%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. 33. 635–52. 5/6. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Alexander T. Cameron, Die Konstitution komplexer Salze. — I. Derivate der Sesquioxide. Einleitung: Durch einen Vers., komplexe, mit den Chromoxalaten übereinstimmende Bernsteinsäurederivate zu erhalten, ist Vf. auf das Literaturstudium der komplexen Salze dieser Art gelenkt worden. Er zeigt zunächst an dem Beispiel der komplexen Sulfate und Oxalate, welche Unsicherheit, verursacht durch veraltete Anschauungen, in der Schreibweise der Formeln für diese Salze besteht, und sucht dann zu beweisen, daß die $K-NH_4$ -Salze dieser Reihe, speziell die Chromoxalate wie die von WERNER (J. Chem. Soc. London 51. 383 und 53. 404) zur Stütze der verdoppelten Formel benutzten, als $K_2NH_4Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$ und $KNH_4Cr_2(C_2O_4)_4 \cdot 10H_2O$ angeführten Salze nur mechanische Gemische und nicht chemisch definierte Verbb. sind. Die Kurve aus dem spezifischen Volumen der verschiedenen Salze und dem NH_4 -% ist eine gerade Linie, was nach der wohlbegründeten Theorie von RETGERS (Z. f. physik. Ch. 3. 497) nur die Annahme

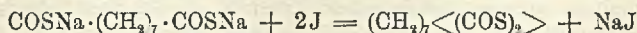
isomorpher Mischungen zulässt. Aber auch ohne diesen Beweis sieht Vf. keinen Grund für die verdoppelten Formeln.

Hauptteil: Für die Konstitution komplexer Salze aus zweibasischen SS. und dreiwertigen Metallen stellt Vf. am Beispiel der Chromoxalate sechs Typen auf: A. 1. $\text{Cr}:(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_3$. — A. 2. $\text{C}_2\text{O}_4:[\text{Cr}:(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_2]$. — B. 1. $\text{HO}\cdot\text{Cr}:(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_3$ bezw. $\text{O}:[\text{Cr}:(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_2]_2$. — B. 2. $\text{HO}_2\text{C}_2\cdot\text{Cr}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$ bezw. $\text{C}_2\text{O}_4:\text{Cr}\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$. — B. 3. $\text{C}_2\text{O}_4:(\text{HO}\cdot\text{Cr}\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_2$. — C. $(\text{HO})_3:\text{Cr}\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$ bezw. $\text{O}:\text{Cr}\cdot\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$, deren Existenz aus der Literatur erwiesen ist, und die alle als Derivate des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aufgefasst sind, in dem die OH-Gruppen durch halbgesättigte Oxalsäurereste ersetzt sind. Die bisher dargestellten Salze der SS. H_2O , H_2S , HCl , HF , HCN , HSCN , HNO_2 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$ mit den Metallen V, Cr, Mn, Fe, Co, Al, Tl, As, Sb, Bi, deren Literatur ausführlich angegeben ist, werden in eine übersichtliche Tabelle eingeordnet, und dabei die sonst als einwertig geltenden SS., wie die HCl oder HF, insofern wie zweibasisch aufgefasst, als man sich zwei Halogene durch eine oder zwei Bindungen aneinandergekettet denken kann, so dafs z. B. $\text{FeCl}_3\cdot 3\text{KCl}$ als $\text{Fe}:(\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot\text{K})_3$ zu schreiben ist. Doppelhaloide des Typus A. 2 können mit der halben Formel geschrieben werden, z. B. $\text{F}\cdot\text{Cr}:(\text{F}_2\text{K})_3$. Das Metallradikal, das an die Stelle des K in den Typen tritt, kann ein-, zwei- und dreiwertig sein, so dafs Cr Salze von der Form $\text{Cr}:(\text{SO}_4)_3:\text{Cr}$ liefert und das Sesquioxid als $\text{Cr}:(\text{O})_3:\text{Cr}$ und nicht $\text{O}:\text{Cr}\cdot\text{O}\cdot\text{Cr}:\text{O}$ zu schreiben ist.

Weitere Anwendungen des Typensystems lassen sich auch auf die vierwertigen Elemente Sn, Th, Ti und U machen, für deren Salze mit HCl, HF, H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Vf. eine ähnliche Tabelle wie für die dreiwertigen Metalle aufstellt. — *Mit dem Typensystem nicht in Einklang zu bringen* sind Salze wie die Al-Oxalate, die von ROSENHEIM und COHN (Z. f. anorg. Ch. 11. 184; C. 96. I. 838) dargestellt wurden und die Konstitution $\text{HO}\cdot\text{Al}_2(\text{OOC}\cdot\text{COOM})_3$ haben, auch die Antimonyoxalate von ROSENHEIM und BIERBRAUER (Z. f. anorg. Ch. 20. 303; C. 99. II. 24), von denen sich nur einige, wie die Verb. $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, Sb_2O_3 , $6\text{C}_2\text{O}_3$, $6\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}:(\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})$ in das Typensystem einfügen lassen, und schliesslich noch die amorphen Sulfochromosulfate von RECOURA (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 934; C. 98. I. 84). (Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh 25. 722—37. 29/5. [20/2.*] Edinburgh. Chem. Lab. Surgeons' Hall. Sep. v. Vf.)

LEIMBACH.

A. Bouchonnet, *Über einige Verbindungen der Azelainsäure. Neutraler Azelainsäurephenylester*, $\text{COOC}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$, durch eintägiges Erhitzen von Azelainsäurechlorid mit Phenol am Rückflusskühler im Ölbad auf höchstens 160° , flockenartige, weisse Nadeln aus A., F. $48-49^\circ$ (MAQUENNEScher Block), wl. in k., weit leichter in sd. A., ll. in Ä., Bzl. und CS_2 , wl. in Lg. — *Thioazelainsäure*, $\text{COSH}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COSH}$, durch eintägiges Erhitzen von 14,7 g Azelainsäurephenylester mit einer alkoh. NaHS-Lsg., gewonnen durch Sättigen einer Lsg. von 2 g Na in 150 ccm absol. A. mit H_2S , am Rückflusskühler im Ölbad auf höchstens 110° u. Zers. des gebildeten Na-Salzes durch HCl; hellgelbe Nadeln aus Ä., F. $72-74^\circ$, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., CS_2 und Lg., wird durch viel W. zers. Das Na-Salz ist ll. in W., unl. in A. und Ä. Bleiacetat fällt aus einer Lsg. des Na-Salzes oder der freien S. einen gelblichweissen, rasch braun und darauf schwarz werdenden Nd. Beim Zers. einer Lsg. des Na-Salzes mittels Jodjodkaliumlsg. gemäß der Gleichung:



entstand ein gelbes, nicht kristallinisch zu erhaltendes Öl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1599—1601. [13/6.*])

DÜSTERBEHN.

Percy Faraday Frankland und Edward Done, *Die Spaltung der inaktiven*

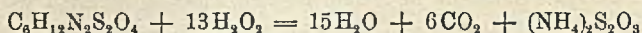
Glycerinsäure durch Gärung und durch Brucin. (J. Chem. London 87. 618—25. Mai. Birmingham. Univ. Chem. Department. — C. 1905. I. 1701.) POSNER.

Carl Neuberg u. Paul Mayer, *Über Cystein.* II. Mitteilung. Bei Fortführung früherer Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3161; C. 1902. II. 1175) sind die Vf. zu der Ansicht gelangt, daß in der Natur zwei isomere Cystine vorkommen; für das im Eiweiss vorkommende *Proteincystein* hat FRIEDMANN die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{SH} - \text{CH} \cdot \text{NH}_2 - \text{COOH}$ sicher gestellt, für das Isomere, das in Steinen vorkommende *Steincystein*, folgern die Vf. wegen seiner Verschiedenheit vom *Proteincystein* die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 - \text{CH} \cdot \text{SH} - \text{COOH}$. Beide, resp. die entsprechenden Disulfide, die Cystine, unterscheiden sich in folgenden Punkten: das reine optisch-aktive *Proteincystin* kristallisiert in sechsseitigen Tafeln, $[\alpha]_D = -224^\circ$; die entsprechende Racemform bildet tyrosinähnliche Nadelbüschel und Kugeln. Die aktive Form hat keinen F., sondern zers. sich von $258-261^\circ$ an; sie gibt eine Phenylhydantoinsäure vom F. 160° , deren Anhydrid bei 119° schmilzt. Die BAMBERGERSche Hydroxamsäurerk. fällt hiermit negativ aus, salpetrige S. liefert unter Ersatz des Amids gegen Hydroxyl wahrscheinlich das Disulfid der β -Thioglycerinsäure $[-\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{COOH}]_2$. Das Benzoat schmilzt bei $182-184^\circ$, das normale Hg-Salz hat die Zus. $(-\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 - \text{CO}_2)_2\text{Hg}$ und ist total beständig. Das zugehörige Cystein bildet mit Sublimat die Verb. $[\text{CH}_2 \cdot \text{SHgCl} - \text{CH} \cdot \text{NH}_2(\text{HCl}) - \text{COOH}]_2\text{HgCl}_2$ und ergibt mit Äthyljodid die Verb. $\text{CH}_2 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ vom F. $228-230^\circ$ und ein entsprechendes Benzylderivat vom F. $226-228^\circ$. — Das optisch-aktive *Steincystin* kristallisiert in Nadeln vom F. $190-192^\circ$; es ist ll. als das Isomere, $[\alpha]_D = -206^\circ$. Die Racemform ist amorph und kann durch *Proteincystin* nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Phenylcyanatverb. schmilzt bei $170-172^\circ$ und wird durch verd. HCl nicht verändert. Das *Steincystin* gibt die Hydroxamsäureprobe von BAMBERGER, es wird durch HNO_2 in komplizierter Weise zersetzt und liefert ein Benzoat vom F. $157-159^\circ$. Die Quecksilberverb. hat keine konstante Zus. und zersetzt sich beim Trocknen vermutlich unter Abgabe von HgS. Das *Steincystein* gibt mit HgCl_2 einen Nd. von der Zus. $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{S} - \text{COO} \cdot \text{HgCl}_2$. Die Äthyl-

verb. hat den F. $164-166^\circ$, die Benzylverb. den F. 213° . — Eine Substanz von der Zus. des *Steincystins* ist inzwischen von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 637; C. 1905. I. 805) synthetisch erhalten; mit ihr stimmt das „*Steincystin*“ im großen und ganzen überein. Einige Abweichungen erklären sich dadurch, daß GABRIEL die racemische oder Mesoform in Händen hatte, während *Steincystin* optisch-aktiv ist. Gleich GABRIEL'S Isocystin enthält das *Steincystin* seinen S viel lockerer als das *Proteincystin*, denn beim Umkristallisieren aus h. NH_3 wird stets Ammoniumsulfid gebildet. — Das *Steincystin* scheint, wenn auch gemischt mit dem Isomeren, ziemlich verbreitet zu sein, es finden sich in der Literatur wiederholt Angaben über nadelförmiges Cystin, das von dem in typischen 6-seitigen Täfelchen kristallisierenden verschieden ist. Auch ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 558; C. 1903. II. 389) ist einem Cystin Stein begegnet, dessen Cystin vom gewöhnlichen *Proteincystin* verschieden war, und dessen β -Naphthalinsulfoderivat 12 bis 16° höher (bei $226-230^\circ$) schmolz als die entsprechende Verb. des typischen Cystins. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß beide Cystinformen im Eiweissmolekül enthalten zu sein scheinen, wie auch K. A. H. VON MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 295; 42. 363; C. 1902. I. 669; 1904. II. 979) annimmt. Auch MÖRNER'S atypisches d-Cystin aus verschiedenen Eiweisskörpern kann nicht der Antipode der des gewöhnlichen l-*Proteincystins* sein, sondern ein Strukturisomeres, denn das d-Cystin kristallisiert in 6seitigen Tafeln, während MÖRNER'S atypische Substanz reine Nadelform zeigt. Auch die bekannte Tatsache, daß die verschiedenen

dem Isomeren, farblose Blättchen, F. 164—166°. — *Benzylsteincystein*, F. 213°, stimmte völlig mit den Angaben SUTERS überein.

SPIEGEL (l. c.) hat festgestellt, daß Cystin bei der Oxydation mit H_2O_2 in ammoniakal. Lsg. unterschweflige S. liefert. Beide Isomeren verhalten sich gleich, wenn sie mit der nach der Gleichung:



berechneten Menge H_2O_2 in ammoniakal. Lsg. bei Zimmertemperatur zusammengebracht wurden. Beide lieferten Ammoniumhyposulfit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 472—97. 6/6. [18/4.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

Carl Neuberg u. Paul Mayer, *Über d-, l- und r-Proteincystin*. I. Über die Zus. der *Cystinsalze* liegen genaue Unters. von J. MAUTHNER vor; aus ihnen geht hervor, daß Cystin drei Typen angehörige Salze bilden kann. 1. Normale Salze, 2. Aminoverbb. und 3. Additionsprodd. am Schwefel. Den beiden letztgenannten Reihen gehört die Mehrzahl der bekannten Cystinsalze an, am wenigsten dargestellt sind die normalen Salze. Zu diesen gelangt man, wenn man zur wss. Lsg. von 1 Mol. Cystin in 2 Mol. NaOH die Lsg. des Schwermetalls fügt; es fällt dann das normale Salz aus, das nach dem Auswaschen rein ist. — *Cystinsilber*, $[-S \cdot CH_2 - CH \cdot NH_2 - COOAg]_2 = C_8H_{10}N_2S_2O_4Ag_2$, weißes Pulver, das im Dunkeln sich nicht färbt. — *Cystinquecksilber*, $C_8H_{10}N_2S_2O_4Hg$, durch Fällung mit Mercuriacetatlg., schwerer, weißer Nd. — *Cystinblei*, $C_8H_{10}N_2S_2O_4Pb$, durch Fällung mit Bleiacetat, weißes Pulver, das beim Erwärmen PbS abspaltet, l. in NaOH. Bleiessig fällt eine bleireichere Verb. — *Cystinkadmium*, $C_8H_{10}N_2S_2O_4Cd$, farblos, l. in NH_3 , u. spaltet beim Erwärmen damit langsam CdS ab. — *Cystinkupfer* fällt durch $CuSO_4$ amorph aus; fällt aus der Lsg. in NH_3 durch Essigsäure aus und kristallisiert dabei in den bekannten blafblauen Nadelbüscheln. — II. Vergleichende Unters. über die *Fällbarkeit des Cystins durch Quecksilbersalze* ergaben, daß die Fällung am vollständigsten durch das Hg-Acetat erfolgt; dieses kann dabei nicht durch ein Gemisch von $HgCl_2 + Na$ -Acetat ersetzt werden, Sulfat oder Chlorid liefern viel schlechtere Resultate. — III. Durch Erhitzen von Proteincystin mit der 15—20-fachen Menge HCl (D. 1,124) auf 165° entsteht die inaktive Form; dabei wird ein Teil des Cystins unter B. brennbarer, widerlich riechender Gase zers. Dem rohen inaktiven Cystin haftet ein Zersetzungsprod. an, am leichtesten wird es aus dem Chlorhydrat durch Fällung mit Hg-Acetat, Zerlegung mit H_2S und Neutralisation mit NH_3 rein erhalten. Es bildet tyrosinähnliche Nadeln; letztere können durch die sechs-eckigen Plättchen der aktiven Form nicht zu andersartiger Kristallisation ange-regt werden. Es zers. sich bei 260° und hat die Zus. $(C_3H_5NSO_2)_2$. Bemerkenswert ist, daß Cystin gegen HCl bei 165° ziemlich beständig ist, während nach MÖRNER das Cystein bereits bei 140—145° total zersetzt wird. Die inaktive Form ist fast dreimal löslicher als die natürliche; bei 19° ist die Löslichkeit für l-Cystin 1 : 8840, für r-Cystin 1 : 3070. Da vom Cystin wie von der Weinsäure vier Formen möglich sind, ist es ungewiß, ob dieses durch künstliche Racemisierung gewonnene inaktive Cystin mit ERLÉNMEYERS jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2720; C. 1903. II. 827) kürzlich beschriebenen synthetischen Prod. identisch ist. — Durch Reduktion mit Sn + HCl, Entfernung des gel. Sn durch H_2S , Konzentration und geraue Ausfällung mit NH_3 resultiert das *inaktive Cystein*, $C_3H_7NSO_2$, das in allen Punkten der aktiven Form gleicht bis auf das Drehungsvermögen. — IV. Kultiviert man den Pilz *Aspergillus niger* auf einer mit Nährsalzen versetzten Lsg. von 4 g i-Cystin in 500 ccm W., so erhält man, wenn man nach 6 Wochen den Vers. abbricht, ein Cystin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{19} = +93,78^\circ$, also *d-Cystin*. Bei kürzerer Dauer des Pilzwachstums resultiert ein schwächer drehendes Cystin. Das

d-Cystin kristallisiert, wie die l-Form, in sechsseitigen Täfelchen; seine B. beweist, daß von i-Cystin wenigstens ein Teil die Racemform ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 498—510. 6/6. [18/4.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden*. XI. Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2982; C. 1903. II. 1111; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2486. 2842. 3062. 3071. 3306. 4575. 4585; C. 1904. II. 424. 643. 1206. 1209. 1305; 1905. I. 223. 350; Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904. 1333; C. 1905. I. 354; Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 605; C. 1905. I. 809) hat Vf. den Aufbau der Polypeptide aus den Aminosäuren und halogenhaltigen Säurechloriden auf weitere Kombinationen ausgedehnt, um möglichst mannigfaltige Gruppierungen der am Aufbau des Eiweißmoleküls beteiligten Verb. zu erhalten. Vf. hat in Gemeinschaft mit Axhausen, Brunner, Warburg, Kœlker, Raske u. Schmidlin eine Reihe von neuen Di- und Tripeptiden, die sich von *Glykokoll*, *Alanin*, *Aminobuttersäure*, *Leucin*, *Asparagin*, *Asparaginsäure* u. *Phenylglykokoll* ableiten, dargestellt. Aufser den bereits früher benutzten Halogenfettsäuren wurden als neue Komponenten die *Phenylbromessigsäure*, deren Chlorid die Einführung des *Phenylglycyls*, $C_6H_5CH(NH_2) \cdot CO$, ermöglichte, verwendet. Da die am Aufbau der Polypeptide beteiligten Komponenten aufser dem Glykokoll alle ein asymmetrisches C-Atom besitzen, ergeben sich, wie Vf. früher schon darlegte, wichtige Schlußfolgerungen der Stereochemie. Bei Polypeptiden mit zwei asymmetrischen C-Atomen aus inaktiven Komponenten ist die B. von zwei stereoisomeren Racemkörpern zu erwarten. Deren Isolierung ist beim *Leucylalanyl-glycin*, *Alanylleucin*, α -*Aminobutyryl- α -aminobuttersäure*, *Phenylglycylalanin* und *Leucylisoserin* gelungen, u. zwar konnte in den letzten 4 Fällen die Trennung schon bei den halogenhaltigen Prodd. durchgeführt werden. Vf. schlägt vorläufig, bis die Konfiguration jedes der Isomeren bekannt ist, zur Bezeichnung der Isomeren die Buchstaben *A* und *B* vor, die dem Namen angehängt werden.

Optisch-aktive Polypeptide sind bisher nur aus den aktiven Aminosäuren bereitet worden, so aus Cystin, Tyrosin, Asparagin und Asparaginsäure. Bei Verwendung racemischer Säurechloride sind die Prodd. Gemische zweier aktiver Formen, die erst durch Kristallisation getrennt werden müssen. Die Lag. dieser Aufgabe ist erst beim Bromisocapronylasparagin durchgeführt. Leichter gelangt man zu optisch-aktiven Polypeptiden durch Anwendung optisch-aktiver Halogenfettsäuren. Ein solches Beispiel ist mit Hilfe des Chlorids der aktiven α -*Brompropionsäure* durchgeführt bei der Darstellung des optisch-aktiven *Alanylglycins*. Allerdings ist letzteres kein Derivat des natürlichen u. biologisch interessanten d-Alanins, sondern der l-Verb. Eine andere vom Vf. ausgearbeitete Methode zur Einführung auch aktiver Aminosäuren beruht auf den vom Vf. aufgefundenen Chloriden der Aminosäuren. — Beim Schmelzen der Dipeptide der α -Aminosäuren gehen sie in Anhydride über, die Vf. bisher auch *Diacipiperazine* genannt hat. Im Anschluß an den Vorschlag von HANTZSCH schlägt Vf. die Bezeichnung „*Diketopiperazine*“ vor. Aus der Strukturformel dieser Verb. ist leicht ersichtlich, daß solche Piperazinderivate mit Seitenketten zwei verschiedenen Peptiden entsprechen. So liefert das Glycylleucin und das Leucylglycin dasselbe *Isobutyldiketopiperazin*. Anders liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren α -*Aminobutyryl- α -aminobuttersäuren*, denn hier findet man zwei Isomere, eine cis- und eine trans-Form. In Wirklichkeit scheint nur eine Form zu entstehen. Vielleicht findet bei der hohen Bildungstemperatur eine Umlagerung statt.

Die Isomerie der Leucylisoserine könnte durch eine Verschiedenheit der Struktur bedingt sein (vgl. CURTIUS, J. f. pr. Chem. [2] 70. 195; C. 1904. II. 1459), entsprechend den Formeln:

Ll. in A., etwas schwerer in k. W., Essigäther und Aceton, sehr schwer in Ä. und PAe. Kristallisiert in weissen, zusammengewachsenen, biegsamen Nadelchen, die bei 117° sintern und bei 122° (korr.) schmelzen. Die wss. Lsg. reagiert sauer und löst CuO mit grünblauer Farbe.

α -Bromisocapronylalanyl-glycin, $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Ein Überschuss von α -Bromisocapronylchlorid begünstigt die Ausbeute. Zu 3 g in 20 ccm n. Na(OH) gel. Peptid wurden 60 ccm n. Na(OH) und 9 g = 2 Mol. α -Bromisocapronylchlorid gebraucht. Das beim Ansäuern mit 12 ccm verd. HCl ausfallende Öl wurde ausgeäthert. Ausbeute 85% der Theorie. Aus der zehnfachen Menge W. umkristallisiert, erschienen feine, farblose Nadeln. F. unscharf, offenbar liegt ein Gemisch zweier Isomeren vor. Zur Trennung wurden 10 g der Verb. fein gepulvert und mit 120 g absol. Ä. geschüttelt, filtriert, und der Rückstand nochmals mit 100 ccm Ä. behandelt. Der ungel. Rückstand wurde aus der fünffachen Menge h. Essigäthers umkristallisiert. Ausbeute 2,6 g. Farblose, feine Nadeln. Bei 150° beginnt die Verb. zu sintern, bei 157° (korr.) ist sie völlig geschmolzen. Dieses reine, hochschm. Bromcapronylalanyl-glycin entspricht dem Leucylalanyl-glycin A. Das in Ä. ll. Bromisocapronylalanyl-glycin konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Es wurde direkt zur Darst. des Tripeptids B verwendet. — *Leucylalanyl-glycin*, $C_4H_9 \cdot CH \cdot (NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. In gewohnter Weise mit wss. NH_3 aus dem Bromkörper dargestellt. Verwendet man das rohe Bromcapronylalanyl-glycin, so erhält man ein Gemisch beider isomeren Tripeptide. U. Mk. erblickt man deutlich zwei Kristallformen: feine, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln und kurze, derbe, meist zu Drusen verwachsene, schräg abgeschnittene Prismen. Zur Reindarst. beider Isomeren geht man am besten von den gereinigten Bromverb. aus. — *Leucylalanyl-glycin A*. Entsteht aus dem bei 154° schm. Bromisocapronylalanyl-glycin. Es schm. bei 259° (korr.) unter Zers. L. in 30 Teilen W., in A. noch schwerer l., in Ä. so gut wie unl. In Mineralsäuren und Alkalien wird es l. aufgenommen. Fast geschmacklos, reagiert in wss. Lsg. schwach sauer auf blaues Lakmuspapier. In alkal. Lsg. bildet es mit wenig Cu-Salz eine violette Färbung. — *Leucylalanyl-glycin B*. Das Ausgangsmaterial bildete das in Ä. ll. amorphe Bromisocapronylalanyl-glycin. Bildet ziemlich dicke, schräg abgeschnittene Prismen, die meist zu Drusen verwachsen sind. F. 233° (korr.). Das Tripeptid B schmeckt kaust, löst sich in ungefähr 10 Teilen kochendem W., im übrigen gleicht es dem Tripeptid A. — Zur weiteren Charakterisierung der beiden Tripeptide A und B wurden deren Benzoylverb. dargestellt, die ebenfalls in Bezug auf F., Löslichkeit, Kristallform und Kristallwassergehalt deutliche Unterschiede zeigen. — *Benzoylleucylalanyl-glycin A*. 1 g Tripeptid A wurde mit 20 ccm W. übergossen, 2,3 g $NaHCO_3$ zugefügt und allmählich unter Schütteln bei Zimmertemperatur 1,7 g (3 Mol.) Benzoylchlorid zugefügt. Nach dem Verschwinden des Benzoylgruches wurde mit HCl angesäuert, der weisse Nd. mit W. gewaschen, getrocknet, und die Benzoesäure mit absol. Ä. ausgelaugt. Ausbeute 65% der Theorie. Die Benzoylverb. kristallisiert aus W. in langen, vierseitigen Tafeln, teils in zusammengewachsenen Blättchen. Bei 110° verliert die Verb. 1 Mol. H_2O . Ll. in A., viel schwerer in W. und Essigäther, sehr schwer in Ä. und PAe. F. 194,5—195,5° (korr.). — *Benzoylleucylalanyl-glycin B*. Darst. wie beim Tripeptid A. Ausbeute 72% der Theorie. Aus W. umkristallisiert, bildet die Verb. feine, lange, meist zu Büscheln verwachsene, farblose Nadeln, die kein Kristallwasser enthalten und bei 209—210° (korr.) schmelzen. Ll. in A., bedeutend schwerer in W. und Essigäther, fast unl. in Ä., Chlf. und PAe. — *Carbäthoxyalanin*, $C_3H_5 \cdot CO_2 \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot COOH$. In der gewöhnlichen Weise dargestellt (Ausbeute 85% der Theorie), bildete die Verb. farblose Blättchen und schmolz bei 84° (korr.). Sie löste sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser PAe.

— *Carbäthoxylalaninäthylester*. Durch Einw. von Chlorkohlensäureäther auf die wss. Lsg. des Alaninesters bei Ggw. von Na_2CO_3 erhalten. Der Ester kristallisiert nach längerem Stehen in der Kälte in zu Warzen vereinigten langen Nadeln, die bei 25° (korr.) schmelzen. Ll. in Ä., schwerer in PAe., swl. in k. W. Durch Schütteln mit einem Mol. n. Na(OH) bei Zimmertemperatur wird der Ester rasch gel., und es entsteht Carbäthoxylalanin in einer Ausbeute von 86% der Theorie. — *Carbäthoxylalaninamid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 2,5 g Carbäthoxylalaninester wurden in 25 ccm bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 im geschlossenen Rohr auf 100° während 24 Stunden erhitzt. Beim Verdampfen der Lsg. blieb das Amid nebst etwas unverändertem Ester als Kristallmasse zurück, die in 10 ccm w. Essigäther gel. wurde. In der Kälte schied sich das Amid in schönen, weissen, zu Büscheln vereinigten, kurzen, derben Nadeln ab. F. $120\text{--}121^\circ$ (korr.). Ll. in W. und A., schwerer in k. Essigäther, swl. in Ä. und PAe. — *Carbäthoxylalanylchlorid*. Aus Carbäthoxylalanin und Thionylchlorid dargestellt. Leicht veränderlich. — *Carbäthoxylalanylglycinester*. Carbäthoxylalanylchlorid wird in trockenem Ä. gel. und unter Kühlung tropfenweise eine Lsg. von 2 Mol. Glycinester in äth. Lsg. zugefügt. Nach einer Stunde wird vom ausgeschiedenen salzsauren Glykokollester abfiltriert, mehrmals mit Ä. nachgewaschen, und das Filtrat stark eingengt und mit PAe. versetzt. Die neue Verb. fällt zunächst als Öl aus, erstarrt aber bald kristallinisch. Sie bildet farblose, lange, biegsame Nadeln. F. $67,5^\circ$ (korr.). Ll. in A. und W., schwerer in k. Ä., sehr schwer in PAe. Leicht verseifbar durch Alkali. — *Carbäthoxylalanylglycinamid*. 3 g Ester wurden mit dem gleichen Volumen fl. NH_3 im Rohre 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Nach dem Verdunsten des NH_3 hinterblieb ein Sirup, der bald kristallisierte. Aus Aceton bildeten sich zu Garben vereinigte, weisse Nadeln. Ausbeute 81% der Theorie. Bei 114° sinterte die Verb. und schmolz bei 119° (korr.). In W. ll., schwerer in k. A. und Aceton, sehr schwer in Ä. und PAe. Mit CuSO_4 und Na(OH) gibt die wss. Lsg. eine blauviolette Färbung. (LIEBIGS Ann. 340. 128—42. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. d Univ.)

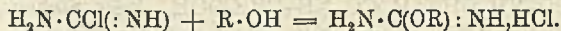
ABDERHALDEN.

Emil Fischer u. Arnold Brunner, *Synthese von Polypeptiden*. XI. 2. *Leucylglycin und Alanylleucylglycin*. α -Bromisocapronylglycin, $(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. 10 g Glykokoll wurden in 133 ccm (1 Mol.) n. Na(OH) gelöst und unter Schütteln abwechselnd 220 ccm n. Na(OH) und 34 g (1,2 Mol.) α -Bromisocapronylchlorid portionenweise zugesetzt. Der Prozeß dauert etwa 45 Minuten. Die Fl. wurde nun mit 45 ccm 5-fach n. HCl versetzt, und das ausfallende Öl in Ä. aufgenommen. Die eingengte äth. Lsg. wurde durch PAe. gefällt. Das ausfallende Öl erstarrte bald. Ausbeute 89—92% der Theorie. Das Bromcapronylglycin ist in PAe. fast unl., in W., Bzl., Toluol, Chlf. swl., in Aceton, A., Essigäther und Ä. ll. Aus h. Chlf. (ca. 20 Volumenteile) oder Toluol (ca. 14 Volumenteile) kann es umkristallisiert werden. Zur völligen Reinigung wird die Verb. aus etwa 15 Tln. h. W. umkristallisiert. F. 135° (korr.). — *Leucylglycin*: Durch Umsetzung des Bromisocapronylglycins mit wss. NH_3 bei 100° im Rohr oder in der Kälte leicht zu erhalten. Ausbeute im letzteren Falle 83% der Theorie. Zur Reinigung wird das Dipeptid aus etwa der 15-fachen Menge h. W. umkristallisiert. F. 243° (korr.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unl. Die wss. Lsg. schmeckt schwach bitter. Sie reagiert schwach sauer. Von Alkalien u. SS. wird die Verb. leicht aufgenommen. Sie kristallisiert in vierseitig schiefen, teils sechsseitigen Tafeln. — *Leucylglycinkupfer*: Durch Kochen einer verd. wss. Lsg. des Dipeptids mit überschüssigem CuO dargestellt. Es entsteht eine dunkelblaue Lsg., die schon aus ziemlich großer Verd. glänzende, tiefblaue Kristalle abscheidet. Das Salz erfordert in der Hitze u. der Kälte etwa 60—70 Teile W. zur

ist der Konzentration des HCl ungefähr proportional und wird durch Wasserzusatz sehr gehemmt. Ob die Verwandlung direkt ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) oder indirekt ($\alpha \rightleftharpoons$ Acetal $\rightleftharpoons \beta$) ist, können die dynamischen Versa. nicht entscheiden. Die Methylgalaktoside wandeln sich bei gleicher HCl-Konzentration sechs- bis siebenmal so schnell um wie die Glucoside. Im Gleichgewichtszustand enthält das Galaktosid mehr von der β -Form als das Glucosid (38% gegen 23% bei 24°). Die beiden Pentacetate der Glucose (F. der α -Form 112°, F. der β -Form 139°) wandeln sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig ZnCl_2 ineinander um. Eine Temperaturerhöhung um 10° verdreifacht die Geschwindigkeit. Die Umwandlung geht auch ohne Essigsäureanhydrid vor sich. Die von TANRET gefundene, bei 86° schmelzende dritte Form ist ein Gemisch der α - und β -Form.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Drehungsänderungen der Zuckerlösungen von einer wechselseitigen Umwandlung der beiden Stereoisomeren nach der TOLLENSschen Formel veranlaßt werden ($\alpha \rightleftharpoons \beta$, nicht $\alpha \rightarrow \gamma$ und $\beta \rightarrow \gamma$, wie TANRET meint, da man von beiden Formen ausgehend zu denselben Umsetzungs-geschwindigkeiten gekommen ist). Da die α -Form schwerer löslich ist als die β -Form, kristallisiert beim Eindampfen alles in der α -Form aus. Ob bei der Umwandlung ein Zwischenkörper auftritt, ist nicht zu entscheiden, aber für wss. Lsgg. wahrscheinlich (B. eines intermediären hydratisierten Aldehyds, dessen Konzentration immer klein bleibt). Der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ wird in vielen Fällen von Wasserverlust begleitet sein. Der Hydratations- oder Dehydratationsvorgang verläuft unmeßbar schnell. Die stereoisomere Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ist das Wesentliche bei der Mutarotation; der Hydratationsvorgang ist sekundär und wird auch nicht bei allen Zuckern auftreten. (Z. f. physik. Ch. 52. 97—108. 9/6. Amsterdam. Chem. Lab. Univ.)
W. A. ROTH-Berlin.

J. Stieglitz u. E. W. Noble, *Über die Isoharnstoffe*. Das Verf. von STIEGLITZ u. MC KEE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1494; 33. 807. 1517; C. 99. II. 111; 1900. I. 848; II. 40) ist zwar für die Gewinnung des Methyl- u. Äthylisoharnstoffs sehr vorteilhaft, bringt aber bei den Homologen die Unbequemlichkeit mit sich, daß der große Überschuss an höher sd. Alkohol nur schwer zu entfernen ist. Die Methode läßt sich dadurch sehr vereinfachen, daß man nur die berechnete Menge HCl in Gestalt von Cyanamidmonochlorhydrat, bezw. da letzteres sehr schwer darstellbar ist, äquimolekulare Mengen von Cyanamid und dessen Dichlorhydrat anwendet; alsdann darf auch die Menge des Alkohols auf wenig mehr als die theoretische vermindert werden. Die Rk. verläuft schnell und glatt nach dem Schema:



O-Äthylisoharnstoffchlorhydrat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$, entstand als je 1 Mol.-Gew. Cyanamid u. -dichlorhydrat mit 4 Mol.-Gew. A. im verschlossenen Gefäß $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60—70° erhitzt wurden, in fast quantitativer Menge. — Für die analoge Darst. des *O*-*n*-Propylisoharnstoffchlorids, $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$, waren sogar nur 2 Mol.-Gew. *n*-Propylalkohol erforderlich; das Prod. schm. bei 64° und zers. sich bei 121°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2243—44. 17/6. [5/6.] Chicago. Kent Chem. Lab.)
STELZNER.

O. C. Billeter, *Über die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride*. IV. *Methylsulfonylisocyanat*, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}:\text{CO}$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3213. 3218; 37. 690; C. 1903. II. 1055. 1056; 1904. I. 1074). Molekulare Mengen $\text{CO}:\text{N}\cdot\text{Ag}$ und *Methylsulfochlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, wirken in der Kälte nicht aufeinander ein, während sie bei 120° stürmisch reagieren unter Entw. von stechend nach Merkaptan riechenden Dämpfen und Hinterlassung eines Rückstandes, der im wesentlichen aus *Methylsulfosäureanhydrid*, $(\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2)_2\text{O}$ (vgl. das folgende Ref.) besteht.

— Es wurden deshalb in 100 g auf 120° erwärmtes Chlorid allmählich 33 g ($\frac{1}{4}$ der Theorie) Ag-Cyanat eingetragen, das Gemisch 1 Stde. auf 130—140° erhalten und dann bei 10 mm Druck fraktioniert. Bei 50—80° ging ein Gemenge von unverändertem Chlorid und Methylsulfonylisocyanat über, dem bei 120—140° Methylsulfoäureanhydrid folgte. Als die Einw. des Ag-Salzes erneuert und die ganze Operation noch 7 Mal wiederholt wurde, destillierten schliesslich bei 73,5—75° wenige ccm einer Fl. über, die in der Vorlage zu rhombischen Prismen erstarrte u. nur noch Spuren Chlorid enthielt. Durch Umkristallisieren aus absolut wasserfreiem Ä. ergaben sich dann 5—6 g reines *Methylsulfonylisocyanat*, $C_2H_3O_3NS$, in spiefsigen Nadeln; F. 31° (die Schmelze erstarrt zu rhombischen Tafeln); $K_{P_{10}}$. 73,5—75°; reagiert äusserst heftig mit W. und A., mit ersterem unter CO_2 -Entw. und B. von *Methylsulfamid*, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen aus wenig W.; F. 88° (cf. DUGUET, Bull. Acad. roy. Belgique 1902. 79; C. 1902. I. 854). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2013 bis 2015. 17/6. [3/5.] Neuchâtel. Chem. Lab. d. Akad.)

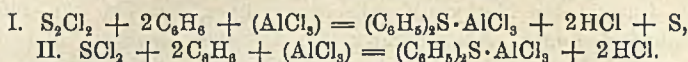
STELZNER.

O. C. Billeter, *Über die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride. V. Entstehung von Anhydriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Sulfochloriden auf cyansaures Silber.* Benzolsulfochlorid u. Ag-Cyanat wirken bei 140° heftig aufeinander ein (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 690; C. 1904. I. 1074); extrahiert man das Prod. mit über P_2O_5 getrocknetem Ä. und destilliert im Vakuum Benzolsulfonylisocyanat, sowie unverändertes Chlorid ab, so hinterbleibt eine braune, blätterigkristallin. erstarrende Fl. Aus dieser M. zieht sd. Ä. (unter Zurücklassung eines gelben, harzigen Pulvers) *Benzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$, aus, welches auch aus Benzolsulfochlorid und benzolsulfosaurem Ag bei 180° erhältlich ist. Wasserhelle, reguläre Kristalle aus Ä., die an der Luft zerfliessen; F. 92°; $K_{P_{10}}$. 240° unter starker Zers.; ll. in Chlf., Bzl., w. Ä.; in k. W. längere Zeit haltbar, wird es von w. W. sofort zu *Benzolsulfosäure* und von A. zu einem Gemisch dieser S. mit ihrem *Äthylester* aufgespalten. — Das von ABRAHALL (J. Chem. Soc. London 26. 606) beschriebene Anhydrid war im wesentlichen die freie S., da er sein Prod. anscheinend aus dem alkoholhaltigen Chlf. des Handels umkristallisiert hat. — Das im voranstehenden Ref. erwähnte *Methylsulfosäureanhydrid*, $(CH_3 \cdot SO_2)_2O$, wurde durch 3stünd. Erhitzen von 8 g Methylsulfochlorid + 17 g Ag-Methylsulfonat auf 160° erhalten. Kleine, sich leicht zu gestreiften Platten vereinigende Prismen aus ganz wasserfreiem Ä.; F. 71°; ll. in Chlf., Bzl., h. Ä.; zerfließt an der Luft, wird von A. und h. W. sofort zu *Methylsulfosäure* und deren *Äthylester* aufgespalten. Die noch 3,4% W. enthaltende S. ist eine sehr dünne, geruchlose Fl., die sich in W. unter Wärmeentw. l.; $K_{P_{10}}$. 167—167,5°; D_{15}^4 . 1,4812. — Ag-Salz, CH_3SO_2Ag . Rhombische, dem $AgNO_3$ ähnliche Tafeln. — *Äthylester*, $C_2H_5O_2S$. Geruchlose, in W. zl. Fl.; $K_{P_{10}}$. 85—86°; wird von h. W. leicht verseift. — *Methylsulfochlorid*, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot Cl$, durch Einw. von PCl_5 auf methylsulfo-saures Na u. Fraktionieren des Prod. im Vakuum dargestellt, ist in k. W. unl., wird aber von h. W. leicht in $CH_3 \cdot SO_3H$ und HCl gespalten; $K_{P_{730}}$. 161—161,5°; D_{15}^{18} . 1,48053; D_{25}^{18} . 1,46973. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2015—20. 17/6. [3/5.] Neuchâtel. Chem. Lab. d. Akad.)

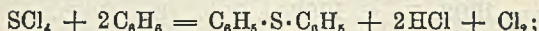
STELZNER.

I. Boeseken, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion. (7. Mitteilung.)* — *Wirkung des Schwefels u. der Schwefelchloride auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Vf. bezieht sich auf seine Ausführungen S. 1248—49 und untersucht jetzt insbesondere den Fall, in dem das $AlCl_3$ die Komponenten nicht beeinflusst, mit dem Kondensationsprod. aber eine additionelle Verb. eingeht. — *Synthese des Triphenylmethanchlorids.* 81 g CCl_4 (1 Mol.) in 350 g Bzl. mit 68 g (1 Mol.) frisch hergestelltem, fein gepulvertem $AlCl_3$ auf 30° erwärmt, liefert in

quantitativer Ausbeute das Additionsprod. $(C_6H_5)_2CCl \cdot AlCl_3$. — II. Die Wirkung des Chlorschwefels auf Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$. Zwischen S_2Cl_2 , bezw. SCl_2 und Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ verlaufen nahezu quantitativ folgende Rkk.:



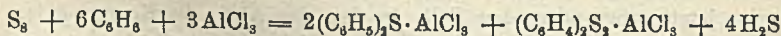
Die Rk. I. beweist auch, daß die Konstitution des S_2Cl_2 nur Cl_3-S-S und nicht $Cl-S-S-Cl$ sein kann, da sich sonst die durch Oxydation mit HNO_3 leicht nachweisbare Verb. $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ hätte bilden müssen. Verläuft aber Rk. II nahezu quantitativ, so scheint es ausgeschlossen, daß das SCl_2 , wie von anderer Seite behauptet wurde, keine einheitliche Verb. ist, sondern stets eine Mischung von S_2Cl_2 , SCl_4 und Cl_2 . Mit SCl_4 z. B. verlief die Rk. nach der Gleichung:



dann mußte aber auch aus dem gebildeten Cl_2 und dem Bzl. Chlorbzl. entstehen. In der Tat wurde aber bei 0° keine Spur $C_6H_5 \cdot Cl$ aufgefunden, so daß also bei dieser Temperatur der Zerfall des S_2Cl_2 nicht angenommen werden kann, der erst bei höherer Temperatur eintritt und bei 60° die B. beträchtlicher Mengen $C_6H_5 \cdot Cl$ zur Folge hat.

Vf. hat dann noch die Einw. von Schwefel selbst auf Bzl. bei Ggw. eines Katalysators untersucht u. ist dabei zu dem schon C. 1905. I. 1249 angedeuteten Resultat gekommen, daß neben H_2S Diphenylschwefel $(C_6H_5)_2S$ u. Thianthren $(C_8H_4)_2S_2$ entsteht, von denen das letztere ein dunkelblau, fast schwarz gefärbtes $AlCl_3$ -Additionsprod. liefert.

Experimenteller Teil. Bei Verss., an S_2Cl_2 und SCl_2 Aluminiumchlorid zu addieren, wurde in SO_2Cl_2 -Lsg. immer nur das schon bekannte $SCl_4 \cdot AlCl_3$ erhalten, während ohne jedes Lösungsmittel nur oberflächlich die B. eines dunkelroten Öles ohne feste Zus. erfolgte. Wirkung von S_2Cl_2 auf Bzl. In 300 g Bzl. mit 50 g $AlCl_3$ läßt man bei 10° 50 g S_2Cl_2 in 50 g Bzl. tropfen. Die Fl. färbt sich gelb und entwickelt HCl , das $AlCl_3$ löst sich. Auf Eis gegossen, erhält man eine farblose Benzollsg., verdampft das Bzl. auf dem Wasserbad, trennt vom abgeschiedenen Schwefel, scheidet den Rest Schwefel durch A. ab und destilliert die keineswegs unangenehm riechende Fl., das Diphenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, mit einem Kp_{18} . 171° , Kp_{765} . 296° . Mit ähnlichem Resultat wird das Dichlorodiphenylsulfid aus C_6H_5Cl u. S_2Cl_2 bei Ggw. von $AlCl_3$ erhalten, ist aber schwer von Schwefel zu trennen. — Bei der Einw. von SCl_2 auf Bzl. ging man aus von 80 g SCl_2 in 160 g Bzl. u. 105 g $AlCl_3$ und hielt die Temperatur bei 0° . Wiederum in sehr guter Ausbeute wurde Diphenylsulfid vom Kp_s . 156° und D_{15} . 1,1160 erhalten. Ließ man die Rk. bei 60° verlaufen, so erhielt man aus 40 g SCl_2 7,4, bezw. 10,0 g Chlorbenzol (Kp . $125-135^\circ$), 28,4, bezw. 22,4 g Diphenylsulfid und 0,3, bezw. 0,1 g Thianthren (F. $157-159^\circ$), weil das SCl_2 nach der Gleichung: $2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$ zerfiel. Das oben angeführte $(C_6H_5)_2S \cdot AlCl_3$ erhält man beim Kochen von 1,3 g $AlCl_3$ mit 1,8 g (1 Mol.) Diphenylsulfid in CS_2 . — Schwefel wirkt auf Bzl. und $AlCl_3$, wenn man 32 g mit 50 g Katalysator ($3AlCl_3$ auf $1S_8$) in 240 g (24 Mol.) Bzl. 3 Stdn. kocht. Die Fl. wird dunkelblau und entwickelt H_2S . Nach einigen Tagen scheiden sich dunkelblaue, fast schwarze Kristalle von $(C_6H_4)_2S_2 \cdot AlCl_3$ und farblose von $(C_6H_5)_2S \cdot AlCl_3$ ab, die mit W. Thianthren und Diphenylsulfid liefern, von denen das Thianthren in A. unl. ist. Nach der Gleichung:



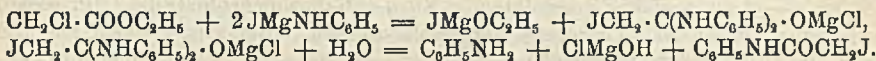
sollte man auf 46,5 g $(C_6H_5)_2S$ 27,1 g $(C_6H_4)_2S_2$ erwarten, arbeitet man aber in konz. Lsg., so überwiegt infolge einer sekundären Wrkg. des Schwefels auf $(C_6H_5)_2S$ das

Thianthren im Reaktionsprod. Bei dieser Rk. entsteht auch ein *drittes Prod.*, unl. in Eg., wl. in Xylol mit F. 315° in sehr geringen Mengen, das mit AlCl₃ erhitzt, smaragdgrüne Färbung liefert.

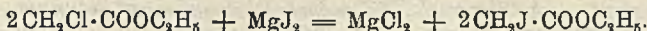
Es ist bemerkenswert, daß die drei letzten Reaktionsprodd. mit H₂SO₄ und mit Br₂ analog gefärbte Additionsprodd. liefern wie mit AlCl₃. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 209—22. Febr. Assen. Lab. chim. de l'école secondaire.) LEIMBACH.

J. Aloy u. Rabaut, Reduktion der Nitroderivate mit Hilfe von Natriumhydrosulfit. (Vgl. C. 1905. I. 1602.) Die Nitrokörper, aromatische wie aliphatische, werden, wie Vff. festgestellt haben, durch eine konz. Natriumhydrosulfitlg. in der Siedehitze zur Aminverb. reduziert. Ausgeführt wurde die Reduktion beim Nitrobenzol, α -Nitronaphtalin, m-Dinitrobenzol, o- und p-Nitrophenol und Nitromethan. Auch gewisse anorganische N-Verbb. werden durch Hydrosulfit reduziert, so die Nitrite in alkal. Lsg. zu Ammoniak. Nitrate sind dagegen beständig gegen Natriumhydrosulfit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 654—55. 5/6.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, Einwirkung der Chloressigester auf die Halogenmagnesiumderivate des Anilins. Bei der Einw. von Chloressigester auf Phenylaminomagnesiumjodid entsteht ein Gemisch von *Jodacetanilid*, C₆H₅·NH·CO·CH₂J, weiße Blättchen aus A., F. 143—144° unter geringer Zers., u. *Jodessigester*, CH₂J·COOC₂H₅, Kp. 178 bis 180°. Die B. des Jodacetanilids läßt sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

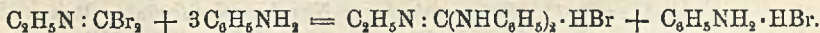


Auf eine äth. Lsg. von MgJ₂ reagiert Chloressigester unter B. von Jodessigester:



Die Einw. von Chloressigester auf Phenylaminomagnesiumjodid verläuft also nach 2 Richtungen. Ein Teil des Esters reagiert zugleich mit der Estergruppe u. dem Halogenatom u. liefert den Komplex des Jodacetanilids, ein anderer Teil des Esters wirkt dagegen nur mit seinem Halogenatom und bildet Jodessigester. — Bei der Einw. von Chloressigester auf Phenylaminomagnesiumbromid entsteht nur *Chloracetanilid*. — Di- u. Trichloressigester reagieren mit Phenylaminomagnesiumjodid völlig n.; im ersteren Falle entsteht *Dichloracetanilid*, C₆H₅NHCOCHCl₂, im letzteren Falle *Trichloracetanilid*, C₆H₅NHCOCCl₃. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1597 bis 98. [13/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. Guillemard, Einwirkung von Anilin auf Dibromäthylcarbylamin. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 605; C. 1904. II. 28.) Anilin reagiert auf Dibromäthylcarbylamin unter B. von s. Äthyldiphenylguanidin, C₂H₅N:C(NHC₆H₅)₂:



Zur Darst. des Äthyldiphenylguanidinbromhydrats versetzt man eine Lsg. von 20 g Dibromäthylcarbylamin in 150 g Chlf. allmählich mit einer solchen von 25 g Anilin in 50 g Chlf., filtriert das sich abscheidende Anilinsalz ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, erschöpft den zurückbleibenden, roten Sirup mit Ä. u. reinigt den Rückstand durch Lösen in Chlf. u. Ausfällen der Lsg. mit Ä. Weiße Nadeln, F. 180—182°, ll. in Chlf., A., Holzgeist, unl. in CS₂, Bzl., PAe., Ä., wl. in k., leichter in h. W. Das aus diesem Bromhydrat durch KOH abgeschiedene freie *Äthyldiphenylguanidin*, C₁₅H₁₇N₃, bildet einen farblosen oder schwach gelbgefärbten, stark alkal. reagierenden Sirup, Kp₆₀. 145—147° unter teilweiser Zers., unl. in W.,

l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch Erhitzen mit CS_2 im Rohr auf 180° wird die Base in s. Diphenylthioharnstoff u. Äthylsenfö, durch Erhitzen mit W. auf 250° in Diphenylharnstoff, Äthylamin, Anilin u. CO_2 zerlegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 652—54. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Carl Schwalbe, *Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids*. Bei der Aufstellung ihrer Formeln und Tabellen für die Ermittlung des Zersetzungsgrades von Diazolsgg. haben CAIN u. FRANK (J. Chem. Soc. London **81**. 1412; C. **1902**. II. 449) einige für technische Diazolsgg. in Betracht kommende Fehlerquellen übersehen. — Nach der vom Vf. mitgeteilten Tabelle (s. Original) vermindert freie salpetrige S., die in technischen Lsgg. stets vorhanden ist, die Haltbarkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids; noch ungünstiger ist ihr Einfluss auf die essigsäure Lsg. — Durch Zusatz von Neutralsalzen wird die Beständigkeit der Diazolsgg. (vgl. BUCHERER, Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 225) erhöht; dies zeigt sich bei essigsäuren Lsgg. deutlicher als bei salzsauren. — Nach den Erfahrungen des Vfs. an technischen p-Nitrobenzoldiazoniumsalzen sind entgegen der HANTZSCH'schen Ansicht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2525; C. **1900**. II. 952) konz. Lsgg. weniger haltbar als verd. Werden die bei der Diazotierung ausfallenden festen Diazoverbb. eben wieder in W. gelöst, so resultieren sehr zersetzliche Lsgg. — Durch das Licht wird die Zers. der Lsgg. wesentlich beschleunigt, von einer zahlenmäßigen Feststellung der Lichtwirkung hat Vf. jedoch abgesehen. — Die in seiner Tabelle mitgeteilten Werte wurden bei Aufbewahrung der Lsgg. im Dunkeln erhalten. — Aus sorgfältig gereinigtem p-Nitro-anti-diazobenzolnatrium (Nitrosaminrot) können HNO_2 -freie Diazolsgg. hergestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2196—99. 17/6. [2/6.] Darmstadt.) STELZNER.

Léo Vignon u. A. Simonet, *Sekundäre Diazoaminoverbindungen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 655—59. 5/6. — C. **1905**. I. 1539.) DÜSTERBEHN.

M. Holleman, *Die Wirkung des Cyankaliums auf das Kaliumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure*. — *Einleitung*. In Anlehnung an die Arbeiten von RICHTER über die Einw. von KCN auf m-Chlornitrobenzol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 21. 461. 553; **7**. 1145; **8**. 1418; C. **71**. 83. 421; **75**. 787) hat Vf. die Einw. von KCN auf m-Nitrobenzolsulfosäure studiert u. dabei fünf kristallisierte Verbb. erhalten, die o- und p-Sulfobenzoesäure u. die 3 Aminosulfobenzoesäuren, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ 1,3,2; 1,3,4 u. 1,3,6. Die B. der vier ersten Verbb. erklärt sich leicht aus dem Verlauf der Rk. nach der Theorie von LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 60; C. **1904**. I. 1138), nach der sich das KCN zunächst an die Nitrogruppe anlagert, worauf ein Austausch des CN- mit einem benachbarten H-Atom erfolgt. Für die B. der 1,3,6-Aminosulfobenzoesäure muß der Austausch des CN mit einem H in p-Stellung angenommen werden.

Experimenteller Teil. *Kaliumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure*. B. aus 225 g Nitrobenzol u. 900 g rauch. H_2SO_4 mit 8% SO_3 durch Erhitzen auf 150 — 160° . In 600 ccm W. scheiden sich bei 0° Kristalle der Sulfosäure ab, die herausgenommen u. in W. gelöst werden. Gießt man die Lsg. in eine h., k. gesättigte KCl-Lsg., so erhält man das K-Salz in einer Ausbeute von 70%. Ebenso wird das *nitrotoluol-sulfosaure Kalium* ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{K} = 1 : 2 : 4$) hergestellt, dessen *Sulfamid* bei $142,5^\circ$ schm. — Die *Reaktion zwischen m-nitrobenzolsulfosaurem K und KCN* erfolgt bei 4-stdg. Kochen einer Lsg. von 40 g KCN in 250 ccm W. mit 100 g Sulfosalz unter Dunkelwerden der Lsg. und Entw. von ca. 6,5 l N_2 . Nach Zusatz von 60 g konz. wss. HCl dampft man ein, bis sich Kristalle bilden, und läßt erkalten. Die abgeschiedenen sauren *Kaliumsalze der o- u. p-Sulfobenzoesäuren* trennt man durch

fraktionierte Kristallisation aus w. W., in dem das Salz der p-S., $C_7H_5SO_3K + 2H_2O$, weniger l. als das der o-S. $C_6H_4(SO_3K)(COOH)$ ist, u. erhält sie beide in einer Ausbeute von je 15%. Im ersten Kristallisationsrückstand entfernt man das Harz durch A. u. Ä. und trennt die 3 Aminosulfobenzoesäuren durch fraktionierte Kristallisation aus W. *Aminosulfobenzoesäure*, $C_7H_7SO_3N + H_2O$, ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 4$). Die rhombischen Kristalle zersetzen sich beim Erhitzen auf Pt-Blech, ohne zu schmelzen. Wl. in W. zu einer blau fluoreszierenden Lsg. Lässt sich diazotieren u. mit Dimethylanilin zu einem Stoff von Helianthinfarbe vereinigen. — *Aminosulfobenzoesäure*, $C_7H_7SO_3N + 2H_2O$. ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 2$). Feine Nadeln, Rkk. wie bei dem vorhergehenden, in W. etwas löslicher. Verharzt bei mehrmaligem Eindampfen zur Trockene. — *Aminosulfobenzoesäure*, $C_7H_7SO_3N + H_2O$, ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 6$). Zeigt dieselben Rkk. wie die vorhergehenden, nur ist seine Lsg. nicht fluoreszierend. Feine Nadeln.

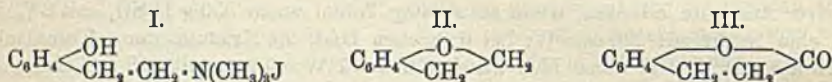
Vf. hat auch gefunden, dass *Nitrotoluolsulfosäure* ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) mit KCN bei 100° reagiert; das Prod. ist aber stark verharzt. Auch das in NH_3 l. *m-Nitrobenzolsulfonamid* reagiert mit KCN bei 100° unter Entw. von N_2 und B. eines schwach süß schmeckenden festen Körpers, dessen wss. Lsg. blau fluoresziert.

Zum Schlusse gibt Vf. BB. folgender SS. an: *p-Sulfobenzoesäure* wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man 240 g Toluol w. in 550 g H_2SO_4 mit 8% SO_3 gel. eine Nacht mit 220 ccm W. bei 0° stehen lässt, die Kristalle der p-Toluolsulfosäure absaugt, mit k. konz. HCl wäscht, in 3,5 l W. löst u. mit 318 g $KMnO_4$ allmählich oxydiert. — Zur Darst. der *o-Sulfobenzoesäure* geht man von 68,5 g p-Nitrotoluol aus, dessen Lsg. in 175 g etwas w. H_2SO_4 mit 8% SO_3 man in 600 ccm W. mit 20 ccm H_2SO_4 gießt und so verd. tropfenweise bei 15° zu 105 g Zn-Staub in 100 W. fließen lässt. Ausbeute an reiner *Aminotoluolsulfosäure* 76,5% der Theorie. 103 g der Aminosäure bringt man zu einer Lsg. von 25 g NaOH in 300 ccm W., fügt 40 g $NaNO_2$ hinzu, gießt alles unter Kühlung in 300 ccm W. mit 65 g 90%-iger H_2SO_4 und mischt dann mit einer Lsg. von 275 g frischem Na_2SO_3 in 550 ccm W., um die Diazoverb. zum *Hydrazin* der *o-Sulfobenzoesäure* zu reduzieren, das man nach Zusatz von etwas Zinkstaub u. Eg. in einer Ausbeute von 70–80% der Theorie gewinnt. Aus einer sd. Lsg. von 50 g $CuSO_4$ in 300 ccm W. scheiden 30 g des Hydrazins 8 g Cu-Metall ab und haben sich dann in *o-Toluolsulfosäure* verwandelt, die man nach Ausfällen des überschüssigen Cu mit H_2S wie die p-Toluolsulfosäure (s. o.) mit $KMnO_4$ zu *o-Sulfobenzoesäure* oxydiert, deren in W. ll. neutrales Salz beim Ansäuern mit HCl in das unl. saure Salz übergeht. — *Sulfoanthranilsäure*, $C_7H_5O_5SN + H_2O$, ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 4$) erhält man durch 60-stdg. Kochen von Nitrotoluolsulfosäure ($SO_3H : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4$) mit dem vierfachen Gewicht HNO_3 (D. 1,35) u. Reduktion des nach Neutralisieren mit K_2CO_3 in wss. Lsg. und Wiederansäuern erhaltenen sauren K-Salzes der Nitrosulfobenzoesäure ($SO_3K : NO_2 : COOH = 1 : 3 : 4$) mittels Stannochlorid u. HCl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. Febr. 194–208. [Febr.] Groningue. Lab. de l'Univ.) LEIMBACH.

B. Pschorr u. H. Einbeck, *Über das 1²-Aminoäthyl-2-oxybenzol und dessen Methyläther*. Von PSCHORR und MASSACIU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2780; C. 1904. II. 714) ist das Jodmethylat des Methobeninmethyläthers durch Erhitzen mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin in Trimethoxyvinylphenanthren übergeführt worden; dieses ging dann leicht unter Verseifung einer Methoxygruppe u. Ringschließung in Methobenol über. — In gleicher Weise haben Vf. jetzt das o-Oxyphenyläthyltrimethylammoniumjodid (I.) in Hydrocumaron (II.) umgewandelt. — o-Methoxystyrol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$, polymerisiert sich unter den gleichen Versuchsbedingungen. — Das 1²-Aminoäthyl-2-oxybenzol (o-Oxyphenyläthylamin) wurde in wenig glatter Rk. aus dem Hydrazid der Melilotsäure (Dihydrocumarsäure)

nach CURTIUS erhalten. Bei der Verarbeitung des Azids wurden, neben 40% Hydrocumarin (III.), nur 8% des symm. Bis-o-oxypyphenyläthylharnstoffs, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$, gewonnen, aus dem dann das o-Oxypyphenyläthylamin darstellbar war. — o-Methoxyphenyläthylamin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wurde ebenfalls nach der CURTIUSSchen Methode aus o-Methoxyhydrozimtsäure bereitet. Das quaternäre Jodmethylat dieser Base spaltete sich durch Alkali in Trimethylamin und das bereits von PERKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 515) aus o-Methoxyphenylakrylsäure und HJ erhaltene o-Methoxystyrol. — Letztere Verb. liefs sich aus o-Methoxybenzaldehyd und Methylmagnesiumjodid nicht synthetisieren, da das zunächst gebildete Carbinol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, unter Wasserabspaltung sich gleichzeitig polymerisierte.

Experimenteller Teil. Die nach dem Verf. von TIEMANN und HERZFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 286; C. 77. 259) aus Cumarinsäure bereite *Melilotsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, kristallisierte aus W. in länglichen, bei 82–83° schm. Prismen. — Der *Athylester*, $C_6H_5O \cdot CO_2C_2H_5$, aus der alkoh. Lsg. der Säure durch HCl erhalten, hat entgegen der Angabe ZWENGER'S (LIEBIG'S Ann. 126. 262; C. 63. 803) keinen konstanten Kp., sondern zerfällt bei der Dest., ebenso wie die S. selbst, teilweise unter B. von *Hydrocumarin* (III.). — Er setzt sich bei längerem



Erwärmen mit Hydrazinlsg. unter B. eines Säurehydrazids um. — Cumarin reagiert nicht mit Hydrazinlsg. — *Melilotsäurehydrazid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, wurde aus Hydrocumarin u. überschüssiger 50%ig. Hydrazinlsg. unter Abkühlung erhalten; zu Blättchen vereinigte Nadeln aus W.; F. 164–165°; ll. in A., Eg., wl. in W., Ä., Chlf., Aceton. Die wss. Lsg. reduziert FEHLING'Sche Lsg. in der Wärme und scheidet auf Zusatz von 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg. und 50%ig. Essigsäure unter N-Entw. symm. *Dimelilotsäurehydrazid*, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2$, in bei 176–177° schm. Schuppen aus; wl. in h. W., A., unl. in Ä. — Das Dihydrazid wurde auch beim Erwärmen der wss. Lsg. des Hydrazids mit Essigsäure erhalten. Seine B. ist daher auf die Einw. der S. zurückzuführen. — *Melilotsäurehydrazidchlorhydrat*, $C_6H_4O_2N_2 \cdot HCl$, sternförmig gruppierte, rhombische Blättchen aus A. + Ä., F. 157 bis 158°. — Das aus dem Chlorhydrat und salpetriger S. erhaltene *Azid* konnte infolge des Eintritts von Nebenkk. nicht in das entsprechende Urethan übergeführt werden. — Zu der wss. Lsg. des Chlorhydrats wurde nach CURTIUS (J. f. pr. Chem. 62. 189; 64. 305; C. 1900. II. 1062; 1901. II. 1055) unter Ä. eine wss. $NaNO_2$ -Lsg. hinzugegeben, das Azid der Emulsion durch Ausschütteln mit Ä. entzogen u. die äth. Lsg. nach dem Waschen mit verd. Na_2CO_3 und W. 3 Stunden mit A. gekocht. Das nach dem Abdestillieren des A. hinterbleibende, im Vakuum teilweise erstarrende Öl gab bei der Dest. unter ca. 30–40 mm Druck bei 180–220° ca. 40 bis 45% *Hydrocumarin*, identifiziert durch das Hydrazid, u. bei weiterem Erhitzen unter Verminderung des Druckes auf 15 mm zwischen 250 u. 280° symm. *Bis-o-oxypyphenyläthylharnstoff* als kristallinisch erstarrendes Öl. Viereckige Blättchen aus 10 Tln. Eg.; F. 187–188°. — Vff. stellten fest, daß das Azid der Melilotsäure in äth. Lsg. bereits vor dem Kochen mit A. in Hydrocumarin und N_3H zerfällt. — Bei 4stünd. Erhitzen des Harnstoffs mit kalt gesättigter alkoh. HCl im Rohr auf 150–160° wurde das o-Oxypyphenyläthylaminchlorhydrat, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (rhombische Blättchen aus A.-Ä., F. 152–153°), erhalten. — Die h. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats gab mit Jodmethyl in Ggw. von Na-Alkoholat o-Oxypyphenyläthyltrimethylammoniumjodid (I.); stäbchenförmige Prismen aus 20 Tln. absol. A.; F. 217–218°. — Bei wiederholtem, starkem Eindampfen des Jodmethylats mit der 30fachen

Menge konz. NaOH im Kolben dest. neben Trimethylamin das von ALEXANDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2409; C. 92. II. 363) dargestellte *Hydrocumaron* (II.) als ein in Alkalien unl. Öl von charakteristischem Geruch über; es gab mit Ferricyanwasserstoffsäure schwarzgrüne, von quadratischen Blättchen durchsetzte Flocken; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 verharzte nicht. — Der *Methylmellilotsäuremethylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$, wurde durch Schütteln einer alkal. Mellilotsäurelsg. in 20%ig. NaOH mit Dimethylsulfat unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Stark lichtbrechendes Öl von schwachem, angenehmem Geruch; Kp_{788} . 274—275° (i. D.). — Durch 2stünd. Kochen des Esters mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 50%ig. Hydrazinlsg. wurde *o-Methoxyphenylpropionsäurehydrazid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, gewonnen; Nadeln aus 10 Tln. 25%ig. A.; F. 83 bis 84°; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in W. — Beim Hinzufügen einer wss. NaNO_2 -Lsg. zu der Eg.-Lsg. des Hydrazids schied sich *symm. Di-o-methoxyphenylpropionsäurehydrazid*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH})_2$, (Nadeln aus A.; F. 185—186°), aus. — Beim Erhitzen mit methylalkoh. HCl wird das Hydrazid in Hydrazinchlorhydrat u. Methylmellilotsäuremethylester gespalten. — Chlorhydrat des *o-Methoxyphenylpropionsäurehydrazids*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{HCl}$; feine Nadelchen aus A.-Ä.; F. 166—167°; ll. in W., A., Eg., Aceton. — Das in der 5fachen Menge W. gelöste Chlorhydrat wurde unter A. durch die berechnete Menge NaNO_2 -Lsg. in das Azid übergeführt und die äth. Lsg. des letzteren 4 Stdn. mit der $1\frac{1}{3}$ -fachen Menge absol. A. gekocht. Nach dem Abdest. des A. hinterblieb das *o-Methoxyphenyläthylurethan*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, als ein Öl vom Kp_{19} . 200°. — Beim 5stünd. Erhitzen des Urethans mit 3 Tln. A. und 10 Tln. konz. wss. NH_3 im Rohr auf 180° entstand das *o-Methoxyphenyläthylamin*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, als in Ä. ll. Fl.; Kp . 236 bis 237° (Th. i. D.); zieht sehr leicht CO_2 an. — Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{HCl}$; prismatische Tafeln aus A.-Ä.; F. 141°. — *o-Methoxyphenyläthyltrimethylammoniumjodid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{J}$; Nadeln, F. 209°. — 7 g Jodmethylat wurden mit einer Lsg. von 10 g Na in 160 ccm A. 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt; die stark nach Trimethylamin riechende Lsg. wurde darauf nach dem Verdünnen mit W. und Ansäuern mit Wasserdampf dest. und das Dest. ausgeäthert. Bei der Dest. des Ätherrückstandes ging das von PERKIN (J. Chem. Soc. London 39. 411; C. 81. 689) erhaltene *o-Methoxystyrol*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, unter 18 mm Druck bei 82—83° (Th. i. D.) als leichtbewegliche, intensiv riechende Fl. über; polymerisiert sich rasch beim Aufbewahren und in Berührung mit SS. — Cumarsäure gab mit NaOH und Dimethylsulfat ca. 70% *Methylcumarsäuremethylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$. — *Methylcumarsäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$; F. 183—184°. — Aus *o-Methoxybenzaldehyd* u. Magnesiummethyljodid wurden ca. 65% *o-Methoxyphenylmethylcarbinol*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, als ein angenehm riechendes Öl vom Kp_{17} . 124—126° (Th. i. D.) erhalten. — Bei der Dest. des Carbinols unter gewöhnlichem Druck, sowie bei der Einw. von SS. gingen unter Wasserabspaltung wachsartige Polymerisationsprodd. des *o-Methoxystyrols* über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2067—77. 17/6. [15/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel, *Über Chinondimethylimin*. (VI. Mitteilung über chinoiden Verbindungen.) Während das von WURSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1803. 2072) aufgefundene Oxydationsprod. des *p*-Aminodimethylanilins, dessen Konstitution durch die Formel $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ausgedrückt ist, rot gefärbt ist, sind die von den Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4605; C. 1905. I. 361) beschriebenen nicht alkylierten Imine des Chinons $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}$ und $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$ farblos. Die jetzt publizierte Unters. bezweckte, die Farbe der einfachsten Alkylderivate des Chinonimins und -diimins kennen zu lernen. Durch Methylierung des Bis-*p*-toluolsulfonyl-*p*-phenyldiamins und darauf

folgende Abspaltung des Säurerestes wurde das *symmetrische Dimethyl-p-phenylen-diamin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, hergestellt. Dieses lieferte bei der Oxydation mit Ag_2O in äth. Lsg. oder mit PbO_2 in Gasolinlsg. *Chinondimethylimin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Dieses Diimin zeigt große Ähnlichkeit mit dem nicht alkylierten Chinondiimin; es ist in kristallisiertem Zustande farblos, in Lsg. hellgelb; indessen liefert es im Gegensatz zu Chinondiimin kein farbloses Chlorhydrat; vielmehr wird durch HCl aus der äth. Lsg. ein unbeständiges rotbraunes Additionsprod. gefällt, das sich wie das WURSTERSCHE Salz mit roter Farbe in W. löst.

Durch Oxydation von *p-Methylaminophenol* wurde Chinonmonomethylimin erhalten. Diese Verb. verpufft sofort nach der Isolierung und konnte nicht analysiert werden; sie bildet sehr helle Kristalle, deren Lsg. gelb ist.

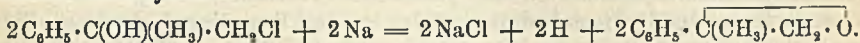
Die Farblosigkeit der einfachsten Chinoniminbasen zeigt, daß nicht die gewöhnliche Doppelbindung $\text{C} : \text{N}$ die intensive Färbung der Chinonimoniumverbb. wie $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ hervorruft. Im Sinne der BAEYERSCHEN Carboniumtheorie (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) nehmen die Vf. an, daß in den stark gefärbten Chinonimoniumverbb. Körper mit Carboniumbindung vorliegen.

N,N'-Di-p-toluolsulfon-p-phenyldiamin, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, wurde in annähernd quantitativer Ausbeute aus *p*-Phenyldiamin in wss. Lsg., 3 Mol. *p*-Toluolsulfchlorid und 7 Mol. NaOH erhalten; Nadeln (aus A.); F. 266,5°. Als Nebenprodd. traten auf *Monotoluolsulfon-p-phenyldiamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (Nadeln aus A., F. 183°), und dessen *toluolsulfosaures Salz*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ (Prismen, zl. in h. W.). — *N,N'-Di-p-toluolsulfon-N,N'-dimethyl-p-phenyldiamin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. B. 83 g Ditoluolsulfon-*p*-phenyldiamin wurden in einem Gemisch von 2 Teilen Aceton und 1 Teil W. gel., mit 240 ccm 10%ig. NaOH versetzt und allmählich 75 g Dimethylsulfat eingetragen. Prismen (aus Aceton); F. 216°; ll. in Aceton, wl. in A., Ä. — *N,N'-Dimethyl-p-phenyldiamin*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$, wird aus der vorigen Verb. durch kurzes Erwärmen mit starker H_2SO_4 erhalten. Blättchen (aus Gasolin); F. 53°; Kp_{17} . 149—150°; ll. in organischen Mitteln; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Nadeln, wl. in k. A. Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_5$. Grünelbe Prismen; F. 186°. — *Dinitrosamin*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}]_2$. Prismen; F. 148°; wl. in k. W. und k. A., fast unl. in Ä. — *Chinondimethylimin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. s. o. Farblose Kristalle aus PAe. Schm. bei 92,5—93° zu einer dunkelroten Fl.; ll. in CHCl_3 , Ä., Bzl. mit gelber Farbe. Beim Übergießen mit viel W. oder A. löst sich die Verb. rasch; die Lsgg. zers. sich bald. Beim Übergießen mit konz. HCl oder H_2SO_4 erfolgt Verpuffung. $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ reduzieren zu Dimethylphenyldiamin. Mit Dimethylanilin in Eg. entsteht eine anfangs grünblaue, dann blaue Färbung. — *Methyl-p-phenyldiamin*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, wurde durch Reduktion von *p*-Nitrosomethylanilin mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ in Form weißer Blättchen, F. 35,5°, Kp_{20} . 152°, erhalten. FeCl_3 erzeugt eine grüne Färbung, die allmählich unter Auftreten von Chinongeruch in Rot übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2244—51. 17/6. [23/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) PRAGER.

August Klages, *Über p-Methoxyphenyläthylcarbinol*; Herrn C. Hell zur *Erwiderung*. Unter Bezugnahme auf die beiden letzten Abhandlungen HELLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1676. 1680; C. 1905. I. 1635. 1636) macht Vf. darauf aufmerksam, daß HELL und HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4191; C. 1904. II. 1642) für das *p-Methoxyphenyläthylcarbinol*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{OH}$, den gleichen Kp_{16} . 140 bis 143° wie er und bei der Analyse ebenfalls etwa 2% C zuviel gefunden haben; dagegen differieren HELLS neuere Angaben (Kp_{20} . 143°) nicht unwesentlich von den folgenden Konstanten, die Vf. an einem Präparat beobachtete, welches gut stimmende Analysenzahlen gab: Kp_{15} . 146°; Kp_{20} . 151° (F. i. D.); $D^{17,4}$. 1,072;

$n_D^{17.4} = 1,5328$. — Zur Gewinnung weniger beständiger Carbinole empfiehlt Vf. folgende Modifikation des Grignardschen Verfahrens: Man gibt das Keton oder den Aldehyd zu einer äth. Lsg. des Magnesiumbromalkyls und trägt das Prod. in eine eiskalte, schwach ammoniakalische Salmiaklsg. ein, die sich bequemer ausäthern läßt als der bei der Zers. mit Eis entstehende dicke Brei anorganischer Salze. — Nach diesem Verf. war die Einw. von 10 g Anisaldehyd auf die aus 2,4 g Mg und 10 g Brombenzol in Ä. erhaltene Lsg. innerhalb 15 Minuten beendet, wobei die Temperatur kaum über -5° stieg. — Da bei der Darstellung von Benzylmagnesiumchlorid der Eintritt der Rk. häufig auf sich warten läßt, empfiehlt Vf. von neuem den Zusatz kleiner Mengen Jodmethyl oder Brom. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2219—22. 17/6. [31/5.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

Tiffeneau, Über das Oxyd des Methoäthensylbenzols (Methylstyrols). Durch die Publikation von KLAGES (S. 130) veranlaßt, teilt Vf. die Ergebnisse des von ihm ausgeführten Teiles der gemeinsam mit FOURNEAU unternommenen Untersuchung über die Äthylenoxyde mit. Das Oxyd des Methoäthensylbenzols entsteht durch Einw. von sd. wss. Kalilauge auf das Chlorhydrin des Methoäthensylbenzols, durch ziemlich langes Schütteln der äth. Lsg. des korrespondierenden Jodhydrins mit pulverförmigem KOH oder durch Einw. von Na auf die äth. Lsg. des eben erwähnten Chlorhydrins:

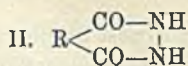
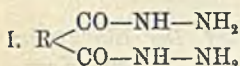


$K_{P_{15}}$. $84-86^\circ$, D_4^{20} 1,043, lagert sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, desgl. unter dem Einfluß von verd. SS., Natriumbisulfid u. SO_2 in Hydratropaaldehyd um. Diese B. von Hydratropaaldehyd scheint zu beweisen, daßs bei den zur B. von Phenylacetone führenden molekularen Umlagerungen — Einw. von Hitze auf $C_6H_5 \cdot C(OMgBr)(CH_3) \cdot CH_2Cl$, Einw. von HgO oder $AgNO_3$ auf $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2J$ —, sowie in einigen analogen Fällen, keine intermediäre B. von Äthylenoxyd, sondern eine solche von unbeständigen, ungesättigten Verbb. stattfindet. — Die anderen vom Vf. dargestellten Äthylenoxyde-1,2 lagern sich weit weniger leicht, die Äthylenoxyde-1,3 überhaupt nicht um. — Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid geht das Oxyd des Methoäthensylbenzols in den sekundären Alkohol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO \cdot C_6H_5$, $K_{P_{20}}$. $185-190^\circ$, über. (C. r. de l'Acad. des sciences 140. 1458—60. [29/5.*.] DÜSTERBEHN.

Edward Charles Cyril Baly und Cecil Henry Desch, Die ultravioletten Absorptionsspektren gewisser Enolketotautomeren. II. Teil. (J. Chem. Soc. London 87. 766—84. Mai. London. Univ. College. Spectroscop. Lab. — C. 1905. I. 1234.)

POSNER.

Isaac King Phelps, Die Hydrazinderivate der Tetrachlorphtalsäure. CURTIUS und dessen Mitarbeiter (J. f. pr. Chem. 51. 187. 371; C. 95. I. 642. 1023) haben gezeigt, daßs zweibasische organische SS. im allgemeinen primäre Hydrazide vom Typus I. und auch sekundäre Hydrazide vom Typus II. geben. Unterss. des Vf.



über die Hydrazinderivate der Tetrachlorphtalsäure ergaben, daßs die Rkk. bei dieser S. in analoger Weise verlaufen. Beide Klassen von Derivaten dieser S. zeichnen sich durch hohe FF., Beständigkeit und Inaktivität aus.

Der neutrale Tetrachlorphtalsäureester (dargestellt durch Einw. von C_2H_5J auf das Ag-Salz der S.) reagiert sehr langsam mit Hydrazinhydrat. Das Produkt ist das primäre Hydrazid der S., vereinigt mit einem Molekül Hydrazin. Die primären Hydrazide organischer zweibasischer SS. besitzen im allgemeinen basische Eigen

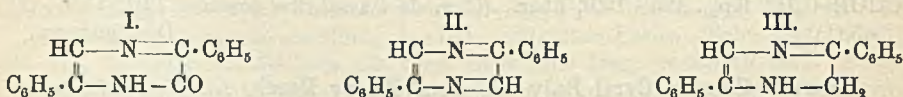
schaften und vereinigen sich mit 2 Molekülen zweibasischer SS. Das primäre Hydrazid der Tetrachlorphtalsäure scheint dagegen saure Eigenschaften zu besitzen. Die Verb. desselben mit Hydrazin verändert sich erst beim Erhitzen auf 290°. Bei Einw. wss. HCl gibt es das gebundene Hydrazin ab, nimmt aber keine HCl auf. Bei Einw. von Hydrazinhydrat auf sauren Tetrachlorphtalsäureester konnten keine wohldefinierten Derivate erhalten werden. Aus Tetrachlorphtalsäure wurde das sekundäre Hydrazid erhalten.

Experimentelles. *Verbindung von primärem Tetrachlorphtalsäurehydrazid mit Hydrazin*, $C_6Cl_4(CONHNH_2)_2 \cdot N_2H_4$. Feine gelbe Nadeln (aus A.), die bei 290 bis 300° verkohlen, ohne zu schmelzen, wl. in A., unl. in Ä. Beim Kochen mit alkoh. HCl entsteht das *primäre Hydrazid* $C_6Cl_4(CONHNH_2)_2$. Farblose Substanz, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und auch in konz. HCl. — *Sekundäres Tetrachlorphtalsäurehydrazid*, $C_6Cl_4(CONH)_2$, hellgelbe Kristalle (aus Eg.), F. 286—287° unter geringer Zers., unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (außer Eg.), l. in wss. Alkalien. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird ein *Diacylderivat*, $C_6Cl_4(CONCOCH_3)_2$, erhalten, F. 203—204°. Na-Salz des sekund. Hydrazids, $C_6Cl_4(CON)_2HNa$. K-Salz, $C_6Cl_4(CON)_2HK$. Ag-Salz, $C_6HCl_4O_2N_2Ag$. — *Sekund. Tetrachlorphtalsäurehydrazidcarbonsäureäthylester*, $C_6Cl_4(CON)_2HCO_2C_2H_5$. B. durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf das Ag-Salz des sekundären Tetrachlorphtalsäurehydrazids. Weisse prismatische Kristalle (aus A.), F. 244—245°.

Eine Einw. des Hydrazinhydrats auf das an den Benzolkern gebundene Chlor konnte in keinem Falle beobachtet werden. (Amer. Chem. J. 33. 586—90. Juni. New-Haven. Conn. Kent chem. Lab.)

ALEXANDER.

Francis Robert Japp und Joseph Knox, *Ein Kondensationsprodukt des Mandelsäurenitrils*. Durch Sättigen einer Lsg. von Mandelsäurenitril in absol. Ä. mit HCl erhielt MINOVICI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2206; C. 99. II. 652) eine Verb. $C_{16}H_{12}ON_2$, für die er den F. 200—203° angibt. Die Vff. finden, dafs diese Verb. identisch ist mit der Verb. vom F. 196—197° von JAPP u. MILLER (J. Chem. Soc. London 51. 29), die durch Einw. von HCl auf eine Lsg. von Benzil in alkoh. HCN entsteht. Die Vff. sehen diese Verb. als *3-Keto-2,5-diphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazin* (I.) an. Der richtige F. ist 196—197°. Durch Dest. mit Zinkstaub entsteht



daraus *2,5-Diphenyl-1,4-diazin* (II.), F. 194—195°, durch Erhitzen mit HJ und rotem Phosphor dagegen *2,5-Diphenyl-3,4-dihydro-1,4-diazin* (III.), F. 162—163°. Beim Stehen von 10 g Benzaldehyd, 25 g Mandelsäurenitril, 35 ccm Essigsäureanhydrid und 7 Tropfen H_2SO_4 entsteht. *Benzylidendiacylmandelsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]_2$. Farblose Nadeln aus Eg., F. 239—240°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 153—54. 12/5.; J. Chem. Soc. London 87. 701—7. Mai. Aberdeen. Chem. Depart. Univ.)

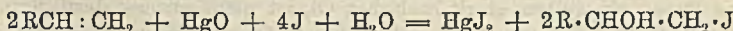
POSNER.

Alexander Findlay und William Ernest Stephen Turner, *Der Einfluss von Hydroxyl- und Alkoxygruppen auf die Verseifungsgeschwindigkeit*. I. Teil. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem Soc. C. 1905. I. 1465.) *Mandelsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_3$. Kristalle aus Lg. F. 57°. Kp_{30} . 153°. Kp . 250° unter Zers. *Äthylester*, $C_{10}H_{12}O_3$. F. 29°. *Propylester*, $C_{11}H_{14}O_3$. Nadeln. F. 14—15°. Kp_{12} . 145°. Kp . 263° unter Zers. *Phenylchloroessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus Mandelsäureester mit PCl_5 oder mit Thionylchlorid. Kp_{25} . 143°. *Phenylmethoxyessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3$. Kp_{20} . 141°. *Phenyläthoxyessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_3$. Kp . 255°. Kp_{18} .

134°. *Phenylpropoxyessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus dem Chlorester mit Natriumpropylat. Kp_{13} , 144°. Die freie Säure bildet ein hellgelbes Öl. (J. Chem. Soc. London 87. 747—61. Mai. Birmingham. Univ. Chem. Depart.) POSNER.

St. Langguth, *Über die Reduktion aromatischer Aminosäuren zu den entsprechenden Alkoholen*. Die letzte Publikation METTLERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1745; C. 1905. I. 1637) über die elektrolytische Reduktion aromatischer Säureester veranlaßt den Vf. mitzuteilen, daß man gewisse aromatische Carbonsäuren in h., wss., durch successiven Zusatz von HCl ständig sauer erhaltener Lsg. mit 4%ig. Na-Amalgam recht glatt zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren kann. So ist speziell der *m*-Aminobenzylalkohol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, leicht zugänglich. Nadeln aus Bzl.; F. 97°; im Vakuum unzers. destillierbar; läßt sich gut diazotieren u. kuppelt dann mit alkal. β -Naphthollsg. zu *m*-Methylolbenzolo- β -naphthol, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_8 \cdot OH$. Verzweigte, purpurrote Nadeln aus Bzl. u. PAe.; F. 127°. — Mit KJ + Cu-Pulver liefert die Diazoverb. *m*-Jodbenzylalkohol, $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot OH$ (Öl; Kp_{10} , 154°), u. mit Kupfercyanürlsg. *m*-Methylolbenzylcyanid, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Öl; Kp_{16} , 165°). — Mittels KOH läßt sich das Cyanid quantitativ zur *m*-Methylolbenzoesäure, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, verseifen; Kristallpulver; F. 111°; Kp_{11} , 190°. — Während *o*-Aminobenzylalkohol auf dem gleichen Wege recht glatt aus Anthranilsäure darstellbar ist, gibt die Reduktion der *p*-Aminobenzoessäure nur sehr geringe Ausbeuten. — Die Angabe HERRMANN'S (LIEBIG'S Ann. 132. 75), daß Benzoessäure bei der Reduktion mit Na-Amalgam nachweisbare Mengen Benzylalkohol liefert, kann Vf. bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2062—64. 17/6. [17/5.] Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

Fourneau u. Tiffeneau, *Über einige monosubstituierte aromatische Äthylenoxyde*. Die monosubstituierten Äthylenoxyde-1,2 lassen sich nur aus den korrespondierenden Äthylenderivaten leicht darstellen. Man behandelt die letzteren in Ggw. von wss. Ä. mit Jod und gelbem HgO in genau der Gleichung:



entsprechender Menge, filtriert, wäscht die äth. Fl. mit Jodwasser, trocknet sie über Na_2SO_4 , schüttelt sie 1—2 Tage mit pulverisiertem KOH, filtriert, verjagt den Ä.

u. rektifiziert im Vakuum. Ausbeute bis zu 50%. — *Styroloxyd*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$, aromatisch riechende Fl., Kp_{14-15} , 84—88°, Kp , 188—192° ohne Umlagerung in Phenylacetaldehyd, D^0 , 1,067, D^{21} , annähernd 1,045, beständig gegen Natriumbisulfid, SO_2 , $AgNO_3$, HgO u. sd. 20%ig. H_2SO_4 . Lagert sich bei 200° in Ggw. metallischer

Katalysatoren in Phenylacetaldehyd um. — *Allylbenzoxylid*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH_2 \cdot CH \cdot CH_2} \cdot O$, Kp_{15} , 94—98°. — *Esdragoloxylid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overline{CH_2 \cdot CH \cdot CH_2} \cdot O$, Kp_{20} , 153—156°,

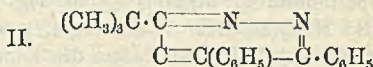
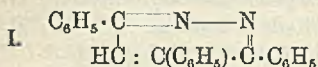
D^0 , 1,149. — *Phenylpropylenoxyd*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH \cdot CH_2}$, Kp_{18} , 90—95°, Kp , 258 bis 262° unter teilweiser Umlagerung, D^0 , 1,028; Ausbeute weniger gut. — Das *Oxyd*,

$(C_2H_5)_2C(CH_3) \cdot \overline{CH_2} \cdot O$, kann ebenfalls unter n. Druck unzers. destilliert werden; Kp , 82—83°, D^0 , 0,843, lagert sich dagegen bei 200° in Ggw. metallischer Katalysatoren quantitativ in Methylbutanal, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$, um. — Die von ZINCKE

(LIEBIG'S Ann. 216. 298) beschriebene Verb. $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$ oder $C_{16}H_{16}O_2$, Kp_{20} , 260°, ist sicherlich ein Dimeres, $C_{16}H_{16}O_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1595—97. [13/6.].) DÜSTERBEHN.

Francis Robert Japp und James Wood, *Einwirkung von Hydrazin auf un-*
IX. 2.

gesättigte γ -Diketone. PAAL und SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3796; C. 1901. I. 388) haben gezeigt, daß sich die cis- und trans-Form des *s*-Dibenzoyl-äthylens leicht unterscheiden lassen, indem die cis-Form mit Hydrazin leicht ein 1,2-Diazin liefert. Die Vff. haben diese Rk. benutzt, um die Konfiguration einiger analoger ungesättigter γ -Diketone zu bestimmen, nämlich der von JAPP u. KLINGEMANN (J. Chem. Soc. London 57. 667; C. 90. I. 19) dargestellten Verb. Das Resultat war folgendes: α,β -Dibenzoylstyrol. Cis-Form F. 129°. Trans-Form F. 197—198°. Dibenzoystilben. Cis-Form F. 220°. Trans-Form F. 232°. Die trans-Formen reagieren nicht mit Hydrazin. Die einzige bekannte Form des α -Benzoyl- β -trimethylacetylstyrols ist die cis-Verb. F. 115°. Aus dem cis-Dibenzoylstyrol (F. 129°) entsteht beim Erhitzen mit einer 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat und Eg. ein Gemisch von 3,4,6-Triphenyl-1,2-diazin (I.), Prismen vom F. 170° aus Bzl., und



3,4,6-Triphenyldihydro-1,2-diazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Nadeln aus A. oder Eg. F. 181,5 bis 182,5°. Nicht identisch mit dem schon bekannten 3,4,6-Triphenyl-1,2-dihydro-1,2-diazin vom F. 186—188°. Cis-Dibenzoystilben (F. 220°) liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat und A. 3,4,5,6-Tetraphenyldihydro-1,2-diazin, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 207—208°. Aus cis- α -Benzoyl- β -trimethylacetylstyrol entsteht in gleicher Weise 3,4-Diphenyl-6-tertiärbutyl-1,2-diazin (II.). Kristalle aus A. F. 185—186°. (Proceedings Chem. Soc. 21. 154. 12/5.; J. Chem. Soc. London 87. 707 bis 712. Mai. Aberdeen. Chem. Depart. Univ.)
POSNER.

J. v. Braun und C. Müller, *Synthese des Hexamethylendiamins und Heptamethylendiamins aus Piperidin*. Reduziert man Benzoyl- ϵ -leucinnitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 176; C. 1905. I. 506), mit Na + A., so findet neben der H-Aufnahme auch eine partielle Abspaltung des Benzoylrestes statt; das Prod., ein gelbes, stark basisches Öl, ist nicht unzers. destillierbar; man verd. die alkal. Fl., bis es in Lsg. gegangen ist, äthert Verunreinigungen aus und benzoylet nach SCHOTTEN-BAUMANN. So gewinnt man zu etwa 80% der Theorie das *N,N'*-Dibenzoylhexamethylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ (vgl. CURTIUS, CLEMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1167; J. f. pr. Chem. [2] 62. 189; C. 96. II. 95; 1900. II. 1062) vom F. 155°. — Durch 3-stdg. Erhitzen mit der 4-fachen Menge konz. HCl auf 170—180° wird die Verb. quantitativ zu Hexamethylendiaminchlorhydrat, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (F. 248°), verseift. — Schüttelt man die ziemlich stark alkal. Lsg. der Base mit Benzolsulfochlorid, so entsteht nicht wie beim Cadaverin und Heptamethylendiamin eine klare Lsg., sondern es fällt erst in sehr viel Alkali l. *N,N'*-Dibenzolsulfonylhexamethylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus. Kristallmehl aus A.; F. 154°; wl. in Ä., k. A. — Das von SOLONINA (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28. 558) aus Azelaäurediamid nach HOFMANN bereitete Heptamethylendiamin ist viel leichter durch Reduktion von Pimelinsäurenitril, $\text{CN} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CN}$ (v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3588; C. 1904. II. 1407), mit Na + A. erhältlich. Die mit W. verd. Lsg. des auf der alkal., von A. mittels Wasserdampf befreiten Lauge schwimmenden Öles wird von Verunreinigungen durch Ä. befreit, salzsauer gemacht, eingedampft und der Rückstand mit h. A. extrahiert. Ausbeute an dem Chlorhydrat $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ über 80% der Theorie. Das Salz wird aus A. + Ä. rein erhalten, zers. sich bei etwa 250° und ist in h. A. zll. — Pt-Salz, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Sphäroidale Kristallaggregate aus W. — *N,N'*-Dibenzoylheptamethylendiamin, $[\text{CH}_2]_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$. Kriställchen aus A.; F. 124°; wl. in Ä., leichter in A. — *N,N'*-Dibenzolsulfonyl-

heptamethylendiamin, $[\text{CH}_2]_7[\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$. Kristallpulver aus Methylalkohol + Ä.; F. 104° ; swl. in Ä., sl. in AA. — Während man bei der Reduktion des Äthylen- und Propylendicyanids neben Tetra- und Pentamethylendiamin stets merkliche Mengen der durch NH_3 -Abspaltung entstehenden Ringbasen Pyrrolidin bzw. Piperidin erhält, findet beim Pentamethylendicyanid fast gar keine intramolekulare NH_3 -Abgabe mehr statt; die Tendenz zur B. cyclischer Imine nimmt also vom fünf-gliedrigen Pyrrolidin bis zum achtgliedrigen Heptamethylenimin beständig ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2203—7. 17/6. [5/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

William Henry Perkin jun. und Samuel Shrowder Pickles, *Versuche über die Synthese von Terpenen. II. Teil. Synthese des Δ^3 -p-Menthenols (8), des $\Delta^{8(9)}$ -p-Menthens und des p-Menthans*. Im Anschluss an die erste Mitteilung (J. Chem. Soc. London 85. 654; C. 1904. II. 330) über die Umwandlung von Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure in Terpeneol, Dipenten und Terpin zeigen die Vff., daß man unter Anwendung von Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure einige bisher unbekannte Glieder der Terpenreihe erhält. Für die Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure wird eine modifizierte Darstellungsweise angegeben. Der Äthylester, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{100} . 152 — 153° . Mit gesättigter HBr-Lsg. gibt die S. 2-Bromhexahydro-p-toluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$. Nadeln aus verd. Ä., sl. in Ä., Bzl., Ä., wl. in PAe. Mit Brom entsteht 1,2-Dibromhexahydro-p-toluylsäure, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{COOH}$. Kristalle aus Ameisensäure. F. 149° , ll. in Ä., Bzl., wl. in PAe. Der Ester der Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure liefert mit Magnesiummethyljodid in Ä. Δ^3 -p-Menthenol (8) (I.)

I. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ II. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}\cdot\text{C}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle$
und $\Delta^{3(9)}$ -p-Menthadien (II.). Ersteres ist ein Öl vom Kp_{25} . 117 — 120° und angenehmem Geruch, letzteres ein Öl vom Kp . 186 — 188° (Kp_{30} . 90 — 95°), von citronenartigem Geruch. (F. ca. -40° .) Es absorbiert Sauerstoff, liefert mit Brom in Chlf. die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$, mit HCl die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, mit HBr die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$. Öle.

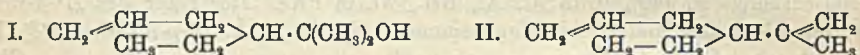
Hexahydro-p-toluylsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (Öl vom Kp_{737} . 207 — 208°) liefert bei analoger Behandlung mit Magnesiummethyljodid p-Menthanol (8), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Platten, sl. in allen Lösungsmitteln. Kp_{750} . 206 — 207° . Kp_{90} . 99 — 101° . F. 35 — 36° . Riecht mentholartig. Beim Erhitzen mit fein gepulvertem KHSO_4 zum Sieden liefert es $\Delta^{8(9)}$ -p-Menthen, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Kp_{748} . 170 — $170,5^\circ$. Riecht eigentümlich, oxydiert sich nicht an der Luft, absorbiert in Chlf. bei -10° Brom ohne HBr-Entw. Wird beim Kochen mit Na u. Ä. teilweise zu p-Menthan reduziert. 8-Brom-p-menthan, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_9\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, entsteht beim Schütteln des Carbinols mit rauchender HBr-S. u. Erhitzen auf 50° . Farbloses Öl. Kp_{14} . 110° , anscheinend ohne Zers., liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. p-Menthan.

Aus p-Toluylsäureäthylester entsteht mit Magnesiummethyljodid p-Tolyldimethylcarbinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, Kp_{18} . 111 — 112° . Riecht süßlich und erstarrt in der Kälte zu einer glasigen oder kristallinischen M. vom F. -20° . p-Tolyldimethylcarbinolphenylurethan, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, entsteht aus der vorstehenden Verb. mit Phenylisocyanat. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 119 — 120° . p-Methylisopropenylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, entsteht neben dem Carbinol bei der Einw. von Magnesiummethyljodid auf p-Toluylsäureester, besonders bei mangelhafter Kühlung, oder aus dem Carbinol beim Erhitzen mit KHSO_4 . Kp_{730} . 187° . F. ca. -20° . Addiert in Chlf. bei -10° 2 Atome Br zu p-Methylädbromisopropenylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Öl, das auch im Vakuum nicht unzers. siedet. Nitroschlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOCl}$, entsteht mit Amilnitrit in methylalkoh. Lsg. Kristalle aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe. F. 100 — 102° , ll. in Methylalkohol, sl. in Bzl. (Proceedings Chem. Soc. 21. 130 bis 131. 29/4.; J. Chem. Soc. London 87. 639—55. Mai. Manchester. Victoria-Univ.)

POSNER.

William Henry Perkin jun. u. Samuel Shrowder Pickles, *Versuche über die Synthese von Terpenen. III. Teil. Synthese aliphatischer Verbindungen von terpineol- und dipentenartiger Konstitution.* Es wird gewöhnlich angenommen, daß Benzolderivate bei der Reduktion nicht nur ihren aromatischen Charakter verlieren, sondern gleichzeitig ähnliche Eigenschaften erhalten wie die entsprechenden Verbb. mit offener Kette. Um diese Frage zu prüfen, untersuchten die Vff. aliphatische Verbb., welche dem Terpeneol u. Dipenten, d. h. dem typischen hydroaromatischen Terpenen, möglichst nahe stehen. Die Unters. der folgenden Verbb. zeigte, daß allerdings gewisse Ähnlichkeiten zwischen beiden Körperklassen vorhanden sind, daß aber andererseits auch charakteristische Verschiedenheiten bestehen, und daß die Ringstruktur doch einen ganz verschiedenen Einfluß ausübt.

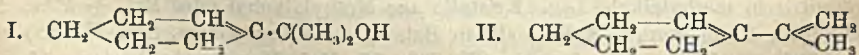
Dimethylbutenylcarbinol, $\text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, entsteht aus Allylessigsäureäthylester und Magnesiummethyljodid. Farbloses Öl vom Kp. $142,5^\circ$. von terpineolartigem Geruch, l. in viel W. Liefert mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OCONHC}_6\text{H}_5$. Prismatische Nadeln aus Methylalkohol. F. 82° . Das Carbinol liefert beim Kochen mit KHSO_4 *Allylisopropenylmethan*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$: CH_3 . Kp. 92° . Riecht unangenehm scharf u. addiert Brom, doch spaltet das Prod. leicht HBr ab. Absorbiert Sauerstoff. — *Nitroschlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NOCl}$, entsteht in methylkoh. Lsg. mit Amilnitrit u. Salzsäure. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. $75-76^\circ$. — *Dimethyläthylbutenylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (I.), entsteht aus Äthyl-



allylessigsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, (farbloses Öl vom Kp. $166-167^\circ$) mit Magnesiummethyljodid. Pfefferminzartig riechendes Öl vom Kp. 165° . Wird nicht, wie Terpeneol, durch verd. S. in einen Dihydroalkohol verwandelt. Liefert mit Phenylisocyanat kein Urethan. Beim Kochen mit KHSO_4 gibt es *Äthylallylisopropenylmethan* C_9H_{16} (II.). Pfefferminz- u. orangenartig riechendes Öl vom Kp. 127° . Oxydiert sich nicht an der Luft. Absorbiert Brom unter B. der *Verb.* $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2$, die jedoch leicht HBr abspaltet. (Proceedings Chem. Soc. 21. 131. 29/4.; J. Chem. Soc. London 87. 655-60. Mai. Manchester. Victoria-Univ.)

POSNER.

Koichi Matsubara u. William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese von Terpenen. IV. Teil. Synthese des Δ^2 -Normenthols (8), $\Delta^{3,8(9)}$ -Normenthadiëns, Normenthanols (8), $\Delta^{8(6)}$ -Normenthens etc.* Die natürlichen Terpene und ihre Derivate leiten sich fast ausschließlich vom p-Methylisopropylbenzol ab. Zum Vergleich mit diesen Verbb. untersuchen die Vff. die entsprechenden Derivate des o- und m-Methylisopropylbenzols, über die später berichtet werden soll, und in vorliegender Arbeit die Derivate des Isopropylbenzols selbst. Als Ausgangsmaterial diente *Hexahydrobenzoesäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{COOH}$, die durch Reduktion von Benzoesäure mit Na- und Amylalkohol dargestellt wurde. Farbloses Öl oder kristallinischer Nd. F. 28° . Kp. $229-232^\circ$. — *Äthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Farbloses Öl. Kp. $193-195^\circ$. Dieser Ester wurde durch Behandlung mit PCl_5 und dann mit Brom in α -*Bromhexahydrobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$, übergeführt. Unangenehm riechendes Öl. Kp. $125-127^\circ$. Dieser lieferte mit Diäthylanilin bei 180° Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, Kp. $143-145^\circ$. Riecht stechend und hyacinthenähnlich. Aus diesem Ester entsteht in üblicher Weise mit Magnesiummethyljodid Δ^2 -*Normenthenol* (8) (I.). Cymol- u. pfefferminzartig riechendes Öl. Kp. $96-97^\circ$. F. ca.



— 40° . Zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, anscheinend unter B.

von Dinormenthadien (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit KHSO_4 in geringer Menge $\Delta^{3,9(9)}$ -Normentadien (II.), das bequemer aus Tetrahydrobenzoesäureester mit viel überschüssigem Magnesiummethyljodid entsteht. Öl vom Kp_{760} . 161—162°. Oxydiert sich an der Luft rapid. Addiert bei -10° in Chlf. 2 Atome Brom. Als Hauptprod. beim Erhitzen des Normenthenols mit KHSO_4 entsteht *Dinormenthadien*, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}$, gelbliches Öl, Kp_{18} . 170—172°. — *Normenthanol* (S), $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, entsteht aus Hexahydrobenzoesäureester mit Magnesiummethyljodid. Dicke farblose Fl. von mentholartigem Geruch. Kp_{743} . 195—196°, Kp_{26} . 100—102°, F. ca. -30° . — *Phenylurethan*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Aus vorstehendem A. u. Phenylisocyanat. Nadeln aus Methylalkohol, F. 86—87°, ll. in Methylalkohol. — $\Delta^{9(9)}$ -Normenthen, $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, entsteht aus Normenthanol beim Kochen mit KHSO_4 . Öl vom Kp . 157—158°. Absorbiert keinen Sauerstoff, wird durch Na und A. anscheinend nicht reduziert, absorbiert aber 2 Atome Brom. Beim Schütteln mit rauch. HBr-S. liefert es *8-Bromnormenthan*, $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$. Farbloses Öl, Kp_{25} . 105°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet es HBr ab. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub Lg. und dann mit Na und A. *Normenthan* (*Isopropylhexamethylen*), C_9H_{19} , Kp_{755} . 150—153°. Flüchtigtes Öl.

Phenyläthylmethylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, entsteht bei der Einw. von Magnesiummethyljodid auf Benzoesäureäthylester, F. 35—37°, Kp_{14} . 114—115°. — *Isopropenylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, entsteht aus dem Carbinol beim Erhitzen mit KHSO_4 , F. ca. -22° , Kp_{784} . 165°. Addiert in Chlf.-Lsg. bei -10° 2 Atome Brom. Das Dibromid gibt schon bei der Dest. im Vakuum (Kp_{20} . 147—150°) HBr ab. (Proceedings Chem. Soc. 21. 131. 29/4.; J. Chem. Soc. London 87. 661—72. Mai. Manchester. Victoria University. The Schunck Lab.)

POSNER.

Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, Kampforyl- ψ -semicarbazid. *Kampforyl- ψ -semicarbazid* von der Formel I. entsteht durch Reduktion von *Kampforylnitroso- ψ -carbamid* mit Zinkstaub und verd. Eg. unter Kühlung. Kondensiert sich leicht mit Aldehyden und Ketonen. Die Prodd. haben zum Teil ein hohes Drehungsvermögen. Untersucht wurden u. a. folgende Verbb.:

Semicarbazon aus:	F.	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd	218°	Eisessig	+84°	301°
Aceton	217°	Chloroform	-188°	498°
Kampferchinon	234°	"	-314°	1172°
Benzaldehyd	223°	"	+421°	1318°
Furfuraldehyd	222°	"	+502°	1522°
Zimtaldehyd	219°	Äther	+605°	2051°
Chinon	197°	Aceton	-1051°	3310°

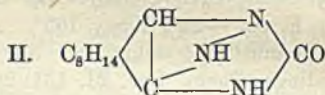
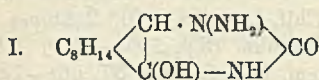
Charakteristisch für die Kampforyl- ψ -semicarbazone ist, daß sie Kristallisationslösungsmittel enthalten. Dies erklärt den großen Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen. So zeigt das *Zimtaldehydderivat* folgende Werte:

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Äther	+605°	Nitromethan	+307°
Chloroform	+527°	Aceton	+162°
Phenetol	+451°	Alkohol	+107°
Brombenzol	+438°	Eisessig	+96°
CS_2	+331°	Pyridin	-54°

Ähnlich ist $[\alpha]_D$ für das *Chinonderivat* in Chlf. = -1067° , in A. = -545° . —

Kampforyl-ψ-semicarbazid, weiße Nadeln aus Chlf., F. 193°; $[\alpha]_D = -8,6^\circ$ (0,8463 g in 25 ccm W.); unl. in Petroleum, wl. in Bzl., zll. in h. Chlf. und W., ll. in k. A. Wird von FEHLING'Scher Lsg. in der Wärme zu Kampfer oxydiert. Durch HCl wird es in ein Anhydrid übergeführt (s. unten). Nitrat, $C_{11}H_{19}O_2N_3 \cdot HNO_3$. Wird am bequemsten aus dem Aceton-ψ-semicarbazon durch Lösen in HNO_3 (D. 1,112) erhalten. Nadeln, unl. in Ä., ll. in W. Cuprinitratsalz, $(C_{11}H_{19}O_2N_3 \cdot HNO_3)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$. Blauer, krist. Nd. aus der wss. Lsg. des vorstehenden Nitrats mit alkob. Lsg. von Kupfernitrat. Zers. sich bei 168—170°. Zur Darst. der Kampforyl-ψ-semicarbazone kann man die rohe essigsaure Lsg. benutzen, wie sie bei der Reduktion der Nitroverb. beim Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub resultiert (s. oben) und bei ca. 80° etwas weniger, als die berechnete Menge des Aldehyds oder Ketons darin auflösen.

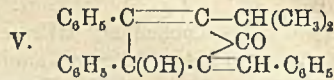
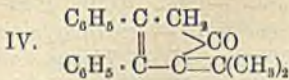
Benzaldehydkampforyl-ψ-semicarbazon, $C_{18}H_{23}O_2N_3$, ll. in Chlf., A., Eg., zll. in sd. Aceton. Sechsseitige Prismen, F. 223° unter Zers., swl. in Ä. $[\alpha]_D = 420,6^\circ$ (0,5002 g in 25 ccm Chlf.). — *m-Nitrobenzaldehydkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{23}O_4N_4$, unl. in Chlf., PAe., swl. in sd. A., zll. in Eg., unl. in Alkali. Nadeln, F. 218—220°, $[\alpha]_D = 20,4^\circ$ (0,1019 g in 25 ccm Pyridin), 84,1° (0,2723 g in 25 ccm Eg.). — *o-Oxybenzaldehydkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{23}O_3N_3$ (+ $\frac{1}{2}H_2O$), ll. in Chlf., Eg., wl. in PAe., ll. in k. A., scheidet sich aber sofort in Nadeln + $\frac{1}{2}H_2O$ wieder aus;



F. 212° unter Zers. Platten, wasserfrei, aus PAe. $[\alpha]_D = 269,4^\circ$ (wasserfrei 276,8°) (0,4130 g in 25 ccm Chlf.). Nach dem Trocknen bei 100°. $[\alpha]_D = 283,0^\circ$ (0,1406 g in 25 ccm Chlf.), l. in Alkali. — *p-Methoxybenzaldehydkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{19}H_{25}O_3N_3$, ll. in Bzl., Chlf., swl. in Aceton und sd. A., unl. in Ä. Hexagonale Platten aus A., F. 234° unter Zers. $[\alpha]_D = 440,2^\circ$ (0,4898 g in 25 ccm Chlf.). — *Piperonalkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{10}H_{23}O_4N_3$. Prismen aus A., F. 229°, ll. in Chlf., Bzl. und A. $[\alpha]_D = 450,0^\circ$ (0,3028 g in 25 ccm Chlf.). — *Vanillinalkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{19}H_{25}O_4N_3$ (+ C_6H_6), F. 219°, ll. in den meisten Lösungsmitteln aufser Ä. und PAe., ll. in k. Bzl., scheidet sich aber sofort + C_6H_6 wieder aus. $[\alpha]_D = 308,6^\circ$ (benzolfrei 375°) (0,2268 g in 25 ccm Chlf.). — *Cuminolalkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{21}H_{29}O_2N_3$ (+ C_2H_5OH), ll. in organischen Lösungsmitteln aufser Ä. und PAe., F. 229°. $[\alpha]_D = 390,0^\circ$ (alkoholfrei 415°) (0,2996 g in 25 ccm Chlf.). — *Zimtaldehydkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{20}H_{25}O_2N_3$ (+ C_6H_6). Oktaeder aus Bzl., F. 219° unter Zers. $[\alpha]_D = 418,4^\circ$ (benzolfrei 514,4°) (0,2604 g in 25 ccm Chlf. $[\alpha]_D$ in verschiedenen Lösungsmitteln s. oben; unl. in PAe., zwl. in Ä. und Bzl., ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Furfuraldehydkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Rhombische Prismen aus A. Zers. sich bei 222°. $[\alpha]_D = 502,2^\circ$ (0,1004 g in 25 ccm Chlf.) oder 100,5° (0,2301 g in 25 ccm absol. A.). — *Acetonkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{14}H_{25}O_2N_3$. Nadeln aus A., F. 217° unter Zers. $[\alpha]_D = -187,8^\circ$ (0,1098 g in 25 ccm Chlf.), unl. in Petroleum, wl. in Bzl. und Ä., zll. in h. A., ll. in Chlf. — *Kampferchinonkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{21}H_{31}O_3N_3$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 234° unter Zers. $[\alpha]_D = -314,2^\circ$ (0,2354 g in 25 ccm Chlf.), unl. in Petroleum, wl. in sd. Bzl., zll. in h. A. — *Chinonkampforyl-ψ-semicarbazon*, $C_{17}H_{21}O_3N_3$. Gelbbraune Nadeln aus Methylalkohol, F. 197° unter Zers. $[\alpha]_D = -1051^\circ$ (0,1018 g in 20 ccm Pyridin), —1067° (0,0164 g in 50 ccm Chlf.), —545° (0,0233 g in 25 ccm absol. A.).

Anhydrid des Kampforyl-ψ-semicarbazids, $C_{11}H_{17}ON_3$, von der Konstitution II. Entsteht durch 8-stünd. Kochen des ψ-Semicarbazids mit starker Salzsäure. Kri-

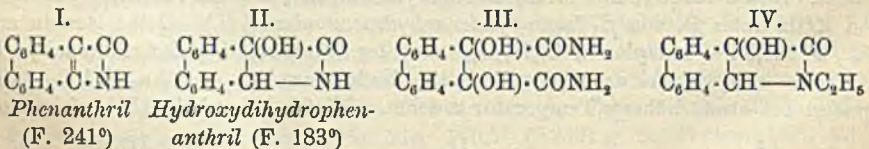
α -isopropylanhydroacetonebenzil (V.). Viereckige Prismen aus Bzl. + PAe., F. 179°.



Anhydroacetonebenzil wird am sichersten nach folgender Vorschrift erhalten: 200 g fein gepulvertes Benzil, 125 g reines Aceton (aus der Bisulfittverb.), 1 ccm A. und 2 ccm 33,3%iger wss. Kalilauge werden bis zur Lsg. geschüttelt, mit 50 ccm derselben Kalilauge versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt und in h. W. gegossen. — β -Methylanhydroacetonebenzil entsteht am besten, wenn man 80 g Benzil, 50 g Methyläthylketon, 0,5 ccm A. und 60 ccm 33,3%iger wss. Natronlauge $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt und in h. W. gießt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 152. 12/5.; J. Chem. Soc. London 87. 673—80. Mai. Aberdeen. Chem. Depart. Univ.) POSNER.

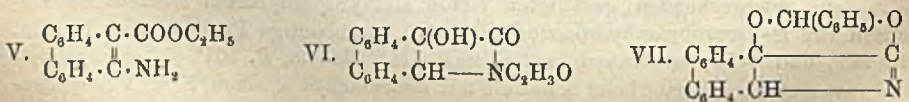
Francis Robert Japp u. Joseph Knox, *Die Dihydrocyanide des Benzils und des Phenanthrachinons.* (Zweite Mitteilung.) Benzildihydrocyanid liefert mit k., konz. H_2SO_4 Diphenylacetamid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. F. 167,5—168°. Bei Acetylierung von Benzildihydrocyanid entsteht eine Diacetylverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Sechseckige Platten oder Nadeln aus Eg. F. 242° unter Zers. Ausser dem schon bekannten in Nadeln kristallisierenden Phenanthrachinondihydrocyanid erhält man ein stereoisomeres Prod., das in Blättchen kristallisiert wenn man Phenanthrachinon mit 30%iger, wss. HCN auf 50° erwärmt. Zers. sich bei höherer Temperatur (über 160°) als die nadelförmige Verb. Diacetylverb. der nadelförmigen Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 255—256° unter Zers. Diacetylverb. der blättchenförmigen Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Nadeln aus Eg. F. 235—237° unter Zers. JAPP und MILLER (J. Chem. Soc. London 51. 33) erhielten bei der Einw. von rauchender HCl auf nadelförmiges Phenanthrachinondihydrocyanid zwei Verbb. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ON}$, F. 241°, und $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, F. 183°. Nach dem jetzigen Studium der Rkk. erteilen die Vff. diesen Verbb. Konstitution I. u. II. Beide Verbb. können auch in den tautomeren Formen reagieren. Ob die freien Verbb. die Laktame oder die Laktime sind, läßt sich noch nicht entscheiden.

Bei der Einw. von alkoh. HCl auf dasselbe Phenanthrachinondihydrocyanid entsteht Diphenylantartramid (III.). Kristallisiert aus Eg. mit 1 Mol. Eg. das bei 110° entweicht. Prismen. F. 274° unter Zers. Daneben entsteht ebenfalls Phenanthranil und Hydroxydihydrophenanthranil, sowie ausserdem Hydroxyäthylidihydrophenanthranil (IV.), Nadeln aus Bzl., F. 207°, und Phenanthranilsäureäthylester



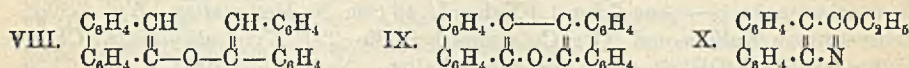
(10-Aminophenanthren-9-carbonsäureäthylester) (V.). Gelbliche Nadeln aus A. oder Bzl. F. 185° unter Zers. Erstarrt dann wieder und schm. noch nicht bei 290°. Aus phenanthranilsaurem Na und CH_3J entsteht ein anderer Ester (X.) (s. unten).

Das blättchenförmige Phenanthrachinondihydrocyanid liefert bei der Hydrolyse die gleichen Prodd. wie das nadelförmige. — Acetylhydroxydihydrophenanthranil



(VI.). F. 190—192°. Nadeln aus A. — *Benzylidenhydroxydihydrophenanthranil* (VII.) entsteht beim Kochen von Hydroxydihydrophenanthranil mit Benzaldehyd. Nadeln aus Eg. F. 245—246°, wl. in A. und Bzl. Kocht man Hydroxydihydrophenanthranil mit C_2H_5J und Natriumalkoholat in A., so entsteht das oben beschriebene Hydroxyäthylidihydrophenanthranil vom F. 207°. — *Acetylhydroxyäthylidihydrophenanthranil*, $C_{10}H_{17}O_3N$. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 148—149°. Beim Erhitzen von Hydroxydihydrophenanthranil mit rauchender HCl im Rohr auf 130° entsteht *9-Hydroxyphenanthren*, $C_{14}H_{10}O$. Nadeln aus Bzl. F. 151—153°, *9-Phenanthryloxyd* (VIII.). Kristalle aus Bzl. F. 209°, u. *Tetraphenylenfurfuran* (IX.). Nadeln. F. 305°.

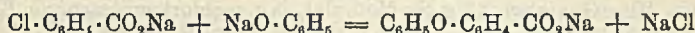
Acetylphenanthranil, $C_{17}H_{11}O_2N$. Nadeln aus A. F. 145°, ll. in A., unl. in Sodalsg. — *Phenanthraniläthylester* (X.). Aus phenanthranilsaurem Na und C_2H_5J



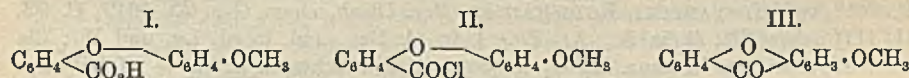
beim Kochen in A. Nadeln aus A. oder PAe. F. 110°; sll. in A. und Bzl. Wird beim Erhitzen mit alkoh. KOH teilweise zu Phenanthranil verseift, teilweise in Hydroxyäthylidihydrophenanthranil (s. oben) übergeführt. Phenanthranil gibt mit rauchender HCl bei 170° 9-Hydroxyphenanthren. (Proceedings Chem. Soc. 21. 153. 12/5.; J. Chem. Soc. London 87. 681—701. Mai. Aberdeen. Chem. Depart. Univ.)

POSNER.

Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasow, *Über Arylsalicylsäuren und deren Überführung in Xanthone*. (4. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) Phenylsalicylsäure wurde von GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 502; C. 88. 402) aus Salol und Na, von GRIESS aus o-Diazobenzoessäuresulfat und Phenol (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 982; C. 88. 604) mit höchstens 30% Ausbeute erhalten. — Vf. stellten ganz allgemein Arylsalicylsäuren durch Kondensation von o-chlorbenzoesaurem Kalium mit dem entsprechenden Phenol bei Ggw. von Alkali und einer geringen Menge Cu nach der Gleichung:



dar. — Durch konz. H_2SO_4 wurden die meisten Arylsalicylsäuren in die entsprechenden Xanthone übergeführt. — β -Naphthyl- u. o-Methoxyphenylsalicylsäure lieferten mit konz. H_2SO_4 hauptsächlich sulfonierte Prodd. — Das aus der o-Methoxyphenylsalicylsäure (I.) erhaltene Chlorid (II.) ging bei Ggw. von $AlCl_3$ unter HCl-Entw. in 4-Methoxyxanthon (III.) über, welches mit überschüssigem $AlCl_3$ 4-Oxyxanthon gab.

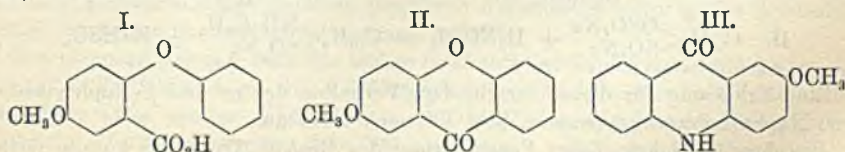


Experimenteller Teil. Phenolnatrium, erhalten aus 8 g Phenol und 13 ccm einer Lsg. von 4,6 g Na in 100 ccm Methylalkohol, gab nach dem Abdest. des Alkohols bei 5 Min. langem Erhitzen mit 5 g o-chlorbenzoesaurem K und ca. 0,1 g Cu („Naturkupfer C“) auf 180—190° die von GRAEBE (l. c.) beschriebene *Phenylsalicylsäure*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, in 90% Ausbeute; Blättchen aus Bzl.-Lg. oder verd. A.; F. 113°. — *o-Tolylsalicylsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wurde aus 5 g o-chlorbenzoesaurem K, 7 g o-Kresol, 13 ccm Na-Methylatlsg. u. 0,1 g Cu bei 200° erhalten; Nadeln aus A., F. 133,5°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in sd. Lg., swl. in sd. W. — Bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade gab die S. das von SCHOEPPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3644; C. 93. I. 303) dargestellte *4-Methylxanthon*, $C_{14}H_{10}O_2$; Nadeln aus sd. Lg., F. 126°; l. in A., Ä., Bzl., sd. Lg., unl. in W.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert blaugrün. — Die aus m-Kresol

analog der o-S. gewonnene *m-Tolylsalicylsäure*, $C_{14}H_{12}O_3$, kristallisiert aus sd. Lg. in Nadeln vom F. 95°; swl. in W. — Das durch Erhitzen der m-S. erhaltene *Methylxanthon* ist das 1- oder 3-Derivat, bezw. ein Gemisch beider; sternförmig gruppierte Blättchen aus Lg., F. 89–91°; ll. in A., Ä. — Das von WEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1745; C. 92. II. 171) beschriebene *β-Methylxanthon* ist vermutlich *3,5-Dimethylxanthon* (vgl. STROBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 4139; C. 1902. I. 314; WEBER, Thèse, Genève 1892). — *p-Tolylsalicylsäure*, $C_7H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wurde aus Lg. in bei 118,5° schm. Kristallen erhalten; ll. in A., Eg., Bzl., l. in sd. Lg. — Durch Erhitzen der S. mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 bildete sich das *2-Methylxanthon*, $C_{14}H_{10}O_2$ (GRAEBE, FEER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2612). Nadeln; F. 121°; ll. in A., Bzl., Eg., l. in sd. Lg.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. — Aus 7,5 g 1,3-Xylenol, 13 cem Na-Methylatlg., 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium und 0,1 g Cu wurde bei 180–220° *Xylalicylsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, in 64% Ausbeute erhalten. Nadeln aus Bzl.; F. 152°; l. in A., Ä., ll. in sd. Bzl., weniger in sd. Lg. — Bei der Kondensation der S. mit konz. H_2SO_4 wurden 73% *2,4-Dimethylxanthon*, $C_{18}H_{12}O_2$, gewonnen; Blättchen aus Lg.; F. 152°; ll. in A., Ä., Eg.; l. in sd. Bzl.; die intensiv gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. — *β-Naphthylsalicylsäure*, $C_{10}H_7O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bei 180 bis 225° mit 92% Ausbeute dargestellt, kristallisiert aus Bzl.-Lg. in bei 124° schm. Nadeln; ll. in A., Ä., sd. Bzl. und sd. Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braungelb und fluoresziert dann blaugrün. — Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wurden aus der S. nur 20% *β-Phenonaphthoxanthon*, $C_{17}H_{10}O_2$, erhalten. Zweckmäßiger stellt man diese von GRAEBE und FEER (l. c.), sowie von KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1643; C. 92. II. 111) beschriebene Verb. durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g S. in 25 cem trockenem Bzl. mit 2,5 g PCl_5 , Erwärmen der Lsg. des so erhaltenen Chlorids mit 4 g wasserfreiem $AlCl_3$ und Zers. des Rk.-Prod. mit Eis dar. Gelbliche Nadeln aus sd. A.; F. 140°; ll. in Bzl., wl. in Ä., Lg.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert blaugrün. — *o-Methoxyphenylsalicylsäure* (I.), aus 10 g Guajakol, 13 g Na-Methylat, 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium u. 0,1 g Cu bei 170–180°; Kristalle aus Bzl.-Lg.; F. 112°; ll. in Bzl., A., Ä., l. in sd. Lg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braungelb und fluoresziert schwach grün. — Die Lsg. von 3 g S. in 10–20 cem Bzl. wurde mit 3 g PCl_5 versetzt, nach beendigter HCl-Entw. mit 4 g $AlCl_3$, 20 Min. erwärmt, die Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt, nach Entfernung des Bzl. der Rückstand mit ganz verd. NaOH ausgekocht und das unl. 4-Methoxyxanthon abfiltriert. — Aus dem alkal. Filtrate wurde das *4-Oxyxanthon*, $C_{13}H_8O_3$, durch verd. HCl in Nadeln vom F. 241° (vgl. KOSTANECKI, RUDISHAUSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1649; C. 92. II. 111) ausgefällt; ll. in A., Ä., Eg.; l. in sd. Bzl., swl. in sd. Lg. und W.; die citronengelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert sehr schwach grün. — *4-Methoxyxanthon* (III.), Nadeln aus A.; F. 173° (vergl. DREHER, KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 77; C. 93. I. 422); l. in A., sd. Lg.; ll. in Bzl., Ä. — Durch Erwärmen der aus o-Chlorbenzoesäure und 1-Oxy-4-methoxybenzol erhaltenen p-Methoxyphenylsalicylsäure mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 wurde *2-Methoxyxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$, vom F. 131° gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2111–19. 17/6. [20/5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) STELZNER.

Fritz Ullmann u. Hermann Kipper, *Über Methoxychlorbenzoesäure*. (5. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) Wie in der o-Chlorbenzoesäure (ULLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2382; 37. 2001; C. 1903. II. 664; 1904. II. 224; ULLMANN, LEHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 729; C. 1905. I. 876; GOLDBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4526; C. 1905. I. 167; vergl. auch die voranstehende Abhandlung) bei Gegenwart geringer Menge von Cu das Cl

gegen den Phenol-, Thiophenol-, Arylamin- und Arylsulfinsäurerest ausgetauscht wird, ist dies auch bei Derivaten dieser S. möglich. — Die *5-Methoxy-2-chlorbenzoesäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{COOH}$, wurde nach PERATONER und CONDORELLI (Gaz. chim. ital. 28. I. 213; C. 98. I. 1053) aus m-Kresol durch Chlorierung bei 35–45°, Methylierung des entstehenden Chlor-m-kresols mit Dimethylsulfat und Oxydation des Chlormethoxykresols mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. erhalten. — Bei 4-stdg. Erhitzen der S. mit Piperidin, W. und etwas Cu im Rohr auf 160° oder mit Dimethylamin während 5–6 Stdn. auf 135–140° entstand die von KÖRNER und BERTONI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 1997), sowie von KOSTANECKI und TAMBOR (Monatshefte f. Chemie 16. 920) beschriebene *5-Methoxysalicylsäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{COOH}$; sternförmig gruppierte Nadeln aus verd. A.; F. 141°. — *o-Chlorbenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{COOH}$, gibt mit Piperidin und Cu *Salicylsäure*. — In geringer Menge entsteht dieselbe S. beim Erhitzen von *o-Brombenzoesäure* mit NH_3 unter Druck. — 0,5 g Na, gelöst in ca. 10 ccm Methylalkohol, 1,9 g Phenol u. 1,9 g Chlormethoxybenzoesäure wurden nach dem Abdest. des Alkohols bis auf 190° erhitzt. Aus der wss. Lsg. der Schmelze wurde nach dem Abfiltrieren vom Cu die *5-Methoxyphenylsalicylsäure* (I.) durch verd. HCl gefällt. Blättchen aus A., F. 156°; wl. in W., Lg.; ll. in A., Bzl., Eg. — Bei 20 Min. langem Erhitzen der S. mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wurde das von DREHER und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 77; C. 93. I. 422), sowie von ULLMANN u. ZLOKASOFF (vergl. das vorstehende Ref.) beschriebene *2-Methoxyxanthon* (II.) erhalten. Sternförmig gruppierte Nadeln aus 50%ig. A., F. 131°; l. in A., Bzl., Eg.; die alkob. Lsg. fluoresziert blau, die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 grün. — Durch Erwärmen der Xylollsg. des Methoxyxanthons mit AlCl_3 u. Zers. des Rk.-Prod. mit Eiswasser wurde das *2-Oxyxanthon*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$, dargestellt. Gelbliche, verfilzte Nadeln, F. 240° (vgl. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1649; C. 92. II. 111); l. in sd. Bzl. und A., unl. in Lg. und W.; in stark verd., wss. NaOH mit gelber Farbe l. — Na-Salz. Gelbe Nadeln. — Aus 0,5 g Na, 10 ccm Methylalkohol, 1,9 g Methoxychlorbenzoesäure u. 2,9 g β -Naphthol wurde durch Erhitzen bis auf 200° bei Ggw. von etwas Cu *5-Methoxy- β -naphthylsalicylsäure*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$, in 80% Ausbeute erhalten. Sternförmig gruppierte Nadeln aus verd. A.; F. 160°; swl. in Lg., l. in Bzl., A., Eg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braun und fluoresziert grün. — Die mit PCl_5 versetzte Bzl.-Lsg. der S. gab bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit AlCl_3 und Zerlegung des Rk.-Prod. mit Eiswasser *2-Methoxynaphtoxanthon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$; Nadeln aus verd. A., F. 256°; ll. in sd. A. und Eg., l. in Ä. u. Bzl.; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. — Durch längeres Erhitzen mit überschüssigem AlCl_3 wurde die S. in *2-Oxyxanthon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$, übergeführt; schwach braune Nadeln aus verd. A., schm. zwischen 287 und 290°; l. in A. u. Eg. mit schwach gelber Farbe; die Lsg. in verd. NaOH ist gelb gefärbt; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert blaugrün. — Na-Salz. Gelbe Nadeln. — *4-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bildete sich zu 54% beim Erhitzen von methoxybenzoesaurem Kalium mit Anilin und Cu, zu 80% bei 1–2-stdg. Kochen einer Lsg. des K-Salzes in Anylalkohol mit Anilin, K_2CO_3 u. Cu. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 158°; ll. in A. und Eg. mit gelber Farbe; wl. in Bzl., swl. in sd. Lg.; l. in Alkalien. — Die S. gab mit konz. H_2SO_4 *2-Methoxy-*

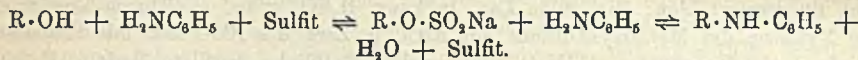


akridon (III.); gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 282–284°; die gelben Lsgg.

in A. und Eg. fluoreszieren grün, die Lsgg. in Bzl. und Toluol blau. — Anisidin kondensierte sich mit Methoxychlorbenzoesäure zu *4,2'-Dimethoxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$; gelbe, prismatische Nadeln aus Bzl.; F. 192°; unl. in W., swl. in Lg., l. in A., Eg. und Bzl. in der Siedehitze mit gelber Farbe. Die smaragdgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen braun u. fluoresziert grün. — Bei der Kondensation mit β -Naphthylamin entstand *4-Methoxyphenylnaphthylamin-2-carbonsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$; gelbe Nadeln, F. 171°; l. in A., Bzl., Eg. mit gelber Farbe; wl. in Lg., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2120—26. 17/6. [20/5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

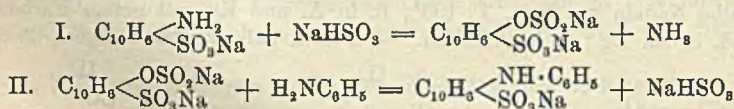
STELZNER.

Hans Th. Bucherer, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxyverbindungen*. 3. Mitteilung. (Mitbearbeitet von **A. Stohmann**.) *Darstellung der arylierten β -Naphthylamine und der β,β -Dinaphthylamine*. I. Allgemeiner Teil. In der 2. Mitteilung (J. f. pr. Chem. [2] 70. 359; C. 1904. II. 1501) hat der Vf. die Erweiterungen geschildert, deren die Sulfitrkk. fähig sind, insofern, als sie nicht nur für die Darst. und Umwandlung primärer, sondern auch mono- u. dialkylierter Amine zur Anwendung gelangen können. Neuerdings hat nun Vf. versucht, statt der aliphatischen die aromatischen Amine als Kondensationskomponenten in den Kreis der Sulfitmethoden zu ziehen, um auf diese Weise zu arylierten aromatischen Aminen zu gelangen. Das danach zu realisierende Reaktionsschema war folgendes:



Zur experimentellen Prüfung wurden zwei gegen Disulfit etc. als besonders reaktionsfähig bekannte OH-Verbb. gewählt, die 1,4-Naphtolsulfosäure und das Resorcin, und beide wurden mit Disulfit und überschüssigem Anilin erhitzt. Das experimentelle Ergebnis war in beiden Fällen negativ. Zwar bildeten sich die als Vorstufe zur Amidierung geltenden Schwefligsäureester, aber die erwarteten Aryl-derivate waren unter den innegehaltenen Bedingungen nicht entstanden.

Das weitere Studium und vor allem das Bekanntwerden eines Patents (DRP. 114974) der Farbenfabriken vorm FRIEDR. BAYER & COMP., Elberfeld, worin die Darst. von β,β -Dinaphthylaminen aus β -Naphthylaminen und Disulfit beschrieben ist, führten dann zu der Erkenntnis eines bemerkenswerten, bei den bisherigen Verss. des Vfs. nicht zutage getretenen Unterschieds im Verhalten der Schwefligsäureester der β -Naphthalinreihe gegenüber denen der α - und der Benzolreihe, derart, daß jene leicht mit aromatischen Basen im Sinne der Gleichung II reagieren, während die beiden letzten dies nicht tun. Demgemäß konnte *β -Naphthylamin-6-sulfosäure*, in der gleichen Weise, wie oben bei der 1,4-Naphtolsulfosäure und dem Resorcin angegeben, mit Bisulfit u. Anilin auf etwa 100° erhitzt, leicht in *Phenyl- β -naphthylamin-6-sulfosäure* übergeführt werden. Die dieser B. zu Grunde liegenden Vorgänge lassen sich in folgenden Gleichungen ausdrücken:

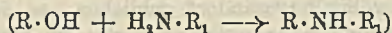


Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der α - und β -Naphthylamine, bzw. Naphtolschwefligsäureester, gibt Vf. noch nicht an.

Aus der Richtigkeit dieser Formulierung des Reaktionsverlaufes konnte weiter gefolgert werden, daß es für die Entstehung der Phenylnaphthylaminosulfosäure

gleichgültig sein müsse, ob man von der β -Naphthylamin- oder der β -Naphthol-sulfosäure ausgeht, da auch in dem letzten Falle die Bedingungen für die B. des β -Naphtholsulfosäure-Schwefligsäureesters gegeben sind. Der Vers. bestätigte diese Annahme und liefert damit einen Beweis für die Gleichwertigkeit der β -Naphthol- und der β -Naphthylaminoderivate bei der Darst. arylierter β -Naphthylamine und β,β -Dinaphthylamine. — Für technische Zwecke verdient die Darst. der Aryl- β -naphthylamine aus β -Naphtholen den Vorzug, da bekanntlich die β -Naphthylamine erst aus den β -Naphtholen gewonnen werden müssen, zudem ist es dem Vf. durch Ausgestaltung der Reaktionsbedingungen gelungen, bei Anwendung von β -Naphtholen ebenso günstige Ausbeuteverhältnisse zu schaffen, wie bei Anwendung der β -Naphthylamine. — Endlich hat Vf. mit Erfolg Verss. unternommen, auch die Dinaphthylamine auf einem direkteren Wege zu gewinnen, als ihn das oben erwähnte DRP. 114974 vorsieht. Es handelt sich darum, ausgehend von einem β -Naphthol-derivat, die Rk. so zu leiten, daß in einer einzigen Operation das gewünschte Endprod. entstand, z. B. aus 2,6-Naphtholsulfosäure unmittelbar die β,β -Dinaphthylamin-6,6-disulfosäure. Dies ist in der Weise gelungen, daß man 2,6-Naphtholsulfosäure (1 Mol.) mit neutralem Ammoniumsulfid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in Form einer 40%ig. wss. Lsg. auf dem Wasserbade erhitzte. Über den Mechanismus dieser Rk. gibt Vf. noch keine bestimmte Erklärung, jedenfalls aber mißt er den Schwefligsäureestern am Zustandekommen der Dinaphthylaminbildung eine große Rolle bei.

II. Spezieller Teil. In Gemeinschaft mit A. Stohmann hat Vf. begonnen, das im vorhergehenden geschilderte Verf. zur Darst. arylierter β -Naphthylamine eingehender zu bearbeiten. Die experimentellen Ergebnisse dieser Unters. sind zum Teil bereits früher (Z. f. Farben- u. Textilchemie 3. 57; C. 1904. I. 1012) veröffentlicht worden. Ein wesentlicher technischer Vorzug des neuen Verf. liegt darin, daß es bei viel niedrigeren Temperaturen, wie früher, zu arbeiten gestattet, ein Umstand, der störende Nebenrkk. und andere Komplikationen ausschließt. — In theoretischer Beziehung bietet die Darst. arylierter β -Naphthylamine mittels der Sulfitrk. auch noch insofern Interesse, als sie den eigentümlichen Fall der Kondensation zwischen einem OH- und einem NH_3 -Derivat



in einem sauren Medium, d. h. mittels Disulfitlg., darstellt, während aus den in früheren Mitteilungen (C. 1904. I. 811; II. 1501) angeführten Unterss. hervorgeht, daß Bisulfit im Gegenteil die Spaltung substituierter Amine in OH-Verb. und Amin herbeizuführen vermag. Darauf war auch die Umkehrbarkeit der Sulfitreaktionen zurückzuführen. Im Falle der Darst. arylierter β -Naphthylamine kann von einer Umkehrbarkeit der Rk. nur noch in beschränktem Maße die Rede sein. Durch Verss. wurde festgestellt, daß selbst durch 22-stdg. Kochen von 10 g *Phenyl- β -naphthylaminsulfosäure* mit einem großen Überschuss von Disulfit kaum 1 g β -Naphtholsulfosäure durch Spaltung erhalten wurde. Ebenso bei der Behandlung von Dinaphthylamin-disulfosäure. Zu berücksichtigen ist in beiden Fällen die geringe Löslichkeit der β -Naphthylaminoderivate in konz. Disulfit, wodurch die Umsetzung wahrscheinlich verzögert wird. Bezüglich des Einflusses, den gerade die Löslichkeitsverhältnisse ausüben, gewähren die meist weniger guten Ausbeuten bei der Herst. von ll. Arylderivaten einen Anhalt.

Ein eigenartiges, von dem der bisher untersuchten Naphthylaminsulfosäuren abweichendes Verhalten zeigt die *2,5-Naphthylaminosulfosäure*; sie liefert selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Disulfit große Mengen von β,β -Dinaphthyl-5,5-disulfosäure neben *2,5-Naphtholsulfosäure*. Außerdem lassen sich im Reaktionsprod. deutliche Mengen von β -Naphthylaminosulfosäure nachweisen, von

der es noch nicht mit Sicherheit erwiesen ist, ob sie die Ausgangs- oder eine neu gebildete isomere S. darstellt. Natürlich wird auch die Arylierung der 2,5-Naphtylaminosulfosäure durch ihr anormales Verhalten gegen Disulfit beeinflusst, wie aus einem angeführten Vers. folgt. — Über die Grenzen der neuen Sulfitreaktion ist anzuführen, daß alle β -Naphtylderivate, die zur B. schwefligsaurer Ester nicht befähigt sind (vgl. C. 1904. I. 881), nach der Sulfitmethode nicht arylierbar sind. Ebenso wenig gelang die Überführung von Anthrachinonderivaten und des 3,6-Dioxynaphtochinolin in Arylidoderivate nach der Sulfitmethode. Auch bezüglich der zweiten Komponente, der arylierenden Amine hat Vf. auffallende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit beobachtet; als besonders reaktionsfähig haben sich p-Aminophenol und p-Phenylendiamin erwiesen, dann folgen Anilin, Toluidin, Xylidine etc.; träge reagieren Benzidin und β -Naphtylamine. Parafuchsin liefert mit β -Naphtylderivaten in befriedigender Weise fast rein blaue β -naphtylsubstituierte Fuch sine. — Auf das besondere Verhalten der β -Oxynaphtoesäure und ihrer Derivate gegenüber Disulfit hat Vf. bereits früher (Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 477; C. 1902. II. 990) hingewiesen: die S. geht beim Erhitzen mit Bisulfit bekanntlich unter CO_2 -Abspaltung in β -Naphtol, mit neutralem Ammoniumsulfid und NH_3 in β -Naphtylamin über. Aus dieser Eigenschaft der β -Oxynaphtoesäure hat Vf. Nutzen zu ziehen verstanden, indem er die S. an Stelle von β -Naphtol zur Sulfitrk. heranzog. Auf diese Weise konnten Ausbeuten an Phenyl- β -naphtylamin bis 60 % erzielt werden, während sich β -Naphtol selbst wie Anilin nur mit ca. 5 % Ausbeute kondensiert. Auch primäre Amine, die, wie Benzidin und β -Naphtylamin, sich mit β -Naphtolen als nahezu reaktionslos erwiesen (vgl. oben), reagieren glatt mit β -Oxynaphtoesäure.

Im *Dimethylanilin* hat Vf. in Gemeinschaft mit A. Stohmann noch ein anderes Mittel kennen gelernt, um die Reaktionsfähigkeit der β -Naphtylderivate gegenüber primären aromatischen Aminen zu erhöhen. Bei einem Ansatz, bestehend aus 25 g Schäffersalz, 235 g Disulfitlsg., 100 g H_2O , 7,5 g Anilin und a) 7,5 g Dimethylanilin, b) 15 g Dimethylanilin, wurde a) die Ausbeute an Phenylnaphtylaminsulfosäure auf 86 %, b) auf 100 % der Theorie gebracht, während der gleiche Ansatz ohne die tertiäre Base das Endprod. nur in einer Ausbeute von 50 % lieferte. Das Dimethylanilin war dabei völlig unverändert geblieben, es scheint sich in dem vorliegenden Falle also um eine katalytische Wrkg. zu handeln. Durch die Ggw. von Dimethylanilin wird außerdem auch die B. des Schwefligsäureesters aus der 2,6-Naphtolsulfosäure + Bisulfit, die unter gewöhnlichen Bedingungen sehr mangelhaft ist, begünstigt.

An einem Beispiel gibt Vf. endlich die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Entstehung eines Arylidokörpers. Zur Unters. dienten wieder Schäffersalz und Anilin; die Feststellung der Ausbeuten geschieht am besten durch Best. des nicht in Rk. getretenen Anilins. Abgesehen natürlich von der Verwendung des Dimethylanilins oder eines anderen „Katalysators“ lieferten folgende Mengenverhältnisse bei der Darst. der *Phenyl- β -naphtylamin-6-sulfosäure* die besten Ausbeuten: 1 Mol. 2,6-Naphtolsulfosäure, 4 Mol. Disulfit in Form einer 20 % ig. Lsg. und ein reichlicher Überschufs (5–8 Mol.)⁴ von Anilin.

Im Anschluß hieran gibt Vf. noch eine Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse einiger Aryl- β -naphtylaminsulfosäuren, aus der zu erschen ist, wie auffallend die Verschiedenheiten zwischen isomeren und sonst verwandten Verb. aus dieser Gruppe sein können. Die Einzelheiten mögen im Original nachgelesen werden. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 433–51. 23/5. [18/4.] Dresden. Lab. für Farbchemie u. Färbereitechnik der Techn. Hochschule.)

HÖNIGSBERGER.

Francis Robert Japp u. James Wood, *Kondensationen von Phenanthrachinon*

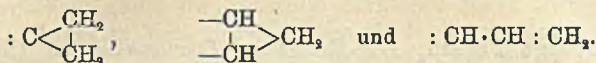
mit *Ketoverbindungen*. (J. Chem. Soc. London 87. 712—15. Mai. Aberdeen. Univ. Chem. Department. — C. 1905. I. 261.) POSNER.

Arthur George Perkin, *Die Formel des Cyanomaklurins*. Obgleich *Cyanomaklurin* dem *Katechin*, $C_{15}H_{14}O_8$, nahe verwandt ist, und die Analysen seiner Derivate mit der Annahme übereinstimmen, daß beide isomer sind (vergl. PERKIN, Proceedings Chem. Soc. 20. 171; C. 1904. II. 438), zeigen neue Analysen der Verb. selbst, daß wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{12}O_8$ richtig ist. Bei der Kalischmelze entsteht daraus β -*Resorcylsäure*, nicht, wie früher angegeben, *Methylresorcylsäure*, u. *Resorcin*. — *Diazobenzolcyanomaklurin*, $C_{15}H_{12}O_8(C_6H_5N_2)_2$, entsteht in bekannter Weise. Sintert bei 225°. F. 245—247° unter Zers. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es anscheinend eine *Triacetylverbindung*, $C_{15}H_9O_8(C_6H_5N_2)_3(C_2H_5O)_3$. Orangerote Nadeln aus Bzl. F. 209—210°. — *Acetylcyanomaklurin*, $C_{15}H_7O_8(C_2H_5O)_5$, entsteht nur in Pyridinlsg. mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus Aceton + A. F. 136—138°. — *Benzoylcyanomaklurin*, $C_{15}H_7O_8(C_7H_5O)_5$, entsteht ebenfalls in Pyridinlsg. Prismen aus Aceton + A. F. 171—173°. Beim Kochen mit Eg. und Salzsäure bildet Cyanomaklurin ein braunes, amorphes Prod. von sehr hohem Mol.-Gew. (Proceedings Chem. Soc. 21. 160. 12/5.; J. Chem. Soc. London 87. 715—22. Mai. Leeds. Clothworkers' Research Lab.) POSNER.

A. Endemann, *Mitteilung über die Frage der Konstitution der Abietinsäure*. TSCHIRSCH und STUDER (Arch. der Pharm. 241. 523; C. 1903. II. 1179) haben zuerst auf die Beziehungen zwischen *Abietinsäure* und Reten hingewiesen u. eine Konstitutionsformel für die *Abietinsäure* aufgestellt, die zwei OH-Gruppen, aber keine COOH-Gruppe enthält. Eine Bestätigung ihrer Annahme, daß *Abietinsäure* ein Retenderivat sei, sehen die genannten Autoren darin, daß sich Reten im Boden alter Fichtenwälder findet. VESTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4200; C. 1904. I. 288) hat Reten aus *Abietinsäure* durch Dest. mit Schwefel erhalten. Obgleich diese Tatsachen auf Beziehungen zwischen Reten und *Abietinsäure* hinweisen, hält es Vf. noch für zweifelhaft, ob der dritte Ring des Phenanthrenkerns ursprünglich vorhanden ist oder sich erst während der langen Zeitepoche, welche die B. von Reten im Boden erfordert, bezw. bei der heftigen Rk. mit Schwefel aus zwei aliphatischen Seitenketten bildet. *Abietinsäure* enthält, entgegen der Annahme von TSCHIRSCH und STUDER, eine COOH-Gruppe. Dies folgt daraus, daß beim Erhitzen von *Abietinsäure* mit Essigsäure im Rohr ein Öl entsteht, das, nach Entfernung von überschüssigem Anhydrid und Essigsäure, beim Verseifen mit alkoh. KOH und Dest. mit H_3PO_4 und Wasserdampf die einem Molekül entsprechende Menge Essigsäure gibt.

Bei der Oxydation von *Abietinsäure* mit $KMnO_4$ ist bisher nur CO_2 , Ameisen- und Essigsäure und von MACH in stark alkal. Lsg. eine S. $C_{10}H_{16}O_8$ erhalten worden. Durch Oxydation in stark verd. schwefelsaurer Lsg. gelang es dem Vf., weniger weit oxydierte Prodd. zu fassen. Es wurde ein Gemisch zweier SS. erhalten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Bzl. getrennt werden konnten. Die schwerer l. ist eine zweibasische S. von der Formel $C_{16}H_{24}O_8$, kleine Kristalle (aus W.), die $1H_2O$ enthalten, F. (lufttrocken) 80°; (wasserfrei) 111—113°, hält beim Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln leicht Lösungsmittel zurück, unl. in PAe. Diese S. entsteht aus *Abietinsäure* durch Entfernung der Gruppe C_3H_4 und Addition von O_2 . Sie gibt eine ölige Diacetylverb. Ba-Salz, $C_{16}H_{22}O_4Ba \cdot 3H_2O$, mkr. Säulen. — Die in Bzl. leicht l. S. hat die Zus. $C_{16}H_{24}O_8$, sie ist einbasisch u. enthält eine COH-Gruppe, F. 188°. Die S., wie ihre Salze, konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden. Ist in W., im Gegensatz zur Dicarboxylsäure,

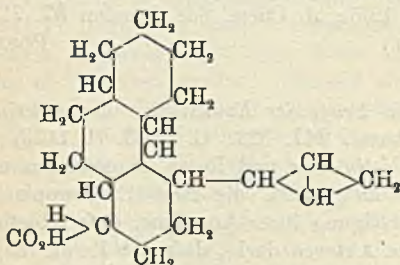
wl. — Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Abietinsäure eine Seitenkette C_4H_8 , d. i. $\cdot CH : C_3H_4$ enthält. Für C_3H_4 sind drei Gruppierungen möglich:



TSCHIRSCH und STUDER (Arch. der Pharm. 241. 495; C. 1903. II. 1178) haben aus amerikanischem Kolophonium drei Abietinsäuren (α , β und γ) isoliert, von denen die beiden letzteren die Tendenz besitzen, in die α -Modifikation überzugehen. Vf. nimmt deshalb an, daß im käuflichen Harz alle drei Gruppierungen vorhanden sind. Bei seinen Oxydationsverss. gelang es dem Vf., aus den Mutterlaugen der beschriebenen SS. Malonsäure zu isolieren. Die untersuchte Abietinsäure enthält

demnach den Kern $\begin{array}{l} -CH \\ | \\ > CH_2 \\ | \\ -CH \end{array}$. Bei analogen Verss. mit käuflichem Harz wurde

neben Malonsäure auch eine flüchtige S. erhalten, die wahrscheinlich Akrylsäure ist. Vf. hält es für möglich, daß im rohen Terpentin vorwiegend die Gruppe $: CH \cdot CH : CH_2$ enthalten ist, die bei der Oxydation Akrylsäure gibt, und daß bei



der zur Gewinnung von Terpen-
tinöl u. Harz nötigen Behandlung
eine Kondensation zu der Malon-
säure liefernden Gruppe stattfindet.
Unter der Annahme, daß Abietin-
säure ein Retenderivat ist, muß
ihr die nebenstehende Formel zu-
erteilt werden. Sie wäre demnach
ein Derivat eines vollkommen hy-
drierten Phenanthrens, bei dem ein
H durch COOH ein anderes durch

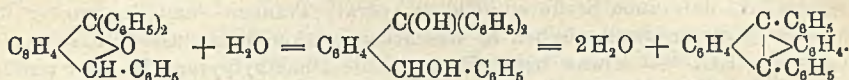
die Gruppe C_4H_8 ersetzt ist. Die beiden bei der Oxydation gebildeten SS. würden dann *Tetradekahydrophenanthralcarbonsäure*, $C_{16}H_{24}O_3$, u. *Tetradekahydrophenanthren-dicarbon-säure*, $C_{16}H_{24}O_4$, darstellen. SS. von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ könnten die Seitenkette C_4H_8 besitzen und bei der Oxydation Propionsäure geben. (Amer. Chem. J. 33. 523—34. Juni.)

ALEXANDER.

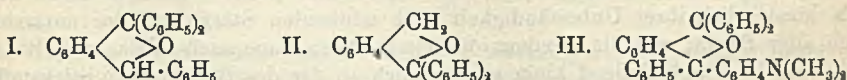
J. Ville und E. Derrien, *Über das Methämoglobin und seine Fluorverbindung*. (Vgl. C. 1905. I. 1152 u. 1703). Vff. wenden sich gegen die Ausführungen von PIETRE u. VILA (C. 1905. I. 753. 1034. 1414) u. legen dar, daß das von diesen Autoren im Blutspektrum beobachtete Band $\lambda = 634$ einer teilweisen Methämoglobinisierung des Oxyhämoglobins zugeschrieben werden müsse. Diese Methämoglobinisierung trete sehr langsam in Erscheinung. Freilich zeige auch frisches Blut in wss. Lsg. bereits das Band $\lambda = 634$, aber nur dann, wenn es, wie es die genannten Autoren getan haben, in einer 20 cm hohen Schicht beobachtet werde, während dieses Band erst nach ziemlich langer Zeit sichtbar werde, wenn die Beobachtungen an einer verhältnismäßig dünnen Schicht der Blutlsg. angestellt würden. Diese Methämoglobinisierung des Oxyhämoglobins scheint in dem Augenblick zu beginnen, wo der Blutfarbstoff von seinem Globulinkomplex getrennt wird, da isotonische Lsgg. diese Erscheinung nicht zeigen. — Die Kristalle der Fluorverb. des Methämoglobins charakterisieren sich nicht durch ihre Kristallform, sondern durch ihren Dichroismus und ihr Spektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1549—51. [5/6.*]) DÜSTERB.

A. Guyot und J. Catel, *Synthesen in der Anthracenreihe. Kondensation der Benzodihydrofurfuranderivate in γ -substituierte Anthracenderivate*. Die kürzlich

(C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 254. 1348; C. 1905. I. 679; II. 137) beschriebenen Benzodihydrofurfuranderivate u. deren Hydratationsprodd. gehen unter dem Einfluss von konz. H₂SO₄ sehr leicht in γ -substituierte Anthracenderivate über. Man löst 1 Tl. des Furfuranderivates in 5—10 Tln. Bzl., setzt 3 Tle. konz. H₂SO₄ hinzu und schüttelt kräftig; nach einigen Minuten ist die Kondensation beendet. Die Rk. vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichungen:



So liefert Triphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran (I.) das Diphenylanthracen der obigen Gleichung, Diphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran, C₆H₄<(CH·C₆H₅)₂>O, und Diphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran (II.) das Phenylanthracen. Dimethylaminotetraphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran (III.) geht in γ -Dimethylaminotriphenyl- γ -hydroxydihydroanthracen, (C₆H₅)₃C<(C₆H₄)₂>C(OH)·C₆H₄N(CH₃)₂, über, welches letzteres beim Erhitzen mit einem geringen



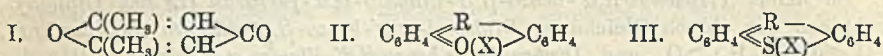
Überschuss von Dimethylanilin in essigsaurer Lsg. die beiden stereoisomeren cis- und trans-Formen des s. γ -Tetramethyldiaminotetraphenyldihydroanthracens (HALLER und GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 343; C. 1905. I. 745) liefert. — o-Benzhydryltriphenylcarbinol, C₆H₅·CHOH·C₆H₄·C(OH)(C₆H₅)₂, geht in Diphenylanthracen, o-Dibenzhydrylbenzol, C₆H₄(CHOH·C₆H₅)₂, und das Carbinol, CH₂OH·C₆H₄·C(OH)(C₆H₅)₂, in Monophenylanthracen über.

Das Carbinol, CH₂OH·C₆H₄·C(OH)(C₆H₅)₂, entsteht neben anderen Prodd. bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das Phtalid; durch Einw. von HCl in der Hitze auf die essigsäure Lsg. dieser Verb. geht dieselbe quantitativ in Diphenyl- α, α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furfuran (II.) über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1460—64. [29/5.*.] DÜSTERBEHN.

George Young, C-Phenyl-s-triazol. (J. Chem. Soc. London 87. 625—28. Mai. — C. 1905. I. 1708.) POSNER.

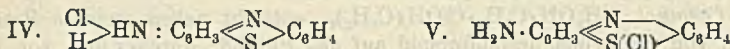
A. Hantzsch, Über Oxonium- und Ammoniumsalze. Seit Entdeckung der Säureadditionsprodd. des Dimethylpyrons und deren Auffassung als Oxoniumsalze ist das Gebiet der letzteren auf Kosten der Ammoniumsalze so weit ausgedehnt worden, dass u. a. auch die bisher allgemein gebräuchlichen chinoiden Ammoniumsalzformeln von Farbstoffen der Oxazin- u. Thiazinreihe durch Oxonium- u. Thioniumformeln (KEHRMANN, GREEN) ersetzt worden sind. Auf Grund physikochemischer Unterss. — im besonderen durch den Vergleich der Leitfähigkeiten von derartigen Salzen mit zweifellosen Oxonium- und Ammoniumsalzen — kommt Vf. jedoch zu dem Schluss, dass das Verhalten der erwähnten Farbstoffsalze, wie überhaupt aller analogen Salze mit Aminogruppen, nur mit der älteren Auffassung im Einklang steht. — Dimethylpyron (I.), das man am besten durch Zerlegen seines trocknen Chlorhydrats mit BaCO₃ in absol. A. darstellt, liefert mit in absol. Ä. gel. konz. H₂SO₄ das saure Sulfat, C₇H₆O₂·H₂SO₄, als sehr hygroskopische, aus A. durch Ä. fällbare, in überschüssiger S. ll., kristallin. M. — Das Chlorhydrat ist in wss. Lsg. fast gänzlich hydrolysiert; die Leitfähigkeit dieser Lsg. ist nahezu so groß wie die der freien HCl; die kleine Differenz wird nicht durch Salzbildung, sondern durch physikalische Zustandsänderung des Mediums bedingt, denn auch Nichtelektrolyte oder sehr schwache Elektrolyte, z. B. Rohrzucker und Chloralhydrat, drücken die

Leitfähigkeit der HCl unter gleichen Bedingungen fast ebenso stark herab wie Dimethylpyron. — Der Leitfähigkeitsrückgang ist in allen diesen Fällen — ähnlich wie dies auch bei NaOH durch Zusatz von Pyridin geschieht — hauptsächlich auf eine Hemmung der Ionenbeweglichkeit zurückzuführen. — Die Leitfähigkeit des Dimethylpyronsulfats ist viel geringer als bei der H₂SO₄; dies deutet jedoch nicht auf eine größere Beständigkeit des Salzes hin, sondern wird durch die Tatsache erklärt, daß auch Stoffe wie Chloralhydrat, Trauben- und Rohrzucker die Leitfähigkeit dieser zweibasischen S. wesentlich stärker beeinflussen, als die der einbasischen HCl. — Etwas beständiger als die Dimethylpyronsalze sind tertiäre Oxonium- und Thioniumsalze der Typen II. und III.; doch l. sich keines derselben

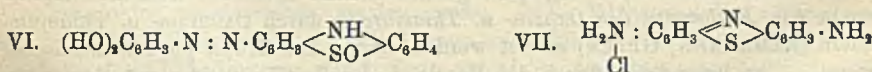


in reinem W. unzers. auf, und die direkte Best. ihrer Hydrolyse war deshalb nicht ausführbar. Die Trialkylsulfoniumsalze, R₃S·X, sind dagegen vollkommene Analoge der Tetraalkylammoniumsalze, R₄N·X. — Die wirklichen Oxoniumbasen stehen deshalb hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit und minimalen Stärke auf der untersten Stufe aller Basen, und die Tendenz des vierwertigen Sauerstoffs, Salze und Basen zu bilden, ist verschwindend klein im Vergleich zu der des fünfwertigen Stickstoffs.

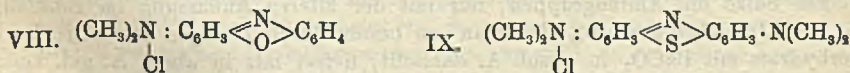
Durch Einführung von Aminogruppen in die Benzolkerne der *Phenoxazonium-* und *Phenazthioniumsalze* wird die Natur dieser Verbb. sehr wesentlich geändert, trotzdem glaubt Vf. nicht, daß hier — der Ansicht KEHRMANN'S (LIEBIG'S Ann. 322. 1; C. 1902. II. 219) entsprechend — Derivate des vierwertigen O, bezw. S vorliegen, u. daß z. B. BERNTHSENS Formel IV. des „salzsauren Iminothiodiphenylamins“ durch KEHRMANN'S Thioniumformel V. zu ersetzen sei. Der Vers. KEHR-



MANN'S, die NH₂-Gruppe durch die Diazotierbarkeit des Farbstoffs und Kuppelung mit Resorcin nachzuweisen, muß als mißlungen gelten, da der erhaltene Azokörper VI. sich nicht von dem unveränderten Diazoniumsalz, sondern von einem aus ihm durch Aufnahme von W. entstandenen Leukosalz ableitet. — Die Best. der Hydrolyse scheiterte bei den Monoamino-, Monoanilino- und Dianilinophenazthioniumchloriden an der geringen Löslichkeit dieser Salze, denn auch das Monoanilinosalz ist — entgegen der Angabe KEHRMANN'S — in W. unl., und ebenso verhalten sich die Bromide u. Nitrate. — Eine eingehendere Unters. des physikochem. Verhaltens war dagegen bei den II. Salzen der Diaminophenoxonium- und -thioniumverbb. leicht durchführbar. Das *Lauthsche Violett* (VII.) und das *Meldolblau* (VIII.) er-

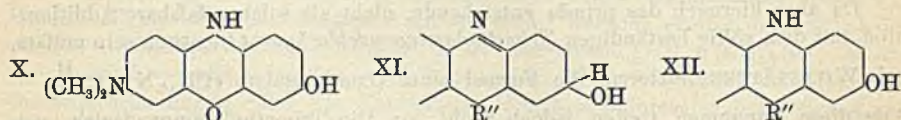


wiesen sich hierbei, wie das schon früher (HANTZSCH, OSSWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 278; C. 1900. I. 595) untersuchte Methylenblau (IX.) als nicht hydro-



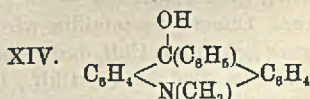
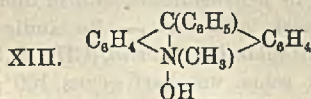
lysierte Neutralsalze; sie zeigten fast dieselben Leitfähigkeitswerte wie das Parosanilinechlorid, u. ihr Leitfähigkeitszuwachs (ca. 14 Einheiten) war mit steigender Verdünnung nicht wesentlich höher als der des NH₄Cl und KCl (ca. 12, bezw. 13 Einheiten). — Auch die aus diesen — schon hierdurch im scharfen Gegensatz zu den Oxoniumsalzen stehenden — Verbb. sich ableitenden Basen verhalten sich

genau wie Ammoniumbasen, da sie sich, je nach ihrer Konstitution, entweder zu Pseudobasen isomerisieren oder zu Ammoniakbasen anhydrisieren, oder, falls eine intramolekulare Veränderung nicht möglich ist, als quartäre, den Ätzalkalien ähnliche Ammoniumbasen in Lsg. bleiben. — Die echte Meldolabase ist nur vorübergehend nachzuweisen: infolge rasch eintretender Wanderung der OH-Gruppe an das in p-Stellung befindliche N-Atom und von dort aus an das p-ständige C-Atom entfärbt sich die intensiv blauviolette Lsg. bald; die Entstehung der Pseudobase X. läßt sich durch vorsichtigen Zusatz von HCl zur entfärbten Lsg. nachweisen, worauf sich die blaue Lsg. des ursprünglichen Farbstoffs zurückbildet. — Diese Umwandlungen entsprechen durchaus den früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 291; C. **1900**. I. 595. — Die dort gegebenen Formeln XI. für die Pseudobasen müssen durch XII. ersetzt werden) bei den *Flavindulinen* u. ihren Analogen festgestellten. —



Die Base des LAUTHschen Violetts ist etwas beständiger, ihre letzten Reste verschwinden sogar nur sehr langsam in der fast völlig entfärbten Fl. — Die echte *Methylenblaubase* ist in wss. Lsg. völlig stabil; der allmählich eintretende geringe Rückgang der Leitfähigkeit muß auf Absorption von CO₂ oder autokatalyt. Zers. unter B. von Methylenazur zurückgeführt werden.

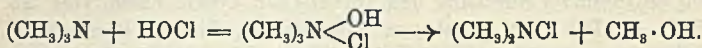
Das verschiedene Verhalten dieser Basen ist durch Thionium- und Oxoniumformeln nicht gut zu erklären, da in diesem Fall nicht zu verstehen wäre, weshalb durch Einführung von 1 oder 2 Amino-, bezw. Dimethylaminogruppen die nur minimal basischen Oxoniumhydroxyde zu kaliähnlichen Basen werden sollten, denn BREDIG (Z. f. physik. Ch. **13**. 289) hat gezeigt, daß beim Eintritt von NH₃ oder N(CH₃)₂ in Monamine die Stärke dieser Basen nicht wesentlich verändert wird (vergl. hierzu auch BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 578; C. **1905**. I. 821). — Ganz ähnliches gilt für die *Carboniumsalze*, R₃C·X, die in wss. Lsg. fast total hydrolysiert sind; die Carboniumbasen müssen demnach, ebenso wie die Oxoniumhydroxyde, sehr schwache Alkalien sein, und die Einführung von NH₃ u. N(CH₃)₂ kann sie nicht gut in die alkaliähnlichen Fuchsin- und Kristallviolettbasen umwandeln. Auch in den *Triphenylmethanfarbstoffen* müssen die Säurereste demnach am N haften; die mit den eigentlichen Farbstoffbasen isomeren Carbinole müssen Pseudobasen sein, entstanden durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff zum Carbinolkohlenstoff. Diese Ansicht wird gegenüber der Carboniumtheorie auch dadurch gestützt, daß selbst die starken *Methylakridiniumbasen*, z. B. XIII., sich zu indifferenten Pseudobasen, den Methylakridolen (XIV.), isomerisieren.



— Wollte man diesen Übergang nicht durch intramolekulare Umlagerung, sondern durch Annahme einer ionisierbaren Ammoniumvalenz und deren Umwandlung in den gewöhnlichen Zustand erklären, so sollte eine derartige *Ionoisomerie*, R₄N⁺·OH⁻ → R₄N·OH, auch bei anderen quartären Ammoniumhydraten auftreten, was nicht der Fall ist, da nur die intramolekular veränderlichen Ammoniumbasen in Pseudobasen überzugehen vermögen. — Zu BAEYERS *Theorie der Carboniumvalenz* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 570; C. **1905**. I. 821) bemerkt Vf., daß die B. der farbigen Sulfate aus dem farblosen p-Trihalogentriphenylcarbinolen durch B. ortho-

chinoider Salze gedeutet werden kann. Der Vf. stimmt aber mit BAEYER prinzipiell darin überein, daß unsere zu starren Strukturformeln u. zu engen Begriffe vom Wesen der Valenz eine befriedigende Deutung gewisser Beobachtungen nicht mehr zulassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2143—54. 17/6. [22/5.] Leipzig.) STELZNER.

A. Hantzsch u. Wilhelm Graf, *Über Additionsprodukte tertiärer Amine*. Bei der *Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin* erhielten WILLSTÄTTER und IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1636; C. 1900. II. 115) Dimethylchloramin, dessen B. sie wie folgt formulierten:

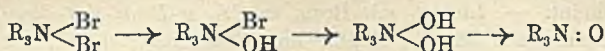


Da aber hiernach das primär entstehende, nicht als solches faßbare Additionsprod. mit dem völlig beständigen *Trimethylaminoxidchlorhydrat* identisch sein müßte, gab WILLSTÄTTER letzterem die Formel eines Oxoniumsalzes $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$. — Alle diese Annahmen treffen jedoch nicht zu: Die Trimethylaminoxidsalze, von welchen das Jodid auch aus Hydroxylamin und Jodmethyl entsteht, sind zufolge ihrer Leitfähigkeit in W. nur wenig hydrolytisch gespalten ($v_{1024-33} = 40$) und größtenteils normal ionisiert, verhalten sich also wie wirkliche Trimethyloxyammonium- und nicht wie Oxoniumsalze (vgl. das voranstehende Ref.). Das WILLSTÄTTERSche Zwischenprod. ist (vgl. das folgende Ref.) überhaupt kein Salz, sondern *Trimethylchlorammoniumhydroxyd*, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl})] \cdot \text{OH}$, während die Verbb. des Trimethylaminoxids mit SS. echte Ammoniumsalze, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{X}$, darstellen. — Trimethylamin vereinigt sich, wie die Größe der Leitfähigkeitszunahme erkennen ließe, mit unterchloriger S. zu dem Salz $(\text{CH}_3)_3\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OCl} \end{array} \right.$; dieses sehr unbeständige Hypochlorit zerfällt dann zum Teil auch unter B. von HCl.

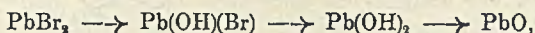
Bei der *Einwirkung von Brom auf Trimethylamin* entsteht (vgl. REMSEN, Amer. Chem. J. 18. 91) das *Dibromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$, u. nicht, wie NORRIS (Amer. Chem. J. 20. 51) angibt, ein Salz der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}$, denn die Eg.-Lsg. des Bromids zerlegte zwei Mol. KJ unter Jodabscheidung. Rotgelbe Blättchen aus Chlf. oder Eg.; schm. bei 85—86° zu einer gelbbraunen Fl., die sich gegen 170° unter Entw. von HBr zers.; riecht nach Brom und zerfällt an feuchter Luft sehr rasch; unl. in Ä., CS_2 , Lg., swl. in Bzl., Toluol, leichter in CHCl_3 , CCl_4 und Eg.; wird von A. unter B. von HBr u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ zers.; wird von W. nur langsam angegriffen, denn erst nach wiederholtem Eindampfen der Lsg. hat sich $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HBr}$ gebildet. — Die Bromide tertiärer Anilinbasen (vgl. FRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2338; C. 1904. II. 431) sind außerordentlich unbeständig: das *Dimethylanilindibromid*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{NBr}_2$, ging selbst bei —40° fast momentan in *p-Bromdimethylanilin* und HBr über; auch Dimethyl-p-toluidin wird von Brom rasch verändert. — Beständiger ist das in stark gekühltem Chlf. darstellbare *p-Bromdimethylanilindibromid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{NBr}_2$; gelbrote Nadeln aus Chlf., CCl_4 oder Eg.; schm. unscharf gegen 100°; fast unl. in W., CS_2 , Lg., Ä.; zers. sich langsam beim Aufbewahren, rasch in Berührung mit A., konz. H_2SO_4 oder alkoh. NH_3 . — Mit Alkalien, Ag_2O u. HgO zerfallen die Dibromide sofort in tertiäre Amine, Brommetalle u. unterbromige S., welche letztere dann sekundär auf das tertiäre Amin unter B. eines Dialkylbromamins einwirken kann. Die erwarteten Oxybromide, $\text{R}_3\text{N}(\text{OH})\text{Br}$, bezw. die durch Abspaltung von HBr aus ihnen entstehenden N-Oxyde, $\text{R}_3\text{N} : \text{O}$, konnten nicht beobachtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2154—61. 17/6. [22/5.] Leipzig.) STELZNER.

A. Hantzsch, *Zur Konstitution der Ammoniumsalze*. Die am Schluß des voran-

stehenden Ref. erwähnte Unmöglichkeit, die Bromide tertiärer Basen in Oxybromide und Aminoxyde überzuführen:



ist mit der üblichen Auffassung dieser Verbb. als Derivate des 5-wertigen Stickstoffs nicht in Einklang zu bringen, denn die erwähnten Rkk. sollten dann ganz analog wie bei den echten Dihaloidsalzen zweiwertiger Metalle, z. B.:

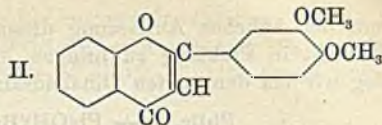
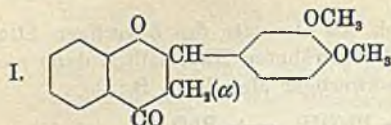


verlaufen. — Da nun die Aminoxyde und die Trialkyloxyammoniumbromide recht stabile Verbb. sind, so kann die Unmöglichkeit obiger Umwandlung nicht auf Unbeständigkeit der Zwischenprodd. zurückgeführt werden; ebenso unerklärlich ist es, daß „Trimethylamindibromid“ durch KOH anscheinend glatt in $(CH_3)_3N + KOBr$ zerlegt wird. — Alle diese Tatsachen lassen sich jedoch auf Grund der WERNERschen Anschauungen über die Konstitution der Ammoniumsalze befriedigend erklären. Nimmt man an, daß der N in den Ammoniumsalzen garnicht fünfwertig ist, sondern nur vierwertig fungiert, während das Anion der Ammoniumsalze sich extraradikal in der Bindungssphäre eines oder — was Vf. für wahrscheinlicher hält — aller vier der mit dem N zum Ammonium zusammengetretenen Gruppen befindet, so erhält „Trimethylaminchlorhydrat“ die Formel $[(CH_3)_3NH]Cl$, während „Trimethylamindibromid“ dann als *Trimethylbromammoniumbromid*, $[(CH_3)_3NBr]Br$, erscheint, womit auch sein Verhalten bei der Molekulargewichtsbest. in Eg. übereinstimmt. Bei der Einw. von KOH muß sich dann das Hydroxyd $[(CH_3)_3NBr]OH$ bilden, das in $(CH_3)_3N + BrOH$ zerfällt, nicht aber in das Oxybromid $[(CH_3)_3N(OH)]Br$ oder das Oxyd $(CH_3)_3N : O$ übergehen kann. Trimethoxyammoniumbromid und Trimethylbromammoniumhydroxyd erscheinen demnach als *Koordinationsisomere*; mit ihnen ist das nur in verd. Lsg. existenzfähige *Trimethylaminhypobromit*, $[(CH_3)_3NH]OBr$, strukturisomer. — Für den Verlauf der *Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin* (vgl. das voranstehende Ref.) bleibt dann noch die weitere Annahme zu machen, daß diese S. (analog wie die unterjodige S.) nicht nur in $H + OCl'$, sondern partiell auch in $Cl' + OH'$ zu dissociieren und demnach mit dem Amin die Verbb. $[(CH_3)_3NH]OCl$ u. $[(CH_3)_3NCl]OH$ zu liefern vermag. Letztere wird als schwaches Ammoniumhydrat sich leicht zers., wobei das Hydroxyl nicht nur mit dem Cl als $ClOH$, sondern auch mit einem Methyl als $CH_3 \cdot OH$ austreten kann. — Diesen gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffs sprechenden Tatsachen reiht sich die Nichtexistenz von Stickstoffpentaalkylen u. auch von Verbb. wie das *Äthylidiazonium*, $(C_2H_5)(C_2H_5)N : N$, an, welches sich nach TICHWINSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36. 1052; C. 1905. I. 79) primär aus Diazoniumsalzen u. Zinkäthyl bilden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2161—64. 17/6. [22/5.] Leipzig.)

STELZNER.

J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki, Über hydroxylärmere Vorstufen des Fisetins. Von den 14 möglichen Verbb. dieser Art sind in den letzten Jahren durch KOSTANECKI und seine Mitarbeiter bereits 12 dargestellt worden; es fehlten nur noch das 3',4'-Dioxyflavon und das 3',4'-Dioxyflavonol, deren Synthese nunmehr ebenfalls gelungen ist. — Aus *Veratrumaldehyd*, $(CH_3O)_2{}^3,4C_6H_3 \cdot CHO$, und *o-Oxyacetophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, wurde nach dem Verf. von FEUERSTEIN und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 715; C. 98. I. 1187) das *2'-Oxy-3,4-dimethoxychalkon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, bereitet; orangegelbe Tafeln aus A.; F. 115°; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotgelb. — Werden 5 g Chalkon mit 150 g HCl u. etwas A. so lange gekocht, bis die anfangs gelbrote Fl. dunkelrot geworden

ist, so bildet sich *3',4'-Dimethoxyflavanon* (I). Blättchen aus A.; F. 123—125°; Lsg. in alkoh. NaOH orange; konz. H₂SO₄ färbt die Kriställchen rot, während die Lsg. orangefarbt erscheint. — Liefert mit Brom in CS₂ *α-Brom-3',4'-dimethoxyflavanon*, C₁₇H₁₅O₄Br; Prismen aus Bzl.-A.; F. 160° unter Gasentw.; spaltet mit alkoh. KOH



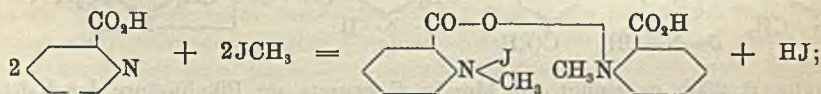
HBr ab unter B. von *3',4'-Dimethoxyflavon*, C₁₇H₁₄O₄. Nadeln aus A.; F. 154 bis 155°; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb; die verd. alkoh. Lsg. fluoresziert intensiv violett. — Von konz. HJ wird der Äther zum *3',4'-Dioxyflavon*, C₁₅H₁₀O₄, verseift; hellgelbe Drusen aus A.; F. 243°; in verd. NaOH mit helloranger Farbe ll.; konz. H₂SO₄ färbt die Kristalle intensiv gelb u. löst sie mit schwach grünlichgelber Farbe; Tonerdebeize wird hellgelb, Eisenbeize je nach ihrer Stärke grau bis schwarz angefärbt. — *3',4'-Diacetoxyflavon*, C₁₅H₈O₇(O·COCH₃)₂. Nadeln aus verd. A.; F. 171°. — Bei der Einw. von Amylnitrit + HCl auf eine h. alkoh. Lsg. der Verb. I. entsteht *α-Iso-nitroso-3',4'-dimethoxyflavanon*, C₉H₅O₉(N·OH)·C₈H₃(OCH₃)₂; zu Rosetten vereinigte Nadeln aus wenig Bzl.; zers. sich bei 159° unter Gasentw.; in verd. NaOH mit gelber Farbe ll.; färbt Kobaltbeize orangegelb; gibt beim Kochen mit Eg. + 10% ig. H₂SO₄ *3',4'-Dimethoxyflavonol* (II). Gelbe Nadeln aus A.; F. 199—200°; Lsg. in konz. H₂SO₄ intensiv gelb; die ebenfalls gelbe Lsg. in NaOH scheidet beim Erkalten das wl. Na-Salz ab; färbt Tonerdebeize gelb, Eisenbeize schwach braun. — *3',4'-Dimethoxyflavonolacetat*, C₁₉H₁₈O₆. Nadeln aus verd. A.; F. 130—131°. — Durch Kochen mit verd. HJ läßt sich der Dimethyläther glatt entalkylieren; das *3',4'-Dioxyflavonol*, C₁₅H₁₀O₅, kristallisiert aus A. in breiten, gelben Nadeln vom F. 303° unter Zers.; beim Benetzen mit konz. H₂SO₄ werden die Kriställchen gelb, während der Ablauf grünlichgelb erscheint; Lsg. in verd. NaOH gelbbrot; kräftiger Beizenfarbstoff, der Tonerde orangegelb u. Eisenoxyd grau bis schwarz anfärbt. — *3',4'-Diacetoxyflavonolacetat*, C₁₅H₇O₇(O·COCH₃)₃. Nadeln aus A.; F. 199—200°. — Die beizenziehenden Oxyflavone färben Tonerde durchgängig rein gelb an, während die entsprechenden Oxyflavonole orangefarbene Färbungen liefern; ein ähnlicher Unterschied ist beim Luteolin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavon) u. Quercetin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol) festzustellen; ersteres färbt Aluminiumbeize jonquillegelb an, während letzteres eine weniger lebhaft gelbe, etwas braunstichige Nuance erzeugt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2177—82. 17/6. [27/5.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

B. Fosse u. A. Robyn, *Pyranphenole*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 858; 138. 282; C. 1904. I. 103. 730.) Dinaphtopyrylbromid und Dinaphtopyranol vermögen mehrmals auf ein einziges Mol. eines Polyphenols, wie Resorcin u. Pyrogallol, einzuwirken. In den entstehenden Pyranphenolen entspricht jedem Hydroxyl ein Pyransauerstoffatom; sie sind daher unl. in wss., l. in alkoh. Alkalien. — *m-Dioxyphenylbisdinaphtopyryl*, [O<(C₁₀H₆)₂>CH]₂C₆H₂(OH)₂, kristallisiert aus Essigester, zers. sich, ohne zu schm. — *Acetat*, [O<(C₁₀H₆)₂>CH]₂C₆H₂(OCOCH₃)₂, weiße Kristalle, zers. sich, ohne zu schmelzen. — *Trioxyphenyltridinaphtopyryl*, [O<(C₁₀H₆)₂>CH]₃C₆(OH)₃, farblose Nadeln aus Essigäther, zers. sich, ohne zu schm. — *Acetat*, [O<(C₁₀H₆)₂>CH]₃C₆(OCOCH₃)₃, weiße Kristalle, F. 270°, l. in Toluol. — Neben dem *m-Dioxybisdinaphtopyryl* entsteht bei der Kuppelung des Resorcins auch das *m-Dioxyphenyldinaphtopyryl*, O<(C₁₀H₆)₂>CH·C₆H₂(OH)₂, zers. sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, löslich in wss. und alkoh. Alkalien. — *Acetat*, O<(C₁₀H₆)₂>CH·C₆H₂(OCOCH₃)₂, weiße Kristalle aus Toluol, F. 230—231°. — Di-

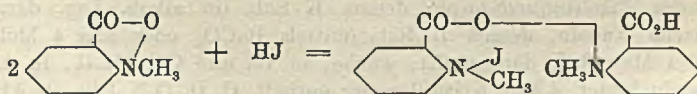
äthyl-m-aminophenolbisdinaphtopyryl, $[O\langle(C_{10}H_8)_2\rangle CH_2]_2C_6H_2(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$, aus Dinaphtopyrylbromid u. Diäthyl-m-aminophenol, sich leicht violett färbende Kristalle, F. 250—252°, unl. in SS. u. wss. Alkalien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1538 bis 1540. [5/6.*]) DÜSTERBEHN.

L. Barthe, *Reinigung des Pyridins*. Das Handelspyridin enthält aufser höheren Homologen auch Ammoniak, welches durch fraktionierte Dest., ebenso durch Natriumhypobromit nicht zu entfernen ist. Dagegen läßt sich das Pyridin vom beigemengten Ammoniak reinigen, wenn man ein Gemisch von 20 cem Pyridin und 0,5 cem W. mehrmals in der Kälte mit $MgHPO_4$ -Kristallen (aus 2 Tln. $MgSO_4$ und 3 Tln. Na_2HPO_4) schüttelt, die Fl. sodann abfiltriert und rektifiziert. *Reines Pyridin*, Kp. 116—118°, bläut Lakmus entgegen den Angaben der Lehrbücher nicht, sondern bewirkt nur eine unbestimmte, weinrote Färbung. Tritt Blaufärbung des Lakmus ein, so ist eine fremde Base, höchstwahrscheinlich NH_3 , zugegen. Man kann daher in Ggw. von Lakmustinktur den Ammoniakgehalt eines Pyridins bestimmen. Verbraucht z. B. eine Lsg. von 1 g Pyridin in 40 cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in Ggw. von Lakmus nur 28 cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH bis zur Bläuung, so enthält das Pyridin $(40-28) \times 0,0017 \times 100 = 2,04\%$ NH_3 . — Die $MgHPO_4$ -Kristalle entziehen beim Schütteln mit wss. Ammoniak- oder Aminlsgg. diesen das NH_3 , bezw. Amin unter B. von Ammonium-, bezw. Aminomagnesiumphosphat. Diese Bildungsweise der Aminomagnesiumphosphate kann zur raschen Darst. dieser Verb. dienen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 659—61. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Richard Turnau, *Über abnormale Salze von Betainen und Pyridincarbonsäuren*. Vf. wollte den Einfluß negativer Orthosubstituenten auf die Abspaltbarkeit von an N gebundenem Alkyl studieren. Interessante Resultate bei der Präparation des Pikolinsäuremethylbetains lenkten aber die Arbeit nach einer anderen Richtung ab. Erhitzt man Pikolinsäure mit überschüssigem Jodmethyl in Substanz oder im Gemenge mit W. oder A. auf 100°, so entsteht weder als End-, noch als Zwischenprod. jemals das normale Jodmethylat, sondern stets das *basische Jodhydrat des Pikolinsäuremethylbetains* [hellgelbe Nadeln (aus A. oder Methylalkohol + Essig-

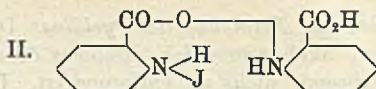
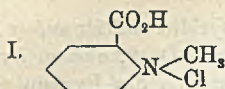


ester), F. 155°, ll. in W.; wl. in A., CH_3OH und Eg., unl. in Bzl., Ä. und Aceton; reagiert als einbasische Säure]; selbst freies Pikolinsäurebetain und überschüssige HJ geben beim Eindampfen obiges basisches Jodhydrat, welches sehr beständig ist,



weder durch HCl, noch durch konz. HJ verändert wird, nur durch frisch gefälltes AgCl umgewandelt wird zum *basischen Chlorhydrat des Pikolinsäurebetains*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (Nadeln, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., schmelzen bei 120° im Kristallwasser und sind wasserfrei sehr hygroskopisch). Aus ihm entsteht beim Eindampfen mit HCl leicht das *normale Chlorhydrat* (Formel I.), Kristalle (aus A. + Ä.), zersetzen sich zwischen 165 und 170°, sind ll. in W. — Ganz analog erhält man auch das *basische Bromhydrat des Betains*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ (F. 115° im Kristallwasser, schwerer l. als das Chlorhydrat) und das *normale Bromhydrat*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}$ (Nadeln (aus A. + Ä.), zersetzt sich bei 179°). — Es zeigt sich also ein großer Unterschied zwischen Cl- u. Br-Verb. einerseits, J-Verb. andererseits

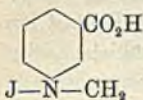
darin, daß erstere leicht die normalen Salze der Betaine bilden, letztere nur den basischen Doppelkörper. Sogar die normalen Chlor- und Br-Verbb. gehen beim einfachen Eindampfen mit HJ in das basische Jodderivat über. — Auch *Jodwasserstoff* selbst liefert mit *Pikolinsäure* das *basische Jodhydrat* (Formel II.), gelbe Nadeln



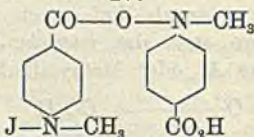
(aus A.), F. 190—200° unter Zers., ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. und Bzl.; die Bindung zwischen den beiden Kernen ist hier nicht sehr fest, gegenüber Alkali reagiert die Verb. als dreibasische S. u. ergibt mit AgCl ein Gemenge von *Pikolinsäure* und deren *normalem Chlorhydrat*; letzteres reagiert gegenüber Alkali als zweibasische S.

Aus *Nikotinsäure* und Jodmethyl bei 150° entsteht das normale *Jodmethylat* (Formel III.), weiße Kristalle (aus A. + Ä.), F. 220°, schwärzt sich bei 180°, bräunt sich am Licht; seine wss. Lsg. gibt mit AgCl das normale *Chlormethylat*, $C_7H_9O_2NCl$, glitzernde Nadeln oder Prismen (aus A.), F. 247° unter Zers., sl. in W., wl. in A., unl. in Ä. und Bzl. — Aus *Isonikotinsäure* und CH_3J bei 150° und aus dem freien Betain und HJ entsteht dagegen wieder das *basische Jodhydrat des Betains* (Formel IV.); gelbe Nadeln oder Prismen und Tafeln (aus A. + Ä.), F. 247°, ll. in W., schwerer l. in säurehaltigem W., wl. in A. und CH_3OH , unl. in Ä., Bzl. und Eg. [identisch mit dieser Verb. ist der von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 24. 201; C. 1903. II. 47) bei Darst. des Isonikotinsäuremethylbetains als Zwischenprodukt erhaltene gelbe, kristallisierte Körper vom F. 247°]. — α, α' -*Methylpikolinsäure* addiert, wenn kristallwasserfrei, Jodmethyl; kristallwasserhaltig angewandt, liefert sie ein *basisches Jodhydrat der α -Methylpikolinsäure* (Formel V.),

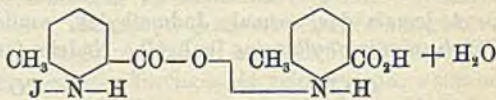
III.



IV.



V.

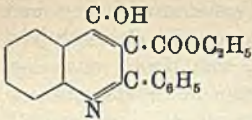


Kristalle, F. 230°; es genügt also hier im Gegensatz zur *Pikolinsäure* das Kristallwasser, um Addition von CH_3J zu verhindern.

Jodäthyl wird von *Pikolin-* und *Isonikotinsäure* addiert unter starker Schmierbildung, mit Jodallyl entsteht aus *Pikolinsäure* das oben beschriebene *basische Jodhydrat des Pikolinsäurebetains*; dessen K-Salz (in alkoh. Lsg. darzustellen) hygroskopische Nadeln, dessen Ba-Salz (mittels $BaCO_3$ oder aus 4 Mol. freiem Betain und 1 Mol. BaJ_2 dargestellt), weiße, in W. und CH_3OH ll., in A. wl., in Ä. unl. Nadeln bildet, 4 Mol. Kristallwasser enthält, $C_{26}H_{28}O_5N_4J_2Ba + 4H_2O$, von denen 2 Mol. im Toluolbad entweichen, und das zwischen 130 u. 150° im Kristallwasser schmilzt u. sich bei höherer Temperatur zersetzt. — Der *Methyl ester* dieses Jodhydrats entsteht in methylalkoh. Lsg. mittels Diazomethan und bildet äußerst flüchtige Nadeln. (Monatshefte f. Chemie 26. 537—61. 10/5. [2/3*.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

St. v. Niementowski, *Über die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure*. (III. Mitteilung über Synthesen der Chinolinderivate; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1398; 28. 2809; C. 94. II. 95; 96. I. 42.) Entsprechend seinen früheren Verss. mit Acetessigester und Anthranilsäure hat Vf. jetzt diese S. mit *Benzoyl-*

essigester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, kondensiert und als n. Rk.-Prod. den γ -Oxy- α -phenylchinolin- β -carbonsäureäthylester nebenstehender



Formel (neben anderen, hochschm., je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen) Verbb. erhalten. — Bei 50-stdg. Erhitzen von 137 g Anthranilsäure u. 192 g Benzoylacetessigester auf 140—150° resultierte ein bei längerem Stehen teilweise kristallisierendes Öl. Durch fraktionierte Kristallisation aus A. schied sich zunächst

der Oxyphenylchinolincarbonsäureester in rechtwinkligen Stäbchen vom F. 262°, u. aus seinen Mutterlaugen in verfilzten, gelblichen, bei 308° schm. Nadeln eine Verb. $C_{33}H_{20}O_5N_2$ aus. Zum Umkristallisieren sind Methylalkohol oder Acetanhydrid geeigneter als A. — Der Ester wird durch Acetanhydrid, auch bei Ggw. von geschm. Na-Acetat, nicht acetyliert. — Verb. $C_{33}H_{20}O_5N_2$. Unl. in W., Ä., verd. SS., konz. HCl, NH_3 , swl. in A., Bzl., löslicher in Aceton, zl. in sd. Eg., l. in Alkalilaugen. — Aus den stark mit A. verd. Mutterlaugen wurde noch in geringer Menge ein in A. swl. Körper erhalten, der etwas höher als der Ester schm. und gegen sd. KOH beständiger als jener war. Er entstand als Hauptprod. bei 130-stdg. Erhitzen des Kondensationsgemisches. — Bei dem zweiten typischen Kondensationsvorgang wurden nach dem Erhitzen des Rk.-Gemisches bis auf 180° während 250 Stunden oder bis auf 220—240° während der halben Zeit aus der so erhaltenen Schmelze neben dem oben erwähnten Ester das von ENGLER und BERTHOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1123; C. 74. 675) dargestellte s. Triphenylbenzol, $C_6H_2(C_6H_5)_3$, in gelben, bei 171° schm. Nadeln und eine N-haltige, bei 318° schm. Substanz isoliert. Letztere bildete sich reichlicher aus 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure und 1 Mol.-Gew. Benzoylessigester und spaltete sich beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 180° in Anilin und einen bei 355° schm. Körper. — Vf. beschreibt schliesslich einige Trennungsverff. für die von ihm erhaltenen Rk.-Gemische. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2044—51. 17/6. [9/5.] Lemberg. Techn. Hochschule.) STELZNER.

E. Besthorn und J. Ibele, *Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen.* (II. Mitteilung; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1236; C. 1904. I. 1361.) Wie die Vf. gezeigt haben, entstehen durch Erhitzen von Chinolin- α -carbonsäuren mit den Anhydriden aromatischer Monocarbonsäuren rote Farbstoffe, deren Lagg. stark fluoreszieren, aber gegen Licht außerordentlich empfindlich sind. Dieselben Farbstoffe bilden sich nun, wie Vf. mit Rücksicht auf die Publikation von H. MEYER (Monatshfte f. Chemie 25. 1199; C. 1905. I. 381) mitteilen, auch, wenn man Chinolin- α -carbonsäurechloride mit Chinolinen, deren α -Stellung nicht substituiert ist, in Bzl. erwärmt. — *Darstellung von Chinaldinsäurechlorid*, $C_6H_5N \cdot CO \cdot Cl$: 1 g S. wird mit 8 ccm Thionylchlorid bis zur Beendigung der HCl-Entw. erwärmt; dann wird der Rest des $SOCl_2$ abdestilliert, worauf der Rückstand im Vakuum über KOH fest wird und dann aus Ä. flache Nadeln des Chinaldinsäurechlorids liefert. Nadelbüschel aus Lg.; F. 97—98° unter Bräunung; sl. in Ä., Bzl., schwerer in Lg., k. W.; zers. sich mit h. W. unter B. eines roten Farbstoffs, der mit dem Prod. identisch zu sein scheint, welches beim Erwärmen des Chlorids mit 2 Mol. Chinolin in Bzl. entsteht. Hierbei wurden rotbraune, verfilzte Nadeln erhalten, die nach dem Behandeln mit W. und verd. Sodalsg. und dem Umkristallisieren aus Bzl. oder A. die gleichen Eigenschaften zeigten wie der früher beschriebene Farbstoff aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2127—29. 17/6. [28/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Berthelot und Gaudechon, *Thermochemische Untersuchungen über Strychnin und Brucin.* (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 145—65. 5/6. — C. 1905. I. 1261.) SACKUR.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein. Einwirkung von Jodmethyl.* Lässt man ein Gemisch aus gleichen Gewichtsmengen Spartein, Jodmethyl und Methylalkohol einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt es dann eine Stunde am Rückfluskkühler, so erhält man ein Gemisch von zwei stereoisomeren Sparteinjodmethylaten, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$, von denen das eine, bereits von BAMBERGER beschriebene, im folgenden α -Sparteinjodmethylat genannte ($[\alpha]_D = -22,75^\circ$) durch fraktionierte Kristallisation zunächst aus A., dann aus W. rein abgeschieden werden kann. Das zweite Jodmethylat, das α' -Sparteinjodmethylat, konnte bisher nicht in reiner Form isoliert werden; es ist in W. bedeutend leichter l. und besitzt ein höheres $[\alpha]_D$ (das bis jetzt beobachtete Maximum beträgt $-46,3^\circ$), als das α -Isomere. Durch Erhitzen von Spartein mit Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. unter Druck auf 110° erhält man ein Gemisch der Jodhydrate dieser beiden stereoisomeren Jodmethylate, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ$. Die HJ verdankt ihre B. der Einw. von CH_3J auf CH_3OH , wobei gleichzeitig $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ entwickelt wird. Das in W. weniger leicht l. Jodhydrat, $[\alpha]_D = -17,1$, ist das Jodhydrat des α -Sparteinjodmethylats, während das zweite, bisher nicht in reiner Form dargestellte, als Jodhydrat des α' -Sparteinjodmethylats bezeichnet wird. Letzteres ist in W. leichter l. als das Jodhydrat des α -Jodmethylats und besitzt ein höheres $[\alpha]_D$, als dieses. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1601—3. [13/6.*]) DÜSTERBEHN.

Henry B. Slade, *Einige Alkaloide der Death camas.* Zwiebeln der Death camas, der Wa-i-mas der Nez Perce Indianer, sind an der Luft getrocknet, gepulvert u. mit Ä. extrahiert worden. Im Ä.-Rückstand fanden sich Kristalle, die Vf. nach Farbrkk. für *Sabadin* hält, dann aber auch eine kristalline Verb., die mit H_2SO_4 eine dauernde blutrote Färbung gibt u. darum *Sabadinin* sein kann. Ein drittes Alkaloid, das *Veratralbin*, wurde durch weitere Extraktion der Zwiebeln mit 80%igem A. gewonnen, dem man 1 g Weinsäure für 100 g Extraktionsmaterial zugesetzt hatte. Mit H_2SO_4 lieferte das Alkaloid citronengelbe Färbung, die rasch zu Orangerot, dann Blutrot mit grüner Fluoreszenz überging. Andauerndes Kochen mit HCl führte ebenfalls zu gelber Färbung, die glänzend rot, dann rosa wurde, um bei mehrstündigem Stehen der Lsg. an der Luft in Violett umzuschlagen. Eine gröfsere Menge des Alkaloids, mit konz. HCl gekocht, lieferte einen Nd., der sich bei weiterem Kochen mit rotbrauner Farbe, beim Verdünnen mit W. olivengrün werdend, löst. Dies Olivengrün nimmt beim Stehen an der Luft einen violetten Ton an und wird in einer Stunde zu einem glänzenden Purpur. Andere Eigenschaften, wie die Löslichkeit, der F. des Alkaloids, waren für das Veratralbin schon bekannt. Es begann in der Kapillare bei 141° dunkel zu werden, bei 145° aufzuhellen und war bei 150° geschmolzen. (Amer. Journ. Pharm. 77. 262—64. Juni. Arizona. Agricult. Exper. Station der Univ.) LEIMBACH.

Physiologische Chemie.

Vladislaus Růžicka, *Zur Theorie der vitalen Färbung.* Vf. weist nach, dafs bei Anwendung eines 0,05%ig. Gemisches von Neutralrot und Methylenblau medic. Höchst in dest. W. zu gleichen Teilen das Methylenblau in der lebenden Zelle, in der toten das Neutralrot zwar enthalten, jedoch durch die chemischen Einflüsse des Protoplasmas unsichtbar gemacht worden sind. Offenbar beruht diese Einw. auf den reduzierenden Eigenschaften des Protoplasmas. Die Neutralrotfärbung der lebenden Zelle beruht nach Vf. auf einem chemischen, die Methylenblaufärbung auf einem physikalischen Vorgang. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 91—98. 15/6. Prag. Hygien. Inst.) ABDERHALDEN.

A. B. Stevens, Stickstoff im Gummi. Japanischer Lack, aus *Rhus vernicifera* gewonnen, enthält unter anderem Gummi u. ein oxydierendes Enzym, die vereint durch Extrahieren des Harzes mit A., Lösen des Rückstandes in W. u. Wiederfällen mit A. als weißes Pulver erhalten werden können. Versuche zur Trennung des Enzyms von dem Gummi führten nicht zum Ziel. Kochen mit W. macht das Enzym unwirksam. Der N, den das Enzym nach Analogie enthalten mußte, konnte durch Erhitzen mit Na- oder K-Metall u. Überführen in HCN-Salz mit der Berlinerblaurk. auf keine Weise nachgewiesen werden, erhitze man die Substanz aber mit Natronkalk oder KOH, so entwickelte sich eine flüchtige Base mit Pyrrolgeruch, die auch die charakteristische Pyrrolrk. mit dem salzsäuregetränkten Fichtenspan lieferte.

Die Unters. von 20 anderen Gummiarten, wie von *Acacia*, *Asa foetida*, *Olibanum*, *Opoponax*, *Elemi*, *Myrrhe* führte zu dem Schlufs, dafs alle Gummiarten N in festgebundener Form enthalten, u. dafs alle wirklich l. Gummi in gröfserem oder kleinerem Mafse Enzymeigenschaften besitzen. Ausserdem scheint es, dafs sich die Aktivität der Enzyme mit der Menge vorhandenen N in gleichem Sinne ändert. (Amer. Journ. Pharm. 77. 255—60. Juni. Bern. Pharm. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Andreas Otto, Die Giftigkeit von Vogelbeeren. Vf. macht nachdrücklich auf den *Blausäuregehalt der Vogelbeeren* aufmerksam und spricht seine Verwunderung darüber aus, dafs einige angesehene pharmazeutische Bücher auch in neuester Auflage nichts von der Giftigkeit dieser Beeren zu berichten wissen, obwohl in dem Lehrbuch der Toxikologie von Prof. LEWIN bereits 1897. 162, angegeben ist, dafs die Vogelbeeren (*Prunus aucuparia*) Blausäure enthalten und zugleich ein flüchtiges Öl mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Wenn aus diesen Beeren ein Gelee mit schwach adstringierenden Wrkkg., als Diuretikum, auch gegen Skorbut u. Dysenterie verwendbar, hergestellt wird, andererseits aber konstatiert ist, dafs Genufs von Vogelbeeren Gastritis, scharlachrotes Exanthem, zeitliche Glucosurie, Albuminurie u. Pupillenerweiterung erzeugt, so erklärt sich dies dadurch, dafs beim Kochen des Gelees die HCN und das flüchtige Öl verdampfen. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 489—91. 17/6. [Juni.] Amsterdam.) LEIMBACH.

Leclerc du Sablon, Über die Reserven an Kohlehydraten von ständig belaubten Bäumen. Verss. über den Kohlehydratgehalt des Stammes und der Wurzeln der grünen Eiche zu verschiedenen Jahreszeiten führten zu folgenden Resultaten:

	Wurzel:			Stamm:			
	Zucker	Stärke	Total	Zucker	Stärke	Total	
21/1.	3,8	27,6	31,4	21/1.	4,0	17,6	21,6
15/3.	1,3	32,1	33,4	15/3.	2,7	19,7	22,4
5/5.	1,3	38,6	39,9	5/5.	1,1	22,2	23,3
24/6.	1,7	28,1	29,8	24/6.	1,4	17,8	19,2
16/8.	1,9	13,6	15,5	16/8.	1,1	17,0	18,1
4/10.	2,2	20,4	22,6	4/10.	1,4	17,0	18,4
25/11.	2,8	20,2	23,0	25/11.	1,6	17,3	18,9
16/1.	2,5	27,4	29,9	16/1.	2,8	15,9	18,7

Verss. mit der österreichischen Kiefer gaben ganz analoge Resultate. Das Maximum der Reserven findet sich im Mai, das Minimum Anfang Juli. Beim japanische Spindelbaum, der eine frühere Vegetation hat, liegt das Maximum auch früher (März). Im allgemeinen liegt das Maximum an Reservestoffen bei Bäumen, die im Herbst ihr Laub verlieren, in dieser Jahreszeit, das Minimum im Monat Mai. Diese Unterschiede zwischen den ständig belaubten Bäumen und denen, mit Laubabfall im Herbst, beruht darauf, dafs bei ersteren eine ständige Assimilation

während des ganzen Jahres möglich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1608 bis 1610. [13/6.*])
 ABDERHALDEN.

Paul Becquerel, *Wirkung der flüssigen Luft auf Samen.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Resistenz der Samen gegen tiefe Temperaturen nur von der Menge des W. und des Gases, die in den Geweben enthalten ist, abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1652—54. [19/6.*])
 ABDERHALDEN.

Julius Stoklasa, *Sind glykolytische Enzyme in den Pflanzen- und Tierzellen vorhanden?* (Vgl. hierzu Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 622; Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 460; Centr.-Bl. f. Physiol. 17. 465; PFLÜGERS Arch. 101. 311; C. 1903. I. 725, 846; 1904. I. 48. 467. 961.) Vf. wendet sich gegen die Ansicht COHN-HEIM'S (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 401; C. 1904. II. 998) und betont u. a., daß er bei seinen Verss. die etwa Gärungsprozesse verursachenden Bakterien ausgeschlossen habe. Es werden neue Verss. mitgeteilt, die aus 23 Versuchsreihen mit Enzymen unter Ausschluß der Bakterienmitwrkg. herkommen. Würden Bakterien an den Prozessen mitbeteiligt gewesen sein, so hätte sich mindestens eine 10fache CO₂-Menge bilden müssen. (Österr. Chem. Ztg. 8. 273—75. Chem. physiolog. Vers.-Stat. d. Böhm. techn. Hochsch. Prag.)
 PROSKAUER.

Charles Richet, *Notizen über Thalassin.* (Ein in den Fühlfäden der Seenesseln befindliches, Jucken hervorrufendes Gift.) Wenn man zerriebene Fühlfäden der Seenesseln mit W. oder Glycerin auszieht, so erhält man eine sehr toxische Fl., die zwei Arten von physiologischer Wrkg. zeigt. Spritzt man einem Hunde diese Fl. in die Vena tibialis, so zeigt er zunächst heftige Reizphänomene. Er niesst, reibt die Schnauze etc., aber bald hört die ganze Aufregung auf, und es tritt große Niedergeschlagenheit, Brechen und heftige, mit Blut gefärbte Diarrhöe auf. Schon Tausendstel mg pro kg Körpergewicht genügen, um diese Symptome auszulösen. Diese beiden entgegengesetzten Wrkgg. beruhen auf dem Vorhandensein zweier verschiedener Substanzen, die sich durch Fällen mit A. trennen lassen. In A. gelöst bleibt die das Jucken und die Erregung hervorrufende Substanz. Vf. nennt sie *Thalassin*. Gefällt wird das *Congestin*, d. h. der die deprimierende Wrkg. vermittelnde Körper. Quantitativ ist die Trennung keineswegs. — Zur Darst. des Thalassins läßt Vf. die Fühlfäden der Seenesseln in mit A. gefüllten Flaschen sammeln. Der A. enthält das Jucken erregende Gift. Es läßt sich auch beim Erhitzen auf 105° nicht zerstören. Die alkoh. Fl. läßt sich leicht filtrieren. Es hinterbleibt ein rotes Öl, das auch noch wirksame Substanz enthält. Durch wiederholtes Abdestillieren des A. unter vermindertem Druck erhält man schließlich eine kristallinische Substanz, die Analysenzahlen gab, die auf *Leucin* stimmten. Es bleibt noch unentschieden, ob ein isomeres Leucin vorliegt, oder ob mit Spuren von Giftstoffen verunreinigtes, gewöhnliches Leucin isoliert worden ist. — Vf. hat auch aus anderen Tieren Thalassin isoliert, so aus Flohkrebse (Crangon), Fluszkrebs (Astacus), Austern (Ostrea), Hummern (Homarus), der Geryone (Geryon), den Miesmuscheln (Mytilus) und den Wassercysten. In allen Fällen wurden die Tiere mit Sand zerrieben, und dann mit h. A. behandelt, dem 1 Vol. W. zugefügt war. Die filtrierte Lsg. wurde durch Verdunsten eingeeengt und ihr, nachdem sie fast sirupartig geworden war, 90%iger A. zugefügt. Das Thalassin bleibt gelöst, Peptone etc. werden gefällt. — Die physiologischen Verss., die an Hunden ausgeführt wurden, zeigten, daß sich durch Thalassineinspritzung ein Antitoxin erzeugen läßt, das gegen ein in den Seenesselfühlfäden neben ihm selbst befindliches Gift wirksam ist. Das Seenesselgift besteht aus zwei Substanzen: dem *Congestin*, dessen vorhergehende Einspritzung das Tier viel empfindlicher für seine eigene Wrkg.

macht (vom Vf. Anaphylaxie genannt), und dem Thalassin, dessen vorhergehende Einspritzung das Tier weniger empfindlich für die Congestivwrkg. macht (Prophylaxie). (PFLÜGERS Arch. 108. 369—88. 17/6. Paris. Physiol. Lab. der medicin. Fakultät.)
ABDERHALDEN.

Oefele, *Das spezifische Gewicht des Kotes*. Allgemeine Betrachtungen über die D. des Kotes, die bei Erkrankungen zugleich mit der Verringerung der Oxydationsenergie eine Abnahme erfährt. (Pharm. Centr.-H. 46. 462—63. 15/6. Bad Neuenahr.)
DÜSTERBEHN.

Yves Delage, *Neue Erfahrungen über experimentelle Parthenogenese*. Neue Verss. bestätigen die Annahme des Vf., dafs nicht die Vermehrung des osmotischen Druckes die unbedingte Ursache der Parthenogenese ist. Verschiedene Salze ($MnCl_2$, etc.) wirken auch, wenn sie in einer Konzentration verwendet werden, die niedriger ist, als die des Meerwassers, während bei höherer Konzentration ihre Wirksamkeit vermindert ist. Es ist Vf. auch gelungen, in einer Lsg. von $MnCl_2$ in destilliertem W. in einer dem Meerwasser entsprechenden Konzentration zahlreiche Furchungen bis zur frei schwimmenden Blastula zu erzeugen, also durch ein Salz, das dem Meerwasser fehlt. Lagg. von $NaCl$ und von KCl und von Mischungen beider Salze in Proportionen, die dem Meerwasser entsprechen, gaben mit und ohne $MgSO_4$ schlechte Resultate bei Verss. mit künstlicher Parthenogenese. Na_2HPO_4 erwies sich als sehr wirksam. Fügt man zu mit CO_2 gesättigtem Meerwasser einen Überschufs von $CaCO_3$, so erhält man eigentümliche Formen von Blastulae, indem mehrere sehr innig zusammenkleben und so weiter leben, um schliesslich in ein Einzelindividuum aufzugehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1369—70. [22/5.*])
ABDERHALDEN.

Edward Babák, *Über die Wärmeregulation nach der „Firnissung“ der Haut*. An Kaninchen ausgeführte Unterss. ergaben, dafs durch die Bestreichung des Körpers mit indifferenten Stoffen (Weizenkleister, Gelatine) die Wärmeabgabe wochenlang bis um 140% gesteigert werden kann, ohne irgendwelche bemerkenswerte Schädigungen des Tieres hervorzubringen. Die Wärmeregulation pafst sich eben bald so gut an, dafs die Körpertemperatur auf normaler Höhe konstant bleibt. Die Regulation beruht beim Kaninchen im wesentlichen auf einer solchen der Wärmeproduktion, während bei den höheren Säugetieren die Regulation mehr die Wärmeabgabe betrifft. — Die Herabsetzung der Körpertemperatur nach Firnissung mit Öl, Firnis und ähnlichen Stoffen scheint auf eine ungenügend arbeitende Wärmeproduktion zurückzuführen zu sein. Wahrscheinlich ist das primäre eine Vergiftung. (PFLÜGERS Arch. 108. 389—415. 17/6. Prag. K. k. physiol. Inst. d. böhm. Univ.)
ABDERHALDEN.

J. Latschenberger und St. Polansky, *Über die Einflüsse auf die täglichen Schwankungen des Körpergewichtes*. Bei gleichmäfsiger Fütterung und Haltung von Pferden zeigen sich tägliche Körpergewichtsschwankungen, als deren Ursache Vf. speziell die Gewichtsschwankungen der gasförmigen, bezw. dampfförmigen Aufnahmen und Ausscheidungen nachweisen. (PFLÜGERS Arch. 108. 457—72. 17/6. Wien. Tierärztl. Hochsch.)
ABDERHALDEN.

Angelo de Dominicis, *Über den toxikologischen Nachweis der Blausäure*. GANASSINI (Boll. Chim. Farm. 43. 715; C. 1904. II. 718. 1663) hat behauptet, dafs sich die Blausäure fast nie oder nur in Spuren im Blut findet, und dafs sie sich in der Mehrzahl der Fälle, wenn sie nur in geringer Menge, die eben hinreicht, den Tod herbeizuführen, oder in kleinen Dosen hintereinander dem Organismus zugeführt worden, nicht wird chemisch nachweisen lassen. Vf. hat, da GANASSINI seine Verss. nur an Tieren mit einem Höchstgewicht von 1 kg vorgenommen hat,

neue Unterss. mit Kaninchen und Hunden bis zu einem Höchstgewicht von 46 kg angestellt und diesen Tieren auf verschiedenem Wege, durch Inhalation, durch Applikation auf die äußeren Schleimhäute, durch subkutane Injektion und durch den Magen Blausäure zugeführt. Die Extraktion der Blausäure geschah in der von GANASSINI befolgten Weise durch Dest. nach dem Ansäuern mit Weinsäure u. ihr Nachweis ebenfalls, wie bei GANASSINI, durch Überführung in Berliner Blau nach VITALI. Vf. fand aber, entgegen GANASSINI, daß bei stärkeren Dosen man die Blausäure außer im Blut auch in den Organen, das Gehirn nicht ausgeschlossen, erkennen und sogar in den Knochen nachweisen kann. Ganz unabhängig von der Art der Einführung der Blausäure läßt sich dieselbe stets im Blut auffinden. Daher ist auch nicht anzunehmen, daß die Blausäure, während sie ihre toxischen Wirkungen ausübt, vollständige Umwandlungen erleidet, wie GANASSINI es behauptet. (Boll. Chim. Farm. 44. 337—40. Mai. Pavia. Gerichtlich. medicin. Univ.-Inst.)
ROTH-Breslau.

J. Wohlgemuth, *Über das Verhalten stereoisomerer Substanzen im tierischen Organismus. II. Die inaktiven Monoaminosäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat *i*-Tyrosin, *i*-Leucin, *i*-Asparaginsäure und *i*-Glutaminsäure an Kaninchen verfüttert. Die per os dargereichten *i*-SS. wurden im Organismus in der Weise gespalten, daß die im Körper vorkommende aktive Komponente fast völlig verbrannt, die „körperfremde“ teilweise oder fast vollständig durch den Harn ausgeschieden wurde. — Von 8 g *i*-Tyrosin wurden durch Einengen der 24-stdg. Harnmenge 1,7 g Tyrosin wiedererhalten, die zu ca. $\frac{1}{4}$ aus der *i*-Form und zu ca. $\frac{3}{4}$ aus der *d*-Form bestanden. — Nach Eingabe von *i*-Leucin schieden sich aus dem mit Pb-Acetat behandelten und eingeengten Harn 2,5 g *d*-Leucin ab; das *l*-Leucin war vollständig verbrannt worden. — Von 6 g *i*-Asparaginsäure ließen sich in dem mit Pb-Acetat behandelten und mit Hg-Acetat gefällten 24-stdg. Harn nach Zerlegung des Hg-Salzes und Einengen des Filtrats 1,5 g *d*-Asparaginsäure nachweisen. Die S. wurde als Cu-Salz isoliert. — Der Vers. mit 5,5 g *i*-Glutaminsäure, in gleicher Weise wie mit Asparaginsäure ausgeführt, ergab 1,38 g *l*-Glutaminsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2064—65. 17/6. [20/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.)
STELZNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

I. Klimont, *Der Ranziditätsprozess der Fette.* Vf. entwirft ein Bild dieses bisher nicht befriedigend aufgeklärten Prozesses, indem er aus einigen bekannten Tatsachen die entsprechenden Folgerungen zieht, ohne zunächst experimentelles Material herbeizuziehen. Insbesondere trennt er den Ranziditätsprozess nach den Stoffen, die sich durch ihn bilden können, in einen hydrolytischen Spaltungsprozess und einen Oxydations- oder Abbauprozess, die beide nebeneinander verlaufen können, nicht müssen. Außer durch Licht, Bakterien und Gehalt an ungesättigten SS. könnte der Ranziditätsprozess auch durch die Konstitution der Triglyceride beeinflusst werden, indem bei mehrsaurigen symmetrischen, wie sie vielleicht im Kakaofett vorliegen, ein mittelständiger Ölsäurerest durch die beiden endständigen, gesättigten Fettsäurereste gegen Oxydation geschützt wäre (vergl. Monatshefte f. Chemie 26. 569; C. 1905. I. 1716). (Österr. Chem.-Ztg. N. F. 8. 249—53. 1/6. [15/4.*]; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 160—64. Juli. Vortrag im Verein österr. Chemiker.)
HAHN.

Franco Samarani, *Versuche zur Bereitung des Parmesankäses mittels Bak-*

terienkulturen. Bei sehr umfangreich angelegten Verss. sind in den Sommermonaten 1903 und 1904 die von GORNI-Mailand entdeckten, „*acido presamigeni*“ benannten Milchbakterien bei Bereitung von Parmesankäse verwendet worden u. haben zu sehr günstigen Ergebnissen geführt. Die geimpften Käse wurden von einer Prüfungskommission wesentlich höher bewertet, als ungeimpft hergestellte Käse aus gleichen Quarken. (Milchwirtschaftliches Centralblatt I. 251—52. Juni. Grema-Italien.) Woy.

D. C. Kallivocas, Wein aus griechischen Trockenbeeren. Die Gewinnung der als Corinthen bekannten Trockenbeeren ist in Griechenland eine der ersten landwirtschaftlichen Erwerbszweige, ihr sind 8000 ha gewidmet. Für Dest. u. Weinbereitung kommt an erster Stelle der als „Reserve“ von der Griechischen Bank für Trockenbeeren angekaufte Teil der Jahresernte in Betracht, der in den letzten Jahren 20% der Ernte betrug. Die Corinthen haben durchschnittlich 18—21% W. u. 60—70% Zucker. Zur Weinbereitung werden die Corinthen allermeist durch Diffusionsbatterien so vollständig ausgelaugt, daß die Rückstände mit FEHLING'Scher Lsg. keine Rk. mehr geben. Bei richtiger Gärführung ist der erhaltene Wein von solchem aus frischen Trauben nicht zu unterscheiden, doch neigt er während der Gärung sehr zu Pilzkrankheiten. Die besten Erfolge hat man deshalb mit dem Verf. von ANDRIEU erzielt, indem man die Gärung mit Reinhefen u. einem Zusatz von 40—50 g Kaliummetadisulfit für das hl ausführt und Hefen benutzt, die an SO₂ gewöhnt sind. Da der aus Trockenbeeren erhaltene Most außerdem säurearm ist, setzt man ferner noch 30—50 g Weinsäure zu. Zur Klärung gibt man fürs hl 3—5 g reine alkoh. Tanninlsg. u. 30—35 g Blutalbumin zu. Ein Weißwein aus Corinthen hatte D¹⁵. 0,9988, 10,25 Vol.-%, A. = 8,22 Gew.-% und enthielt in 100 ccm: 2,631 g Extrakt, 0,257 g Asche, 0,672 g Zucker nach Inversion als Glucose berechnet, 0,495 g Gesamtsäure als H₂SO₄ berechnet, 0,734 g Glycerin, 0,021 g Cl, 0,021 g SO₃, 0,037 g K₂O, 0,002 g P₂O₅ (? der Ref.), 0,078 g Bernsteinsäure. Ein Süßwein aus Corinthen der D¹⁵. 1,0695 hatte 13,15 Vol.-% = 10,56 Gew.-% A., 24,72 g Extrakt, 21,94 g Zucker als Glucose, 2,78 g zuckerfreies Extrakt, 0,383 g Gesamtsäure als H₂SO₄ berechnet, 0,822 g Glycerin, 0,029 g Asche, 0,034 g P₂O₅. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 22. 942—46. April. Patras.) Woy.

J. Weiwers, Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1902. Vf. teilt 50 Analysen Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1902 mit. Die Beobachtung von SCHNELL, wonach das Verhältnis des Extraktes zur Asche bei naturreinen und gezuckerten Weinen der Obermosel nur in vereinzelten Fällen höher ist als 100:10, wurde bestätigt. Auffällig ist ein erhöhter Chlorgehalt, der bei 20 Proben über 9,1 mg in 100 ccm stieg. Da zweifellos ungesalzene Naturweine zur Unters. gekommen waren, läßt sich die Erhöhung, worauf auch schon SCHNELL (Z. f. öffentl. Ch. 3. 551; C. 1898. I. 283) aufmerksam gemacht hat, nur durch die Bodenbeschaffenheit der obermoseler Weinbaugebiete, salzführenden Keupermergel, erklären. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 9. 661—65. 1/6. Luxemburg. Bakter. Staats-Labor.) Woy.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. E. Hidden, Mineralogische Forschungsergebnisse im Llano County, Texas. Das als Barringer-Hill bekannte Gadolinitvorkommen wurde mit gutem Erfolge im Winter 1902/1903 wieder, und zwar durch die Nernstlampengesellschaft zu Pittsburgh, aufgeschlossen, in 4 Monaten wurde dabei der Jahresbedarf der Fabrik an Yttrium gedeckt. Die Aufschlußarbeiten ließen erkennen, daß eine Durchschuß-

röhre (blowout) in Granit vorliegt. Der wunderbare Reichtum wird durch folgende Angaben ersichtlich: Es wurde ein Gadolinitdoppelkristall von 73 Pfund Schwere gefunden, ferner ein Klumpen Yttrialith von 18 Pfund, eine Masse Allanit von 300 Pfund, 50 Pfund Thorogummit, darunter bis pfundschwere Kristalle, bis 5 Pfund wiegende Kristallaggregate von Fergusonit, 1 kg Rowlandit, bis 400 Pfund wiegende Fluoritmm. (farblos oder grün bis purpurn, darunter selbst oder nach dem Erhitzen leuchtender), Orthoklaskristalle mit einem Durchmesser von 5 Fufs, in einer Höhle, in der ein Pferd Platz gehabt hätte, safs ein 43 Zoll hoher, 28 Zoll breiter, 15 Zoll dicker, über 600 Pfund wiegender Rauchquarkristall, roter Feldspat umgab oder durchdrang den Fluorit, auf dem Gadolinit safs Polykras. Selten wurde in jenem ersten Winter Nivenit u. Mackintoshit angetroffen, dagegen stiefs man in der Nähe der Metalle mit seltenen Erden auf 4 Fufs dicke Biotitmassen. Im folgenden Winter förderte man über 1000 Pfund Gadolinit (darunter eine mehr als 200 Pfund schwere M. mit D. 4,28), Nivenit und Mackintoshit blieben spärlich, dürften aber in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Von dem Gadolinit wurden mit grofser Mühe etwa 10 g eines weifsen Minerals abgelöst, das dem *Tengerit* zugerechnet wird, und in dem HILLEBRAND fand: 40,8 Y_2O_3 -Gruppe, 7,0 Ce_2O_3 -Gruppe, 4,0 Fe_2O_3 , 9,7 $BeO(GlO)$, 19,6 CO_2 , 14,1 H_2O (über 105°), 3,2 H_2O (unter 105°), 0,4 SiO_2 , 1,2 MgO , Alkalien etc. Nach dieser Analyse läfst sich eine Formel nicht aufstellen. Viele der *Mineralien des Barringer-Hill* sind *radioaktiv*, man erhält für ihre Energie, mit dem stärksten angefangen, folgende Reihe: Nivenit (nach 12 Stdn. ein deutliches Bild auf der Platte, nach 5 Tagen ein Bild gleich einem bei Sonnenlicht aufgenommenen Photogramm), Mackintoshit (halb so stark wie Nivenit, einzelne eingeschlossene Körnchen übertrafen an Energie den Nivenit, doch blieb deren mineralogische Natur unklar), Thorogummit (lieferte nach 48 Stunden ganz vorzügliche Kontaktbilder), Yttrialith (die besten Bilder lieferten die verwitterten peripheren Teile), Fergusonit (am stärksten die Varietät mit $1H_2O$), Cyrtolith (nach 24 Stdn. deutliche Bilder). Zum Schluss eine eigentümliche Beobachtung: Von den Thor-Uran-Zirkonerzmassen laufen radiäre Linien aus, so dafs diese Erzkörper sternförmige Struktur besitzen. Als der Zirkon-Yttrium-Uran-Thorkern eines solchen Sterns von dem tauben Gestein gereinigt wurde, empfand Vf. an Hand u. Gesicht ein Brennen wie von starker Sonnenbestrahlung, nach 2—3 Tagen rötete sich die den Emanationen des Erzes ausgesetzte Haut u. schmerzte heftig. Die gleiche Beobachtung machte des Vfs. Assistent, es liegt zum mindesten nahe, in dem Radium die Ursache der auffallenden Einw. auf die Haut zu suchen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 425—33. Juni.)

ETZOLD.

L. Jecker, *Über einige Mineralien von Djebel-Ressas (Tunis)*. Die Römer beuteten die Mine auf Bleierze aus, seit 1868 wird dort Zink, in neuerer Zeit wieder Blei gewonnen. Die Erze inkrustieren Spalten in jurassischen Kalken. Zinkerze sind: eisenhaltiger Smithsonit, dicht oder faserig vergesellschaftet mit Calamin, ferner Hydrozinkit. Das Blei tritt als Bleiglanz, gemischt mit Blende, auf, welcher häufig in ein dichtes Gemenge von Cerussit und Anglesit übergegangen ist. Kristallographisch interessant sind der Cerussit und Leadhillit, welche ausführlicher beschrieben werden u. sich aus den Nestern von erdigem Hydrozinkit oft in 2 cm grofsen, wohl ausgebildeten Kristallen herauslösen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1410—12. [22/5.*].)

HAZARD.

G. S. Jamieson, *Über das natürliche Nickeleisen Awaruit*. Rollstücke von Nickeleisen aus Josephine Co., Oregon, enthielten die spongiöse Legierung so dicht mit Silikat (Serpentin) vermenget, dafs eine mechanische Trennung unmöglich schien. Die Analyse ergab nach Abzug der ca. 25% Silikat die Zahlen unter 1. —

Körner von Nickeleisen aus dem Smith River, Californien, waren mit Magnetit u. Chromit vermengt u. erreichten höchstens 1,5 mm Durchmesser. Das durch Lösen in verd. HNO₃ von den Beimengungen gereinigte Eisen mit D. 7,85 besafs nach Abzug von ca. 10% Unlöslichem die Zus. 2. Der Vergleich der Analysen mit denen der von anderen Orten bekannt gewordenen Nickeleisen zeigt eine ziemlich gute Übereinstimmung, lehrt aber auch, dafs keineswegs Verbb. nach festen Verhältnissen vorliegen. Man sollte die Namen Josephinit und Souesit fallen lassen und alle natürlichen Nickeleisen *Awaruit* nennen, welchem Namen die Priorität zukommt:

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Summe
1.	25,24	74,17	0,46	—	0,04	0,09	100,00
2.	21,45	76,60	1,19	0,66	0,04	0,06	100,00.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 19. 413—15. Juni.)

ETZOLD.

J. Koenigsberger, *Danburit aus dem Syenit des Piz Giuf.* Meist von feinen Amianthhaaren durchwachsene Danburitkristalle (D. 2,999, Härte >6<7) bildeten eine Kruste auf einem Syenitbruchstück und wurden vom Vf. kristallographisch untersucht. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 377—80. 15/6.)

HAZARD.

F. Katzer, *Über einen Brasil-Monazitsand aus Bahia.* Bei Curumuchatiba im Distrikt von Prado südlich von Bahia bildet ein Monazitsand in einem 2—3 km langen schmalen Streifen, der bei Hochflut überschwemmt wird, in Bezug auf horizontale Erstreckung u. Mächtigkeit gleich unregelmäßige nestartige Einlagerungen im fast monazitfreiem Quarzsand. Der gleichmäßige Monazitsand mit 0,1—0,3 mm Korndurchmesser besteht scheinbar ungefähr zur Hälfte aus bernsteingelben bis honigbraunen, fett- bis diamantglänzenden Körnchen, zur anderen Hälfte aus teils matten, teils glänzenden schwarzen, sowie aus wasserklaren oder schwach gelblichen Körnchen. Die schwarzen Bestandteile mögen Anatas, Spinell, Staurolith, Orthit und Thorit sein, wasserklar oder gelblich ist der Quarz, das Gelbe und Honigbraune schliesslich scheint fast reiner Monazit zu sein, vielleicht mit Xenotimbeimengung. Auf Grund der Phosphorsäurebest. ergibt sich, dafs nicht ganz ein Drittel des ursprünglichen Sandes aus Monazit besteht. Bezüglich der Herkunft schliesst sich Vf. DERBY an, der Monazit als autigenen Bestandteil kristallinischer Gesteine (Granite, Pegmatite, Gneisse, Porphyre, basischer Eruptivgesteine) erkannt hat. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 231—34. 6/5.)

ETZOLD.

B. Vukits, *Entgegnung auf den Aufsatz von Morozewicz, „Über gewisse Unzulänglichkeiten der Experimentalmethodik“.* Verfasserin verteidigt sich gegen die von MOROZEWICZ erhobenen Vorwürfe unzulänglicher Experimentalmethodik (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 148; C. 1905. I. 1183), insbesondere sieht sie in der mikroskopischen Unters. einen vollen Ersatz der chemischen Analyse synthetisch dargestellter Gesteine. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1905. 361—66. 15/6.)

HAZARD.

Pierre Weiss, *Magnetische Eigenschaften des einfachen Elementes des Pyrrhotins.* Wie früher gezeigt, besteht der Pyrrhotin aus drei elementaren Kristallen. Die vorliegende Abhandlung enthält Berechnungen über die magnetischen Eigenschaften dieser einzelnen Kristalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1532 bis 1535. 5/6.*)

SACKUR.

Pierre Weiss, *Pyrrhotin ist ferromagnetisch in der magnetischen Ebene und paramagnetisch in der Ebene senkrecht hierzu.* Die atomare Suszeptibilität des

Eisens im Pyrrhotin, gemessen senkrecht zur magnetischen Ebene, ist nahe gleich der atomaren Suszeptibilität des Eisens in paramagnetischen Stoffen (cf. S. 72). (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1587—89. [13/6.*]) SACKUR.

O. Fisher, *Dichte der Erdkruste unter dem Kontinent und dem Ozean*. Die Dicke der festen Erdkruste ist unter dem Ozean dünner als unter dem Kontinent, aber sie ist dort dichter. Die obere Schicht der subozeanischen Kruste besteht wahrscheinlich aus Lava von subozeanischen Vulkanen. Die untere Schicht der kontinentalen Kruste ist dünner als die Tiefe des Ozeans; sie ist sedimentären Ursprungs. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 106—18. 24/5. [10/3.*] Jesus College.) SACKUR.

F. H. Hatch und Geo. S. Corstorphine, *Über den Ursprung des Goldes am Witwatersrand*. Vff. beschreiben das Gold in feiner Verteilung führende Konglomerat und treten dafür ein, daß das Au durch Infiltration in das Gestein gelangt ist und sich dort abgelagert hat, wo reduzierende Mittel seine Ausscheidung bewirkten. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 236—38. 6/5.) ETZOLD.

L. Duparc u. F. Pearce, *Gladkait, ein neues Ganggestein im Dunit*. Der Gebirgskamm Gladkaia-Sopka im Nordural besteht aus gemeinem Dunit. Letzteren durchsetzt im Süden ein grauer feinkörniger Gang, dessen Gestein aus vorwaltendem Feldspat (Ab^5An^3) Quarz, Hornblende, Epidot, dunklem und lichtem Glimmer, sowie spärlichem Magnetit u. Apatit besteht. Die Analyse dieses Gladkait genannten Gesteines ergab: 62,20 SiO_2 , 19,63 Al_2O_3 , 1,13 Fe_2O_3 , 3,93 FeO, 6,64 CaO, 1,51 MgO, 4,54 Na_2O , 1,06 K_2O , 0,86 Glühverlust. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1614—16. [24/6.*]) HAZARD.

Analytische Chemie.

C. Bender, *Über das Loslösen der Schmelzen vom Platintiegel*. Aus Platintiegeln lassen sich Sodaschmelzen meist nur schwer loslösen, wobei man erstere in der Hand drückt oder rollt oder sie noch heiß auf glatt gehobelte Eisenplatten stellt, nochmals kurze Zeit erhitzt u. abkühlt, was die Tiegel schädigen soll. Das Festhaften wird durch leichtes Rauwerden der Innenfläche der Tiegel bedingt u. tritt erst dann ein, wenn diese nach 3—4 Schmelzen ihren starken metallischen Glanz verloren haben. Reibt man sie jedoch öfters zuerst mit feuchtem und dann mit trockenem Seesand aus, bis lebhafter Metallglanz auftritt, so fällt die Schmelze auch aus alten, verbogenen Tiegeln nach dem Erkalten von selbst ab. (Z. f. angew. Ch. 18. 1025. 30/6. [25/4.]) HAHN.

L. E. Steenhuisen, *Das Titrieren mit Fehlingscher Lösung*. Die Färbung der Lsg. infolge Ggw. von Cuprisalz nach der Reduktion mit FEHLINGScher Lsg. läßt sich leicht erkennen, wenn man h. ausgekochte NH_4Cl -Lsg. zufügt. Zur Sicherheit kann man aber noch einige Tropfen Ferrocyankaliumlsg. und Eg. zusetzen. Ist Cuprisalz anwesend, so entsteht ein bräunlicher, sonst ein weißer Nd. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 480—81. 10/6. [Mai.] Edam.) LEIMBACH.

F. C. C. Hansen, *Über Eisenhämatein, Chromalaunhämatein, Tonerdealunhämatein, Hämateinlösungen und einige Cochenillefarblösungen*. Vff. gibt eine Anzahl Rezepte zur Herst. mikroskopischer Schnittpräparate speziell zur Kernfärbung. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 45—90. 15/6. Kopenhagen. Normal-anat. Inst.) ABDERHALDEN.

S. P. L. Sörensen und C. Pedersen, *Über Kjeldahls Stickstoffbestimmungsmethode.* (Compt. rend. des trav. d. Lab. d. Carlsberg 6. 126. — C. 1903. II. 1256.)

HÖNIGSBERGER.

S. P. L. Sörensen u. A. C. Andersen, *Lässt sich der Stickstoffgehalt in Lysin und ähnlichen Verbindungen nach Kjeldahl bestimmen?* Vor einiger Zeit haben SÖRENSEN u. PEDERSEN (vgl. d. vorsteh. Ref.) nachgewiesen, dass es im Gegensatz zu den Angaben von F. KUTSCHER u. STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 11; C. 1903. II. 463) sehr wohl möglich ist, in Stoffen, wie Kreatin, Kreatinin, Harnsäure etc., den Stickstoffgehalt nach KJELDAHL zu bestimmen, während das *Lysin* u. seine Derivate (Lysinsäure z. B.) zu den Substanzen gehören, die beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 den gesamten Stickstoff nur schwierig als NH_3 abspalten. Die Abweichungen sind zwar geringer, als die von KUTSCHER u. STEUDEL (l. c.) und Y. HENDERSON bei N-Bestst. an Lysinverbb. nach KJELDAHL gefundenen, aber doch groß genug, um im Hinblick auf die wichtige Tatsache, dass Lysin ein sehr wichtiges Zersetzungsprod. der meisten Proteinstoffe ist, ernstliche Bedenken zu erregen. Die Vff. haben daher ein Interesse darin gesehen, die Ursachen dieser Abweichungen zu ermitteln und Wege ausfindig zu machen, durch welche sie beseitigt werden können. Sie haben zunächst nachgewiesen, dass die von KUTSCHER u. STEUDEL für die erwähnten Abweichungen herangezogene Erklärungsweise, dass sich nämlich beim Erhitzen von Lysinverbb. mit konz. H_2SO_4 Blausäure bilde, unrichtig ist, und haben dann durch eine Experimentalunters. festgestellt, dass eine Erklärung für das Verhalten des Lysins und seiner Derivate beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in der intermediären, durch Ringschließung hervorgerufenen B. von Piperidinverbb. gesucht werden darf. Diese Feststellung wurde durch Behandlung einer Reihe von Pyridin- und Piperidinabkömmlingen, sowie von Pyridin und Piperidin selbst nach der KJELDAHLSchen Vorschrift gemacht, wobei sich tatsächlich zeigte, dass diese Substanzen beim Erhitzen mit H_2SO_4 nur schwer und unvollkommen zers. werden. Die erhaltenen Resultate sind tabellarisch geordnet. Beispielsweise konnten von den 16,49% N des Piperidins nach KJELDAHL trotz 24stünd. Erwärmens nur 14,70% nachgewiesen werden. Auch andere Substanzen, wie z. B. der Trimethylendiphtalimidmalonester, die durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 unter NH_3 -Abspaltung zur B. eines Piperidinringes Anlaß geben können, gaben nach der gewöhnlichen KJELDAHLSchen Methode weniger NH_3 als die Theorie erfordert. Bemerkenswert ist, dass der Piperidinring leichter zers. wird, wenn eine CH_2 -Gruppe durch die CO-Gruppe ausgetauscht wird; Piperidon z. B. lässt sich scharf nach der gewöhnlichen KJELDAHLSchen Methode bestimmen.

Bei diesen Verbb., bei denen diese Abweichungen stattfinden, muß die KJELDAHLSche Methode modifiziert werden, um die Wrkg. der H_2SO_4 zu erhöhen. Dies geschieht, wie es GUNNING (Z. f. anal. Ch. 23. 188) bereits vorgeschlagen hat, entweder durch Zusatz von K_2SO_4 allein oder nach der von ARNOLD u. WEDEMEYER (Z. f. anal. Ch. 31. 525) vorgeschlagenen Kombination, durch einen gleichzeitigen Zusatz von K_2SO_4 u. von katalytisch wirkenden Oxyden des Hg u. Cu. Hiernach lässt sich der gesamte N einer Substanz, die nach der gewöhnlichen KJELDAHLSchen Methode nicht analysiert werden kann, als NH_3 bestimmen.

Es empfiehlt sich daher bei der Analyse von Proteinstoffen oder deren Zersetzungsprodd. immer zu untersuchen, ob eine N-Best. nach der gewöhnlichen KJELDAHLSchen Methode den gleichen N-Gehalt gibt, wie eine Best. nach der kombinierten GUNNING-ARNOLDSchen Modifikation, und nur wenn dieses der Fall ist, darf die einfachere KJELDAHLSche Bestimmungsweise angewandt werden. — Gibt aber ein Proteinstoff oder ein Zersetzungsprod. desselben nach der ersten Methode weniger NH_3 , so darf ohne weiteres geschlossen werden, daß er entweder schwer zers. Stoffe mit ringförmig gebundenem N (Piperidin oder Pyridinverbb.)

oder Verbb. enthält, die durch Ringschluss solche Stoffe bilden können. (Compt. rend. des trav. d. Lab. d. Carlsberg 6. 193. [5/6.]; Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 429. 6/6. [3/4.] Valby. Kopenhagen.) HÖNIGSBERGER.

R. Bensemam, *Beitrag zur Analyse des Salpeters*. Seine Mitteilung S. 166 ergänzt Vf. dahin, er habe nachträglich gefunden, daß sich Chlorat gegen Oxalsäure ebenso verhält wie Chlorid und Nitrat, und empfiehlt folgenden Gang: Man l. 80 g Salpeter: 1000 ccm, bestimmt in je 50 ccm Cl und SO₂, dampft 100 ccm mit 16 g Oxalsäure wiederholt ab, glüht schließlic 15 Minuten bei Rotglut und l. zu 250 ccm. In 125 ccm bestimmt man Cl. $\text{AgCl} \times 24,146 = \% \text{KClO}_4$. 100 ccm titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. S. Die verbrauchte Säure, abzüglich 0,2735 ccm für jedes Prozent KClO₃, mit 3,375 multipliziert, gibt die Prozente N₂O₅. Zur Best. von KClO₃ mischt man nach der GILBERTSchen Vorschrift 20 g Salpeter mit Pyrolusit und etwas Natriumcarbonatlg., trocknet das Gemisch, schmilzt und glüht es, l. zu 100 ccm und bestimmt in 200 ccm Cl gewichtsanalytisch. AgCl , abzüglich des für NaCl und KClO₄ erhaltenen AgCl , $\times 21,359 = \% \text{KClO}_3$. Handelt es sich darum, den Gehalt an KNO₃ und an NaNO₃ noch besonders zu kennen, so wird noch die Best. von K₂O hinzuzufügen sein. In den als rein bezeichneten Alkalisalzen fand Vf. mehrfach starke Verunreinigungen. So enthielt NaNO₃ Chlorverbb. u. KNO₃, Kaliumnitrat: Chlorat u. Perchlorat, KClO₃ enthielt NaClO₃, KClO₄ enthielt KClO₃. (Z. f. angew. Ch. 18. 939. 16/6. [4/4.]) Woy.

F. Raschig, *Zur Phosphorsäurebestimmung*. Nach Vfs. Ansicht ist die von ihm (Z. f. angew. Ch. 18. 374; C. 1905. I. 1049) empfohlene Arbeitsweise doch einfacher, als das von HLAVNÍČKA (Z. f. angew. Ch. 18. 655; C. 1905. I. 1618) eingehaltene Verf. von HUNDESHAGEN, da bei diesem mit NH₃ u. A., beim Vf. aber nur mit W. ausgewaschen wird. Nach einer Mitteilung von SCHUCHT ist der Umschlag bei Benutzung eines hellblauen Glases insofern leichter erkennbar, als im Augenblicke, wo saure Rk. erreicht ist, die Fl. durch das Glas plötzlich grün erscheint. (Z. f. angew. Ch. 18. 953. 16/6. [5/5.]. Ludwigshafen.) Woy.

C. Bender, *Über die Koksasbeute und den Gasgehalt von Kohlen*. Die Differenz von Koks und hygroskopischem W. zu 100 wird bei Analysen vielfach als „Gas“ in Rechnung gestellt. Diese Berechnung ist aber ganz unzulässig. Je mehr Sauerstoff eine Kohle enthält, desto mehr W., sogenanntes Gaswasser, wird bei der trockenen Dest. gebildet, und ferner ist der Teergehalt auch nicht derselbe für Kohlen verschiedener Herkunft. Je jünger eine Kohle ist, desto mehr Gas gibt sie. Bei 5 mitgeteilten Analysen betrug die wirkliche Gasmenge 15,8—25,7 %, während sich nach obiger Differenzrechnung 27—40,3 % ergeben hätten. Der Unterschied zwischen Koks + Wasser und 100 wird richtig mit „flüchtige Bestandteile“ bezeichnet. (Z. f. angew. Ch. 18. 883. 9/6.) Woy.

Karl Windisch, *Die Bestimmung der Borsäure*. Vf. gibt eine ausführliche Zusammenstellung des Werdeganges der Borsäurebestimmungsverf. mit Literaturangaben. Die Titration in Ggw. von Glycerin oder Mannit übertrifft alle anderen Verf. an Einfachheit und Genauigkeit und ist allein empfehlenswert. Der ungünstige Einfluß von P₂O₅ tritt nur bei den Ausführungsweisen zutage, bei denen zwei Indikatoren angewendet werden. Deshalb ist bei der Neutralisation und der nachfolgenden Titration nur ein Indikator anzuwenden, und zwar Phenolphthalein. Auch ist Mannit analytisch brauchbarer als Glycerin, CO₂ ist zuvor wegzukochen. Vf. gibt 1—2 g Mannit zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser, gibt dann bei eingetretener Rotfärbung noch so lange Mannit zu, bis die Rötung unverändert bleibt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlaug = 6,2 mg BO_3H_3 . (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 641 bis 660. 1/6. Hohenheim.) Woy.

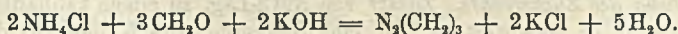
W. Vaubel und E. Bartelt, *Beitrag zur Bestimmung der Borsäure*. Bei der Rk. der Borsäure auf Curcumapapier wird die Farbe, die bei Befeuchtung des durch Borsäure rotbraun gefärbten Papiers mit NaOH entsteht, verschieden angegeben, von graublau bis schwarz. Vf. haben bei Verwendung des MERCK'schen Curcumapapiers stets nur einen Umschlag in Grün Schwarz bis Grünbraun beobachtet. Beim Trocknen wurde dann der betreffende Flecken rein braun gefärbt, während ein vorher nicht mit Borsäure und Salzsäure behandeltes Curcumapapier beim Befeuchten mit Natronlaug und nachherigem Trocknen rotbraun gefärbt erscheint. Beide Farben sind scharf zu unterscheiden. — Bei der Titration der Borsäure nach Zusatz von Glycerin ist ein genügender Glycerinzusatz zu beachten. Störend wirken P_2O_5 , CO_2 , N_2O_5 , N_2O_3 , SO_2 . Saure Lsgg. neutralisieren Vf. erst mit Dimethylanilinorange als Indikator, dann folgt die Titration mit Phenolphthalein und Glycerinzusatz. 1 ccm n. NaOH = 0,073 g H_3BO_3 = 0,0412 g B_2O_3 . (Chem.-Ztg. 29. 629 bis 630. 10/6. Darmstadt. Lab. von Dr. W. VAUBEL.) Woy.

John Albert Newton Friend, *Bestimmung von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Kaliumpersulfat*. (J. Chem. Soc. London 87. 738—40. Mai. Watford. Grammar School. — C. 1905. I. 1739.) POSNER.

Alwin S. Wheeler, *Bestimmung von Methoxylgruppen in einigen Lignozellulosen*. Vf. hat im Holz dünner Zweige von 15 verschiedenen Bäumen, die in der Umgebung von Chapel Hill (Nordcarolina), bzw. auf den Bahamainseln vorkommen, den Methoxylgehalt nach ZEISEL bestimmt. Er erhielt für CH_3 zwischen 1,95 und 2,95 % schwankende Zahlen; der Durchschnittswert 2,39 % ist nahezu der gleiche (2,62 %), den BENEDIKT und BAMBERGER (Monatshefte f. Chemie 11. 260) für 38 deutsche Holzarten festgestellt haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2168—69. 17/6. [1/3.] Chapel Hill. Chem. Lab. d. Univ. von Nordcarolina.) STELZNER.

C. E. Male, *Formaldehydlösung des Handels und ihre Wertbestimmung*. Zur Best. des Formaldehyds empfiehlt Vf. die Methode von ROMIJN (The Analyst 22. 221), nach der man 10 ccm einer Lsg. von 2 g Handelsformaldehyd in 500 g W. mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. mischt, NaOH-Lsg. bis zum Klarwerden der Mischung, nach 10 Minuten aber HCl zusetzt und das nicht mit Formaldehyd umgesetzte Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., der bei der Rk. verbraucht wird, entspricht 0,0015 g Formaldehyd.

Ebenso einfach und genau ist aber die Methode von H. SCHIFF, die auf der Rk. des CH_2O mit NH_4Cl in alkal. Lsg. beruht:



Vf. verwendet sie in folgender Form: Zu 2 g NH_4Cl in 20 ccm H_2O in einer 200 ccm-Flasche gibt man 20 ccm einer mit NaOH neutralisierten Lsg. von 10 ccm auf 100 ccm mit W. verd. Formaldehyd und 25 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, verschleift die Flasche und bestimmt nach einer Stunde mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 unter Verwendung von Rosolsäure oder Lakmus als Indikator den Alkaliüberschuss. Der Verbrauch von 1 ccm NaOH bei der Rk. zeigt 0,045 g Formaldehyd an. Der gewöhnliche Formaldehyd des Handels hat eine Stärke zwischen 30 und 40 %, meist jedoch zwischen 34 und 38 %. (Pharmaceutical Journal [4] 20. 844. 10/6.) LEIMBACH.

„Kagok“ in Pekalongan, Prüfstation für Zuckerrohr in Westjava stellt in

ihrem Bericht über das Jahr 1904 die Ergebnisse der ausgeführten wissenschaftlichen Unterss. zusammen, von denen hier genannt seien:

H. Tervooren, *Die Anwendung der Saccharosebestimmung nach Clerget in dem Fabriklaboratorium*, die von Bedeutung ist, weil die Polarisation in den glucosehaltigen Prodd. der Rohrzuckerindustrie nicht die richtige Saccharoseziffer gibt. Zusatz von Salzen scheint auf die Analyse keinen Einfluss zu üben und die Polarisation nicht zu verändern, wenn nicht, wie durch das basische Pb-Acetat, ein Teil des reduzierenden Zuckers niedergeschlagen wird. Auf Fruktose und Invertzucker haben hauptsächlich Temperatur und Ggw. von freien SS. Einfluss und müssen in Rechnung gezogen werden. Bei der Melasseentfärbung muss der Bleiessig möglichst alkal. und die Bleiglätte möglichst CO_2 -frei sein. Neutrales Pb-Acetat entfärbt unvollkommen, Tierkohle absorbiert vor der Inversion zuviel Zucker und ist darum erst nachher zu verwenden. ClONa -Lsg. entfärbt gut, lässt sich aber des Klimas wegen nicht verwenden. Der Fehler aus dem Volumen des Pb-Nd. war für Rohrsaft 0,02—0,04%, der Polarisation, für Muscovado 0,03—0,08, für Sirupzucker 0,10, für Sackzucker und für Melasse 0,25%, im allgemeinen für hochpolarisierende Prodd. kleiner als für niedrigpolarisierende, kann aber auch da wegen seines geringen absoluten Betrags vernachlässigt werden.

Z. Kamerling, *Mikroskopische Untersuchungen über Absorptionserscheinungen in dem Ackerboden*. Alle kolloidalen Verbb. im Ackerboden absorbieren außerordentlich lebhaft basische Farbstoffe und nehmen saure Farbstoffe nicht oder nur in sehr geringem Malse auf. Aus diesem Verhalten werden eine Anzahl Schlüsse auf die Natur des Bodens, den Grad seiner Verwitterung und sein Verhalten bei der Düngung mit schwefelsaurem Ammonium gezogen.

Z. Kamerling, *Untersuchungen über das Atmen der Rohrpfanze*. Die Verminderung des Glucosegehalts bereits ausgewachsener Pflanzenteile während des Reifwerdens des Rohres ist in der Hauptsache eine Folge des Atemprozesses. Auch die Wurzeln holen stark Atem, erhalten aber unter Umständen Zufuhr von Sauerstoff, durch das Interzellularsystem des Stockes und der Wurzeln.

H. A. C. Van der Jagt, *Einfluss des Salzgehalts des Bodens auf die Mineralbestandteile des Zuckerrohrs*. Zusatz von KCl -, CaCl_2 -, MgCl_2 -Lsg. zum Boden wirkt stark auflösend und erhöht die Aschemenge des Zuckerrohrs bedeutend.

H. C. Prinsen-Geerligs hat die *Heizwerte einiger natürlichen Brennstoffe der Javazuckerindustrie* untersucht. Ampas verbrennt verschieden, je nachdem die Rohrart sich pressen lässt. Melasse, für die besondere Öfen konstruiert sind, verbrennt gut, ihre Asche lässt sich auf Pottasche verarbeiten.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Einfluss von Natriumsalzen in dem Boden auf die Zusammensetzung des Zuckerrohrs*. Zusatz von NaCl -Lsg. zu einem kalihaltigen Boden, besonders, wenn er verwittert ist, hat eine Steigerung des Kaligehalts der Pflanze zur Folge, weil sich das NaCl mit den K-Silikaten unter B. von Na-Silikaten und KCl umsetzt, für das Zuckerrohr mehr Vorliebe als für Ca- und Mg-Salze oder gar für NaCl zeigt. (Geschäftsbericht für 1904.)

LEIMBACH.

F. P. Lavallo, *Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung*. Bei der üblichen Zuckerbest. mit FEHLINGScher Lsg. ist die Endrk. oft schwer festzustellen. — Bei Ggw. von Glucose und ähnlichen Verbb. werden CuO -Salze durch überschüssige NaOH oder KOH nicht gefällt; Cu_2O ist in überschüssigem Alkali l. — Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften modifiziert Vf. die Zuckerbest. in der Weise, dass er 5 oder 10 ccm FEHLINGScher Lsg. mit 30 ccm NaOH -Lsg. (1:3) und 50

oder 60 ccm W. bis zum beginnenden Sieden in einer 200 ccm haltenden Schale erhitzt und die zu bestimmende Zuckerlsg. allmählich hinzugibt. Mit dem Verschwinden der blauen Farbe der FEHLINGSchen Lsg. ist die Operation beendet. Cu_2O scheidet sich nicht ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2170. 17/6. [2/6.]; Chem. News 91. 299. 30/6. Buenos Aires.)
STELZNER.

Arthur R. Ling und Theodor Rendle, Volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker. Als vorzügliches Reagens, um den Endpunkt der Kupferausscheidung festzustellen, empfehlen Vff. das Ferrothiocyanat. Man l. 1 g Ferroammoniumsulfat und 1 g Ammoniumthiocyanat in 10 ccm W. von 45–50°, kühlt sofort ab und setzt 50 ccm konz. HCl zu. Die bräunlichrote Farbe der Lsg. entfernt man durch Zugabe einer geringen Menge Zinkstaub. In gleicher Weise wird eine sich etwa später einstellende Rotfärbung auch beseitigt. Dieses Reagens wird auf Zusatz von Kupfersulfat sofort rot und zeigt noch 2 ccm FEHLINGSche Lsg. im Liter an. Als Lsgg. verwenden Vff. 69,278 g kristallisiertes CuSO_4 : 1 l, 346 g Seignettesalz + 142 g Ätznatron: 1 l u. mischen gleich Voll. vor dem Gebrauche. 10 ccm des Gemisches erhitzt man zum Sieden, gibt die Zuckerlsg. nach und nach zu und kocht nach jedem Zusatz wieder auf. Die 20–30 ccm der Zuckerlsg. sollen zur Reduktion der 10 ccm FEHLINGScher Lsg. ausreichen. Die Titration und Tüpfelprobe ist möglichst rasch auszuführen. 1 ccm FEHLINGSche Lsg. ist unter diesen Versuchsbedingungen durchschnittlich = 5,081 mg Invertzucker, 4,907 mg Dextrose, 8,158 mg Maltoseanhydrid. (The Analyst 30. 182–90. Juni. [1/2.*])
WOY.

M. Siegfeld u. W. Rosenbaum, Untersuchung über die Gottliebsche Methode der Milchfettbestimmung. Bei vergleichenden Fettbest. nach ADAM, GOTTLIEB u. GERBER stimmten die Ergebnisse der 3 Methoden bei Magermilch schon früher sehr gut überein. Die Unterschiede der Methoden GOTTLIEBS u. ADAMS bewegten sich nach beiden Richtungen. Bei Buttermilch wurde aber nach ADAM stets etwa 0,1% zu wenig Fett gefunden. Bei Buttermilch bildet sich nämlich auf dem Papierstreifen eine zusammenhängende Kaseinschicht, die beim Eintrocknen eine für Ä. schwer durchdringbare, harte, glänzende M. wird. Bei der GOTTLIEBSchen Methode genügt eine einmalige Ausschüttlung völlig. Eine Wiederholung der Ausschüttlung, wie sie SEGFELD u. POPP empfohlen haben, ist überfl.

Löst man das bei der Fettbest. nach GOTTLIEB gewonnene Fett in Ä., so ist die Lsg. stets trübe, u. nach einiger Zeit setzt sich ein feiner Bodensatz ab. Den Nd. hat ROSENGREEN (Milch-Ztg. 32. 337) für Lecithin angesprochen. Vff. haben den Nd. aus einer größeren Anzahl von Best. nach GOTTLIEB gesammelt. Er betrug im Durchschnitt für die Best. 0,545–0,588 mg u. ist, nach seinen Löslichkeitsverhältnissen zu schließen, nicht völlig gleich mit Lecithin, sondern allem Anschein nach aus diesem durch Oxydation während des Trocknens entstanden. Bei der Fettbest. nach ADAMS wird höchstwahrscheinlich das Lecithin schon während des Trocknens der Milch vor der Extraktion oxydiert, daher ist das Fett frei davon. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 244–48. Juni. Hameln. Milchwirtsch. Institut.)
WOY.

Anton Burr, Versuche über eventuelle Verseifung vom Fett durch konz. Ammoniak bei der Gottlieb-Röse-Methode. Die Frage, ob bei der GOTTLIEB-RÖSEschen Methode das Butterfett teilweise durch konz. NH_3 verseift wird, hat Vf. auf doppelte Weise zur Entscheidung gebracht, durch Verss., die direkt auf Isolierung der entstehenden Seife hinzielten, sodann indirekt durch Anwendung gewogener Fettmengen, Behandlung derselben wie Milch nach GOTTLIEB, Wiedergewinnung und Wägung zur Ermittlung, ob u. wieviel Fett ev. verseift würde. In keinem Falle

konnte die B. einer Seife nachgewiesen werden. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 248—50. Juni. Kiel. Verss.-Stat. für Molkereiwesen.) Woy.

M. Rakusin, *Über den Entflammungspunkt einiger Pflanzenöle*. In Umkehrung eines Vorschlages von LIDOFF überträgt Vf. die für Mineralöle üblichen Prüfungsmethoden auf die Pflanzen- und Tierfette, und zwar die leicht ausführbaren Best. der D., der Viskosität und des Entflammungspunktes. Letzterer ist für Schmieröle besonders wichtig und wurde von Krylow an 10 der gebräuchlichsten Pflanzenöle bestimmt u. stets oberhalb 200° gefunden. Jeder Zusatz von Mineralöl würde ihn bedeutend herabdrücken:

	Entflammungs-			Entflammungs-	
	D.	punkt		D.	punkt
Kokosöl . . .	0,924	200°	Olivenöl . . .	0,916	240°
Leinöl . . .	0,930—0,935	205—225°	Sesamöl . . .	0,923—0,924	240°
Rapsöl . . .	0,915	215°	Mohnöl . . .	0,924—0,935	250°
Hederichöl . .	0,914	225°	Hanföl . . .	0,925—0,930	250—265°
Baumöl			Ricinusöl . . .	0,968	255—270°
(Gallipoli) .	0,914—0,919	235—240°			

Besonders charakteristisch ist der hohe Entflammungspunkt des *Ricinusöls*, woran es, im Verein mit dem optischen Drehungsvermögen (+8,4°) u. seiner großen Viskosität, leicht als rein erkannt werden kann. Vf. verweist ferner auf die russische Schrift KRYLOWs: Die Unters. der Schmiermittel in Anwendung auf Drehbänke etc., Tula 1899. (Chem.-Ztg. 29. 690—91. 28/6. Moskau, bezw. Tula. Lab. d. kaiserl. russ. Gewerfabrik.) HAHN.

Philip Schidrowitz u. Frederick Kaye, *Die Bestimmung der höheren Alkohole in Spirituosen*. Vff. beabsichtigen eine kritische Nachprüfung der zur Best. höherer Alkohole in Spirituosen vorgeschlagenen Methoden. Als Ausgangsmaterialien wurde ein Äthylalkohol verwendet, der durch wiederholte Rektifikation so gereinigt war, dafs er keine Aldehydrk. gab, neutral war u. sich nach dem Verf. von ALLEN-MARQUARDT und kolorimetrischen Prüfungen als fuselölfrei erwies. CCl₄ wurde zur Reinigung mit W. ausgeschüttelt, mehrere Stunden mit einem Chromsäuregemisch gekocht, dann mit W., einer sehr verd. Lsg. von Na-Dicarbonat und W. ausgewaschen u. destilliert. Der Amylalkohol wurde der Reihe nach mit verd. H₂SO₄, W., Kalkw., geschüttelt, filtriert, über Nacht auf Ätzkalk stehen gelassen, über solchem destilliert, dann über frisch geglühtem Na₂SO₄ destilliert u. schliesslich mit dem YOUNGschen App. fraktioniert. Das Prod. destillierte innerhalb 129,5—130°.

Zuerst kam das Verf. von BECKMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1057; 1902. I. 230) zur Nachprüfung. Dieses erwies sich in seiner jetzigen Form als ganz unbrauchbar. Die Fehlerquelle liegt nicht im letzten Teil des Verf., der Nitrirung, sondern in der Ausschüttlung. Der reine Äthylalkohol gab mit diesem Verf. 0,7—1,10 g Fuselöl fürs Liter. Gleichzeitig wurde die Zuverlässigkeit der Ausscheidung mit CCl₄ nach ALLEN-MARQUARDT geprüft. Bei ihr verbleibt eine gewisse Menge Äthylalkohol in CCl₄, die bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch verschwindet, ohne in Essigsäure umgewandelt zu werden. Im gleichen, nach ALLEN-MARQUARDT erhaltenen Auszuge ergab sich bei reinem Alkohol anscheinend 0,1 bis 0,34 g Fuselöl nach ALLEN-MARQUARDT u. 0,4—0,95 g nach BECKMANN, je nach der Konz. der ausgeschüttelten Alkohole. Die D. der ausgeschüttelten alkoh. Salzlsg. sollte nicht unter 1,10 gehen. Zum Schluss wenden sich Vff. gegen ein von WINDISCH (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 8. 488; C. 1904. II. 1750) ausgesprochenes abfälliges Urteil über die Güte des ALLEN-MARQUARDTschen Verf.

Dieses Urteil stützt sich auf eine Arbeit, die zwei Jahre vor Veröffentlichung des Verf. erschien, u. nimmt an, daß die Ausschüttlung mit CHCl_3 erfolgt, während gerade die Ersetzung des Chf. durch CCl_4 eine wichtige Neuerung der ALLENSCHEN Bearbeitung ist. (The Analyst 30. 190—97. Juni. [5/4.*]) Woy.

Ford und Guthrie, *Über die Malzanalyse.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit den in England hauptsächlich gebräuchlichen Bestand. des Wasser- und Extraktgehaltes der Malze. Bei der Wasserbest. wird der oxydierende Einfluß des Sauerstoffs auszuschließen sein und daher die Verwendung von Vakuumtrockenapparaten empfohlen. Ein Hauptwert wird mit auf die Verwendung eines indifferenten Gases gelegt. — Für die Extraktbest. kommt das Verf. von HERON, welches Vff. für das beste halten, die Proportionalitätsmethode von AUBRY, die Auswaschmethode, STERNs Verf., Zweifiltratmethode von REIM zur Besprechung. Daneben werden auch noch andere Verff. behandelt. Sie geben dann eine Zusammenstellung der Extraktgehalte einer Anzahl von Malzen, nach HERONs Verf. ermittelt, an. (J. of the Inst. of Brewing 11. 326; Wehschr. f. Brauerei 22. 360—62. 1/7.) PROSK.

W. Windisch, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.* Vf. kritisiert die von FORD und GUTHRIE geschilderte *Malzanalyse* und hebt die Fehler der Methoden hervor. (Wehschr. f. Brauerei 22. 363—64. 1/7.) PROSKAUER.

G. Graf, *Zum Ausbau der Malzanalyse.* Vf. spricht sich gegen eine allgemeine Aufnahme der Gärprobe in das Analysenprogramm aus, wie sie von SCHIFFERER (Z. f. ges. Brauw. 27. 585; C. 1904. II. 1261) angeregt worden ist. Es wird unmöglich sein, durch Vergärung der Analysewürze jederzeit Resultate zu erhalten, die sich mit denen der Praxis in Einklang bringen lassen. Dazu kommt, daß in Betriebe meist Verschnitte verschiedener Malze verarbeitet werden. Die Gärprobe eignet sich wohl zum Kennzeichnen, ob im allgemeinen eine hohe oder niedrig vergärende Würze zu erwarten ist, doch läßt sich das Malz in dieser Beziehung schon auf Grund der Verzuckerungszeit u. Farbe genügend beurteilen. Mit zunehmender Verzuckerungszeit ist in gleichem Mafse eine Abnahme des Vergärungsgrades verbunden derart, daß bei einer Verzuckerungszeit von 10 Minuten ein durchschnittlicher Endvergärungsgrad von 66,5, bei 20 Min. von 61,4, bei 30 Min. von 60,0, bei 40 Min. von 54,2 u. bei 50 Min. von 50,9 festgestellt werden konnte. Würzen mit einer Farbe bis 0,5 werden im allgemeinen einen Endvergärungsgrad über 60° (65°) vermuten lassen, solche mit einer Farbe bis 1,5 einen Vergärungsgrad etwas unter 60° (58°) und solche mit noch tieferer Färbung etwa einen Vergärungsgrad um 50°. Eine vereinfachte Gärprobe, die aber mit dem Verf. von SCHIFFERER befriedigend übereinstimmende Zahlen gibt, ist wie folgt erprobt: Man kocht die Würze kurz auf, bringt sie auf ihr ursprüngliches Gewicht, versetzt 200 cem mit 4 g gewaschener und durch Abnutschen oder Auftragen auf eine Gipsplatte getrockneter Kernhefe in ein Medizinglas von 500 cem Inhalt, schließt mit Gummistopfen und einer 15 cm langen, unten abgeschrägten Glasröhre, die in der Mitte eine kugelförmige Erweiterung von etwa 5 cm Durchmesser zeigt. Man stellt in ein genau auf 25° gehaltenes Wasserbad ein, lüftet den Inhalt der Glasflasche mehrmals durch kräftiges Schütteln. Die Gärung ist nach 72 Stunden beendet. (Z. f. ges. Brauw. 28. 365 bis 367. 2/6.) Woy.

Eugenio Piñerúa Alvarez, *Über ein neues Reagens auf Aconitin.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1540—42. [5/6.*]. — C. 1905. I. 1671.) DÜSTERBEHN.

C. Bender, *Zur Prüfung des Brikketpechs.* Vf. hatte früher einen App. be-

schrieben, eine Art Brikettpresse im Kleinen, mit der aus Pech zur Prüfung desselben Probriketts hergestellt wurden. Ein sogenannter Diamantmörser, wie er zur Zerkleinerung von Mineralien dient, läßt sich in Ermangelung des größeren App. auch gut zur Herst. von Pechbriketts benutzen. Man erwärmt den Mörser auf 100—150°, füllt die h. Mischung von Pech mit Sand oder Kokspulver in den cylindrischen Hohlraum und schlägt mit dem Stempel und einem schweren Hammer die M. fest zusammen. Nach 3—4maligem Schlagen ist das Brikett fertig, man nimmt nun den Ring ab und schiebt mit vorsichtigem Drücken das Brikett heraus. (Z. f. angew. Ch. 18. 954. 16/6.) Woy.

Technische Chemie.

K. Thumm, *Augenblicklicher Stand der Abwasserreinigung nach dem sogenannten biologischen Verfahren*. Das Verf. ist unstreitig unter den im allgemeinen in Deutschland bestehenden Verhältnissen auch ohne Landnachbehandlung, die in England gewöhnlich gefordert wird, als vollwertige Abwasserreinigungsmethode anzusehen. Dasselbe leistet aber auch schon ohne die nachträgliche Landbehandlung Befriedigendes. Die Mißerfolge damit fallen dem Verf. selbst niemals zur Last, sondern sind anderen Ursachen zuzuschreiben. Teils wendet man das Verf. zur Reinigung von WW. an, die auf biologischem Wege überhaupt nicht in dauerndem Betriebe befriedigend sich reinigen lassen (z. B. Farbww.), teils sind Mängel der Konstruktion oder der richtigen Anpassung des Verf. an die bezüglichlichen örtlichen Verhältnisse die Veranlassung der beobachteten Mißerfolge. Vor allem aber ist zu rügen, daß man die Anlagen zu klein baut und für ihre Bedienung und die Betriebsleitung so gut wie gar nichts tut.

Die 2. Frage, die Vf. zur Beantwortung stellt, geht dahin, wann kommt das biologische Verf. als Reinigungsmethode in Betracht, d. h. was leistet dieses Verf.? Das künstliche biologische Verf. reinigt im allgemeinen alle diejenigen WW., welche sich auch durch die natürlichen biologischen Verf. befriedigend behandeln lassen, also sowohl rein häusl. Abww., wie häusl. Abww., welche mehr oder weniger industr. Abww. enthalten, ferner industr. Abww. allein, wie Abww. von Schlachthöfen, von Bierbrauereien, Molkereien, Stärke-, Zucker-, Leder-, Zellulosefabriken. Nicht gereinigt werden Abww., welche schädigende Stoffe enthalten, wie stark CaO oder Phenole oder andere ähnliche Subst. enthaltende, ferner in denen große Mengen von freiem Cl (Bleichereiabww.) vorhanden sind. Die Farbabwe. (aus Färbereien) lassen sich in dauerndem Betriebe biologisch gleichfalls nicht reinigen. Nur dort, wo mit der Zurückhaltung der gel. und ungel. Stoffe auch die Regenerierung des biologischen Reinigungskörpers Schritt hält, arbeiten letztere auf die Dauer befriedigend. Besteht zwischen „Absorption u. Regenerierung“ ein Mißverhältnis, so erhält man schlecht gereinigte Abflüsse. Fehlt die Regenerierung gar völlig, wie z. B. bei den Farbabwe., so ist das biologische Verf. als Reinigungsmethode unbrauchbar. Das künstliche biologische Verf. kommt hiernach also sowohl für die Abww. ganzer Städte, wie kleinerer Gemeinwesen, Krankenhäuser etc. als Reinigungsmethode in Frage, ebenso für die Abww. mancher Industrien. Seine Anwendung empfiehlt sich in allen den Fällen, in denen die mechanischen Reinigungsmethoden zur Reinhaltung des betreffenden Vorfluters nicht ausreichen und eine Landbehandlung nach Lage der örtlichen Verhältnisse nicht möglich ist. Durch entsprechende Wahl der Korngröße für das Körpermaterial — beim Füllverf. —, durch entsprechende Belastung der biologischen Körper — beim Tropfverf. — lassen sich nämlich bei sachgemäßer Konstruktion, bei genügender Größe und bei einem richtigen Betriebe der Anlage alle Stufen der Reinigung von der Beseitigung der Fäulnisfähigkeit an

bis zur Gewinnung einer mehr oder weniger farb- und geruchlosen wasserhellen Fl. erzielen. Schliesslich verdient es auch als Vorreinigungsmaassregel, z. B. für die Entlastung der Rieselfelder volle Beachtung.

Vf. erörtert dann näher die Frage, ob das biologische Verf. ohne weiteres als Reinigungsmethode anwendbar sei, oder sich vor Erbauung der definitiven Anlage die Errichtung einer Versuchsanlage empfehle, und wie die biologischen Anlagen im einzelnen zu gestalten seien. Nach Ausführung der beim Aufbau der Reinigungskörper zu berücksichtigenden Gesichtspunkte wird das sogenannte Fällverf. in seiner Wertigkeit zum Tropfverf. geschildert, und die so wichtige Vorbehandlung der Abw., ehe man sie den biologischen Körpern zuleitet, besprochen. Vf. widerlegt die Ansicht, dass die Behandlung in Faulkammern gleichbedeutend mit einer Schlammverzehrung sei (vgl. auch hierzu Vtljchr. f. öff. Gesundh.-Pflege 37. 171; C. 1905. I. 969) und steht auf dem Standpunkte, dass man nach wie vor stets mit Schlammengen zu rechnen haben wird. Schliesslich werden die Kosten einer biologischen Anlage berücksichtigt. (Mtlg. d. D. Landw.-Ges. 1905. Nr. 23. Vortrag vor dem Sonderausschusse für Abfallstoffe der D. Landw.-Ges. [Febr.*]. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Theodor Klehe, Hochfenschlacke und Portlandzement. Vf. gibt einen Überblick über die Entwicklungsgeschichte des Portlandzements, um zur Klärung des Streites beizutragen, ob Hochfenschlackenzement für sich oder in Mischung mit Portlandzement als Portlandzement bezeichnet werden dürfe. Er entscheidet sich in der Richtung, dass Zement aus Hochfenschlacke keinesfalls als Portlandzement zu bezeichnen sei, da er die wesentlichen Anforderungen an Portlandzement, mit W. innerhalb kurzer Zeit aus sich selbst schon zu erhärten, nicht erfüllt, u. unter Portlandzement eine Substanz zu verstehen sei, der nach dem Brennen nichts mehr hinzugesetzt ist. Schliesslich geht Vf. auf die Kontroverse von PASSOW-GARY ein. (Z. f. angew. Ch. 18. 933—39. 16/6. [16/4.])

WOY.

Ignaz Szirmay, Erprobung der Rostsicherheit von verzinkten Eisen- und Stahl-drähten, sowie von Stacheldraht aus verzinkten Eisen- und Stahldrähten. Nach verschiedenen Verf. verzinkte Eisendrähte wurden unter einer Glasglocke über W. frei hängend angebracht. Mittels eines gut schliessenden Zuführungsbahnes wurden der Glocke zu der eingeschlossenen atmosphärischen Luft unter Druck SO_2 u. CO_2 zugeführt, so dass die Luft ungefähr 12% SO_2 u. 15% CO_2 enthielt. Durch Erwärmung und Abkühlung wurden Temperaturschwankungen von 6—45° innerhalb der Glocke hervorgerufen. Nach 24 Stunden zeigte sich auf allen Versuchsnummern reichlich Feuchtigkeit in Form von Perlen, im weiteren Verlauf dunkelten die warmverzinkten Drähte sichtlich nach. Nach Verlauf von 6 Tagen wurde die Glocke abgenommen, sämtliche Drähte abgewischt und nachher untersucht, wobei sich folgendes Ergebnis herausstellte. Der h., nach dem Wischverf. verzinkte Draht bietet absolut keinen Schutz gegen atmosphärische Einflüsse. Heiss verzinkter, englischer Draht bester Sorte hält ungleich besser, der Zinkbelag bröckelt aber gerade an stark verzinkten Stellen bei mechanischer Deformation ab, und die lädierten Stellen bewirken ein weiteres Abbröckeln des Zinküberzuges. Elektrolytisch verzinkter Draht widersteht ungleich besser sowohl den mechanischen Deformationen, als auch den atmosphärischen Einflüssen, als jedweder heiss verzinkte Draht, infolge der grösseren Haftbarkeit und der Reinheit des Zinknd., wiewohl er nicht die gleiche Tauchzahl aushält. Die bisher zur Beurteilung benutzten Tauchverff. in konz. Kupfersulfatlsg. oder n. H_2SO_4 erwiesen sich als ganz wertlos. (Z. f. Elektrochemie 11. 333—35. 2/6. [9/5.] Budapest.)

WOY.

Ignaz Szirmay, Vergleichsversuche mit Eisen- und Stahlwaren auf heissem und

elektrolytischem Wege verzinkt. Verzinkte Dachbleche, schmiedeeiserne Rohre, Eisen- und Stahlröhre wurden zuerst mechanischen Prüfungen, wie Biege- u. Falzproben, Torsionen, Dehnproben unterzogen und dann wie im vorst. Ref. der Einw. von feuchter, mit SO_2 und CO_2 beladener Luft ausgesetzt. Auch hier war die Überlegenheit der elektrolytischen Verzinkung ganz augenscheinlich. Auf eine geeignete Zus. des Zinkbades muß geachtet werden, damit nicht der Zn-Nd. Salze aufnimmt, die sich als direkte Ursache des frühen Rostes zeigen. (Z. f. Elektrochemie 11. 335—38. 2/6. [15/5.] Budapest.) Woy.

J. Loevy, *Die Goldgewinnung in Transvaal.* Vf. behandelt eingehend Ausdehnung, Goldgehalt, Zus. der Konglomeratflöze des Witwatersrands, sowie die zur Zeit benutzten mechanischen und chemischen Verff. der Goldgewinnung in diesem Gebiete. Mehrere Abbildungen dienen zur Erläuterung. (Z. f. angew. Ch. 18. 947 bis 953. 16/6. und 984—89. 23/6. [26/3.*] Berlin. Vortrag im Thüringischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker. Leipzig.) Woy.

H. Claassen, *Rübenzuckerfabrikation.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Z. f. angew. Ch. 18. 929—32. 16/6. [8/5.]) Woy.

William Young, *Die Entfernung des Naphtalins aus dem Leuchtgase während der Kondensation.* (Nach einem Ref. von BERTELSMANN.) Die in den letzten Jahren in England von verschiedenen Seiten angestellten zahlreichen Unterss. über das V. des Naphtalins im Leuchtgase und die Mittel zu seiner Beseitigung, sind, so wichtige Aufklärungen sie in mancher Hinsicht brachten, in einem Punkte völlig ergebnislos verlaufen. Es konnte nicht ermittelt werden, warum von mehreren Werken, die dieselbe Kohle unter ziemlich gleichen Bedingungen vergasten, einige sehr unter Naphtalinverstopfungen zu leiden hatten, während andere völlig frei davon waren. Vf. versucht diese Frage zu lösen und macht Vorschläge zur Beseitigung des Naphtalins.

Die Menge des gebildeten *Naphtalins* hängt in erster Linie von der Vergasungstemperatur ab. Bei niedriger Temperatur erhält man neben wenig Gas auch nur wenig Naphtalin, aber große Mengen fl. KW-stoffe von gleicher oder höherer Tension wie das Naphtalin. Steigert man die Vergasungstemperatur, so geht die Menge dieser KW-stoffe zurück, während diejenige des Naphtalins steigt. In Kondensationsapparaten, wie z. B. dem von AITKEN und YOUNG konstruierten Analyser, wo die Kondensation des Naphtalins nach dem Gegenstromprinzip durch die in den oberen, kälteren Teilen des Kühlers verdichteten KW-stoffe erfolgen soll, tritt, wenn die Menge der letzteren zurückgeht, der Fall ein, daß nicht mehr alles Naphtalin gelöst wird, und Verstopfungen herbeigeführt werden.

Eine weitere Quelle für Naphtalinverstopfungen kann die Ladungsart der Retorten ergeben. Vf. stellt hierfür den Satz auf, daß durch recht große Retortenladungen sowohl die Zerlegung der lösenden KW-stoffe, als auch die Naphtalinbildung hintangehalten wird. Wenn dagegen in einem Werke die Retorten schwächer geladen werden, wie in einem andern, so kann dies schon Ursache genug sein, um das Auftreten von Naphtalinverstopfungen in ersterem zu bewirken.

Nach der Ansicht des Vfs. wird man in BUEBS senkrechter, gänzlich gefüllter Retorte ein praktisch naphtalinfreies Gas gewinnen können; jedoch sind bei der Vergasung schm. und quellender Kohle Schwierigkeiten zu befürchten.

Man erzielt erfahrungsgemäß die besten Resultate, wenn Retortentemperatur, Charakter der Kohle, Ladegewicht und Größe des freien Raumes über der Beschickung zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen, u. wenn im Verein damit auch die Kondensation richtig geführt wird. Enthält das Gas nicht genug der naphtalinlösenden KW-stoffe, so muß der Teer zur Lsg. ausgenutzt werden.

Dies läßt sich durch eine plötzliche, sehr intensive Kondensation mit Hilfe von Wasserröhrenkühlern erreichen. Für die praktische Ausführung empfiehlt Vf., einen Teil des abgekühlten, teerbeladenen Gases den von den Retorten kommenden, heißen Gasen zuzumischen und hier durch eine plötzliche Kühlung und die Darbietung großer Mengen fein verteilten Teers herbeizuführen. Die Ausscheidung der Teernebel aus dem abgekühlten Glase soll dann in üblicher Weise durch Teerscheider geschehen. (J. f. Gasbel. 48. 546—47. 10/6.) HÖNIGSBERGER.

E. Escalles, Prüfung von Nitrozellulose und Nitrozellulosepulvern auf Haltbarkeit nach Albert P. Sy. Vf. bespricht das Verf. von Sy (Journ. Franklin Inst. 155. 161; C. 1903. I. 1056). Man erhitzt die zu prüfende Probe in einem mit Xylol und Toluol auf 115° gehaltenen Trockenschranke mehrere Tage hindurch je 8 Stunden lang u. verfolgt die Gewichtsabnahme der M. Eine gute Nitrozellulose verliert am ersten Tage ihre Feuchtigkeit und ihre flüchtigen Bestandteile fast vollständig; hierauf bleibt bis zum sechsten Tage der tägliche Verlust unter 1%; der Höchstwert des täglichen Verlustes wird nicht vor dem achten Tage erreicht. Eine schlechte Probe dagegen gibt schon am ersten Tage Zersetzungsprodd. ab, die Zers. schreitet rascher fort, und der Höchstwert der Zers. ist schon vor dem achten Tage erreicht. 15 Proben, die vor der Haltbarkeitsprobe 12,37—12,60% Stickstoff enthalten hatten, zeigten nach einem Totalverlust von 55—56% noch einen Stickstoffgehalt von 4,31—4,19%. Die Unlöslichkeit des Prod. in Aceton nimmt mit wachsendem Gesamtverlust zu. Diagramme zeigen den Gang der Zers. (Z. f. angew. Ch. 18. 940—47. 16/6. [25/4.]) Woy.

C. E. Parker und G. H. Russell, Feststellung des Gewichtes von Häuten in Wasser. Für den Gerber ist die Kenntnis von großer Bedeutung, wieviel Leder er aus einem gegebenen Gewichte Haut zu erwarten hat. Bei dieser Berechnung liegt aber im sehr wechselnden Wassergehalt der enthaarten und abgerichteten Häute eine Quelle starker Abweichungen der Ausbeute. Diese Fehler vermeidet man, wenn man der Ausbeuteberechnung das Gewicht der im W. gewogenen Haut zu Grunde legt. Vf. haben die D. der Haut des Oberteiles zu 1,425, der Blätter und Bauchseite zu 1,374 bestimmt. Man berechnet aus dem ermittelten Gewicht der Häute im W. die Hautrockensubstanz durch Multiplikation mit 3,38, bezw. 3,754. Stellt man nun in bekannter Weise im fertigen Leder den Prozentgehalt Hautsubstanz fest, so läßt sich die Ausbeute an Leder aus Haut leicht und genau berechnen. (Collegium 1905. 161—64. 20/5. und 171—72. 27/5.) Woy.

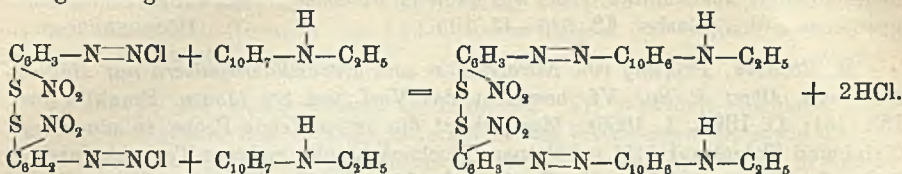
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

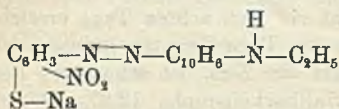
Kl. 22a. Nr. 161462 vom 7/11. 1903. [22/6. 1905].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von Sulfinazofarbstoffen. Das durch Kondensation von 1:3:4-Dinitrochlorbenzol und Rhodankalium und nachfolgende Reduktion erhaltliche *Diaminodinitrodiphenylsulfid*, $(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_3\text{--S--S--C}_6\text{H}_3 \text{NH}_2(1)$, liefert mit salpetriger S. tetraazotiert einen Körper, welcher mit den verschiedenartigsten Azofarbstoffkomponenten sich zu neuen *Sulfinazofarbstoffen* zu vereinigen vermag. Alle diese Azofarbstoffe sind dadurch charakterisiert, daß die Schwefelatome durch alkal. Reduktionsmittel in die salzbildende Sulfhydratgruppe übergeführt werden können, so daß auch diejenigen Glieder dieser Farbstoffgruppe, welche weder eine Sulfogruppe, noch

eine Carboxylgruppe besitzen und daher in Alkalien ganz unl. sind, auf Zusatz eines Reduktionsmittels, wie z. B. Schwefelalkali, in Lsg. gehen u. auf ungebeizte Baumwolle aus salzhaltigem Bade nach Art der Schwefelfarbstoffe aufziehen. Der Vorgang bei der Farbstoffbildung, z. B. des Farbstoffs aus Monoäthyl- β -naphthylamin und tetrazotiertem Diaminodinitrodiphenylsulfid läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



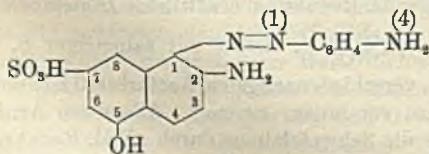
Beim Behandeln dieses Farbstoffs mittels Schwefelalkalien zerfällt derselbe in ein l. Alkalisalz von voraussichtlich nebenstehender Formel. Diese Farbstoffe unterscheiden sich demnach in charakteristischer Weise von den aus den Patentschriften 54921, 58641 u. 57557 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. Ref. 487. 814 u. 922) bekannten Azofarbstoffen, welche sich von sog. Aminomerkaptanen (A.



W. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1223) ableiten; die letzteren stellen Phenylthiazolderivate dar, welche nur bei Anwesenheit salzbildender Sulfo- oder Carbonsäuregruppen l. Farbstoffe zu liefern vermögen. Durch die Oxydationswirkung der Luft, von lufthaltigem Wasserdampf oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln oder Metallsalzen gehen dann diese Farbstoffe wieder in die unl. Disulfidform oder in Metallmercaptide über, so daß hierdurch zum Teil sehr waschechte Färbungen erhalten werden. Diese Farbstoffe können auch nach Art des Paranitranilinrots auf der Faser selbst erzeugt oder auf die verschiedenartigsten Pigmente niedergeschlagen und als Lacke verwendet werden. Die wasser- u. alkalilöslichen Farbstoffe dieser Gruppe färben Wolle und Seide aus saurem Bade an. Da die Tetrazoverb. des Diaminodinitrodiphenylsulfids mit den Azofarbstoffkomponenten — aromatischen Aminen Phenolen, den verschiedenartigsten Chrysoindinen, Bismarckbraun, Monoazofarbstoffen und primären Disazofarbstoffen des m-Aminophenols und Resorcins, Pyrazolonderivaten, Methylketolderivaten, Oxallessigester — analoge Farbstoffreaktionen zu leisten imstande ist, wie die bisher gebräuchlichen Diazoverbb. der Benzol- und Naphthalinreihe, so ergibt sich, daß die neue Gruppe der Sulfiazofarbstoffe gerade diejenigen Farbstoffnuancen zu liefern vermag, welche nach dem bisher bekannten Weg zur Herst. von Schwefelfarbstoffen entweder gar nicht oder nur unvollkommen hergestellt werden konnten, d. h. die Nuance von Gelb bis Orange und Rot nach Violett.

Kl. 22a. Nr. 161720 vom 29/11. 1903. [23/6. 1905].

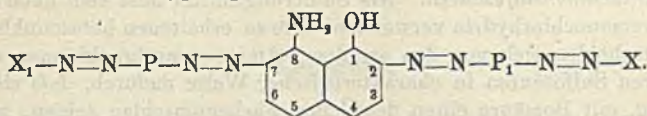
Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen*. Durch eigenartige Verbindung zweier p-Phenylendiaminreste mit der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure gelingt es, substantive Baumwollfarbstoffe zu erhalten, deren mit



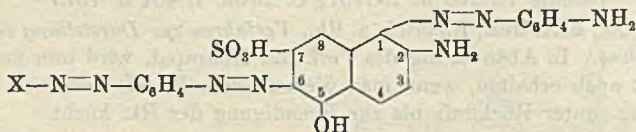
β -Naphthol der Faser entwickelte Färbungen sehr klare blaue Nuancen und hervorragende Echtheit besitzen. Das Verf. besteht im allgemeinen darin, daß man auf den p-Aminobenzolazo-2,5-amino-naphthol-7-sulfosäurefarbstoff von nebenstehender Konstitution in Ggw. von Alkalien

das von p-Phenylendiamin derivierende Zwischenprod. folgender allgemeiner Zus.:

$R-\overset{(1)}{N}=\overset{(4)}{N}-C_6H_4-N=N$, wobei R den Rest eines Phenols, Amins oder Diamins bedeutet, einwirken läßt. Das vorliegende Verf. ist wesentlich verschieden von dem aus der Patentschrift 117 187 (C. 1901. I. 287) bekannten. Bei diesem handelt es sich um „Tetrakisazofarbstoffe“; sie werden erhalten, indem zwei von Paradiaminen abgeleitete Zwischenprodd. mit der 1,8-Aminonaphtol-4-, bezw. -5-sulfosäure verbunden werden. Als Typus gilt:



Durch bestimmte Anordnung u. Wahl von X u. X₁ wird bewirkt, daß direkt tief schwarz färbende Farbstoffe erhalten werden. P und P₁ können beliebige p-Diamine sein. Im vorliegenden Falle handelt es sich nur um „Trisazofarbstoffe“; sie werden dargestellt, indem die 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure kombiniert wird, einerseits mit einem p-Phenylendiamin durch Verbindung mit einem Phenol oder Amin erhaltenen Zwischenprod., andererseits mit einer Diazoverb., welche noch eine aktive Aminogruppe enthält. Als Typus gilt:



Infolge dessen entstehen eben Farbstoffe, welche, wie oben bereits erwähnt, auf der Faser mit β -Naphtol entwickelt, sehr schöne u. echte blaue Nuancen geben.

Kl. 22b. Nr. 160 814 vom 17/7. 1904. [22/5. 1905].

Zus.-Pat. zu Nr. 157 685 vom 10/1. 1904; vgl. C. 1905. I. 483.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen der Anthracenreihe*. In Abänderung des Verf. des Hauptpatents gelangt man zu rotbraunen Farbstoffen, wenn man an Stelle der Diaminoanthrachinone die in der Patentschrift 123 745 (vgl. C. 1901. II. 670) beschriebenen *Formaldehydverbindungen der Diaminoanthrachinone 1,5 und 1,8* mit kautischen Alkalien verschmilzt. Diese Farbstoffe besitzen ebenso wie die des Hauptpatents — abgesehen von der anderen Nuance — dieselben Eigenschaften wie das *Indanthren* und gehören daher offenbar derselben Klasse an. Wie die *Indanthrene* zeigen sie Echtheitseigenschaften, die diejenigen aller anderen bekannten Farbstoffe übertreffen. Sie bilden braunrote Pasten, in trockenem Zustand schwarze Pulver, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unl. sind. In Schwefelsäure l. sie sich mit gelbbrauner Farbe; mit Reduktionsmitteln bilden sie in Ggw. von Alkalien eine braunrote Küpe, welche die vegetabilische Faser direkt anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 161 085 vom 29/3. 1904. [2/6. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminooxyanthrachinonsulfosäuren*. Beim Sulfieren von p-Aminoxyanthrachinon, bezw. p-Alkylaminoxyanthrachinon erhält man p-Aminoxy-, bezw. Alkylaminoxyanthrachinonsulfosäuren, welche die Sulfogruppen in dem gleichen Kern enthalten, in dem sich auch die Oxy- und Aminogruppe befinden; beim Sulfieren der Borsäureäther der genannten Verbb., bezw. beim Sulfieren bei Ggw. von Bor-

säure wird nun ein ganz anderes Resultat erhalten, indem die Sulfogruppe hier in den nicht substituierten Benzolkern eintritt. Das so aus 1,4-Aminoxyanthrachinon erhaltene Prod. ist in seinen Eigenschaften der nach Pat. 155 440 (vgl. C. 1904. II. 1356) durch Oxydation von 1,6-Aminoanthrachinonsulfosäure erhältlichen *1,4-Aminoxy-6-anthrachinonsulfosäure* sehr ähnlich. Ganz analog verläuft die Rk., wenn man das 1,4-Aminoxyanthrachinon durch die 1,4-Alkylaminoxyanthrachinone ersetzt. Man erhält so die in Pat. 155 440 beschriebenen *p-Alkylaminoxyanthrachinonsulfosäuren*. Als Sulfierungsmittel läßt sich auch mit Vorteil Schwefelsäuremonochlorhydrin verwenden. Die so erhaltenen heteronuklearen Sulfosäuren unterscheiden sich von den aus den p-Aminoxyanthrachinonen erhältlichen homonuklearen Sulfosäuren in charakteristischer Weise dadurch, daß sie in schwefelsaurer Lsg. mit Borsäure einen deutlichen Farbumschlag zeigen, während die schwefelsaure Lsg. der homonuklearen Sulfosäure durch Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Die heteronuklearen Amino-, bezw. Alkylaminoxyanthrachinonsulfosäuren sind sowohl direkt als Farbstoffe wie auch als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von großem, technischem Wert.

Kl. 22c. Nr. 160789 vom 12/4. 1904. [22/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158077 vom 4/12. 1902; vgl. die früheren Zusatzpatente 158100 u. 158101; C. 1905. I. 484 u. 707.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Trioxyphenylrosindulins. In Abänderung des Verf. des Hauptpat. wird nun dasselbe Rosindulinderivat auch erhalten, wenn man die zu seiner B. erforderlichen Substanzen in alkoh. Lsg. unter Rückfluß bis zur Beendigung der Rk. kocht.

Kl. 22c. Nr. 160815 vom 15/4. 1904. [22/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158077 vom 4/12. 1902; vgl. die früheren Zusatzpatente 158100, 158101 u. 160789, vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylrosindulinen. In weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. läßt sich dasselbe nun auch auf *Benzolazomonoaryl- α -naphthylamine*, bezw. *Monoaryl-1,4-diaminonaphthaline* anwenden. Verschmilzt man diese, z. B. das *Benzolazophenyl- α -naphthylamin*, mit *Aminophenol*, so entstehen gleichfalls Oxyphenylrosinduline, die aber wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe weniger enthalten als die aus den unsubstituierten Naphthylaminderivaten gewonnenen. Die Einw. des Aminophenols kann sowohl durch Verschmelzen als auch durch Kochen am Rückflußkühler vorgenommen werden, im letzteren Falle unter Anwendung von W. oder A. als Verdünnungs-, bezw. Lösungsmittel. Es werden dabei reinere und blauer färbende Prodd. gewonnen als bei Anwendung der nicht arylierten α -Naphthylaminderivate.

Kl. 22a. Nr. 160790 vom 12/4. 1904. [22/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152373 vom 12/6. 1903; vgl. C. 1905. I. 484.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines rotviolettten Schwefelfarbstoffs. Ersetzt man in dem Verf. des Pat. 152373 das dort zum Verschmelzen verwendete Trioxyphenylrosindulin durch dasjenige Prod., welches man nach dem Verf. des Pat. 160789 (vgl. vorstehend) — dritter Zusatz zum Pat. 158077 — erhält, so gewinnt man einen Farbstoff, der die Baumwolle in viel reineren und röteren Tönen anfärbt als der nach dem Verf. des Haupt-Pat. erhaltene.