

Apparate.

Thomas Martin Lowry, *Gasregulatoren für Thermostaten*. Vf. prüft sieben verschiedene Regulatoren und beschreibt einen solchen, mit dessen Hilfe man ein Wasserbad wochenlang innerhalb $\pm 0,01^\circ$ konstant erhalten kann. (Proceedings Chem. Soc. 21. 181. 9/6.)
POSNER.

Alfred Stock, *Über zwei Modifikationen der Töplerschen Quecksilberluftpumpe*. Die erste *Luftpumpe*, Fig. 8, ist zum Auffangen der ausgepumpten Gase eingerichtet. Die Porzellanwanne *A* trägt das eingekittete Rohr *B*, durch welches das nach *A*

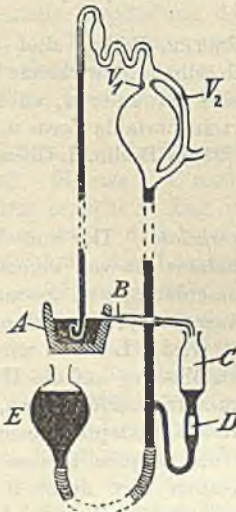


Fig. 8.

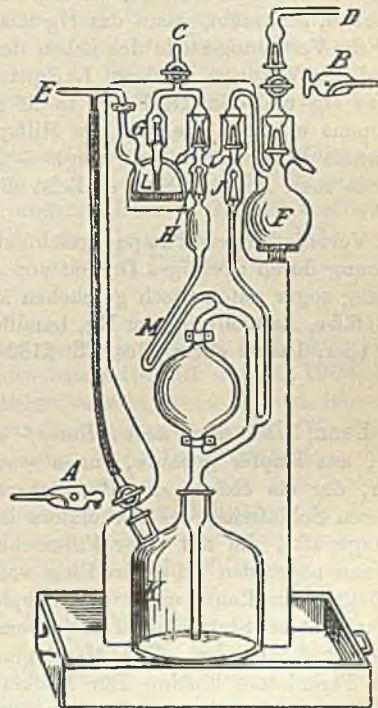


Fig. 9.

gedrückte Hg in *C* u. von hier in das Vorratsgefäß abfließt. Schwimmventil *D* verhindert das Zurückfließen des Hg nach *C* beim Heben des Vorratsgefäßes *E*. V_1 u. V_3 sind Verengungen mit dem Zwecke, das W-förmige Kapillarrohr vor zu

heftigem Anschlagen des Hg zu schützen, Vorrichtungen, die sich bei allen Töplerpumpen empfehlen.

In der zweiten *Pumpe*, Fig. 9, sind *A* u. *B* Dreiweghähne. *A* trägt ein kurzes Stück Gummischlauch mit Klemmschraube. *C* ist ein einfacher Hahn. Bei *D* wird das leer zu pumpende Gefäß angesetzt. *E* dient zur Verb. mit einer HilfsLuftpumpe, welche ein Vakuum von 10 cm erreichen lassen muß. *F* wird mit einem Trockenmittel gefüllt, *G*, *H* u. *J* sind Rückschlagschwimmerventile. — Man füllt in *K* Hg ein bis zur Strichmarke (etwa 1 l), gießt von *E* aus in *L* so viel Hg, daß das innere Rohr 2—3 mm tief eintaucht, verbindet *E* durch Druckschlauch mit der Hilfspumpe, schließt *C*, stellt Hahn *A* so, daß sein Griff senkrecht steht, u. schraubt die Klemmschraube am Schwanzstück von *A* zu. Nun setzt man die Hilfspumpe in Betrieb, stellt, sobald das erreichbare Vakuum erzielt ist, *A* wagerecht, derart, daß der daran markierte schwarze Punkt nach unten steht, öffnet die Klemmschraube bei *A* so vorsichtig, daß das Hg in *K* infolge der eindringenden Luft in die Kugel und die damit verbundenen Röhren schnell, aber ohne heftiges Stosen emporsteigt. Sobald das Hg das Ventil *H* erreicht hat, wird *A* wieder senkrecht gestellt, *K* dadurch evakuiert, das Hg nach *K* zurückgetrieben, wobei ein als Abschluß dienender Hg-Faden in *M* zurückbleibt, während *G* ein Zurückströmen von Luft in die Pumpe verhindert. Ist das Hg so tief gesunken, daß die luftleere Kugel mit *F* u. dem leer zu pumpenden App. in Kommunikation getreten ist, so stellt man *A* wieder wagerecht, das Hg steigt von neuem u. s. f. Man hat also nur *A* zu drehen, senkrecht, wenn das Hg das Ventil *H* erreicht hat, wagerecht, wenn es unter die Verteilungsstelle des neben der Kugel befindlichen Rohres gefallen ist. Der Grad des Vakuums wird am Luftquantum erkannt, welches zwischen dem ansteigenden Hg und dem Hg-Faden in *M* eingeschlossen ist. — Zur Unterbrechung des Pumpens u. zur Abstellung der Hilfspumpe dreht man *A* wagerecht, so daß der schwarze Punkt nach oben zeigt. — Zur Füllung der evakuierten Pumpe mit Luft stellt man *A* senkrecht, schließt die Verb. mit der Hilfspumpe bei *E* und öffnet *C*.

Die Vorteile dieser Pumpe (geschützt für C. RICHTER, Berlin) sind einfache Handhabung durch alleiniges Drehen von *A*, was durch selbsttätig wirkende Umstellvorrichtung sogar automatisch geschehen kann, schnelles Evakuieren, auch geräumiger Gefäße, Reinhaltung des Hg, handliche, leicht transportable Form u. geringe GröÙe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2182—85. 17/6. [24/5.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.)

BLOCH.

W. Lenz, *Über einen neuen Dampf- und Druckperkolator*. Der vom Vf. konstruierte, aus Kupfer gebaute, innen verzinnnte Perkolator ist von einem Mantel umgeben, der ein Heizen des Perkolators durch Wasserdampf etc. gestattet. In den unteren Schlußring des Perkolators ist eine herausnehmbare, verzinnte Siebplatte eingepaßt, die mit einer Filterscheibe bedeckt wird. Letztere wird durch einen genau passenden schweren Ring von verzinntem Messing auf die Unterlage festgedrückt. Der Raum unter der Siebplatte geht kurz trichterförmig zu, u. sein abwärts gerichteter Stutzen wird mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der einen Glashahn trägt. Eine Messingmutter preßt den Stopfen in den unteren Hals des Perkolators hinein. Der Deckel des Perkolators wird durch 8 Flügel-schrauben gegen den oberen Schlußring gepreßt und durch eine Zwischenlage von Gummi oder Asbest abgedichtet. Er trägt 2 Röhrenansätze, von denen der eine für den Druckmesser, der andere für das Thermometer oder den gläsernen Destillierwinkel bestimmt ist, und außerdem ein gewöhnliches Fahrradventil. — Ist das Ausziehen, bezw. Erwärmen beendet, so gewinnt man die in dem Pflanzenpulver durch Kapillarität zurückgehaltene Fl., indem man bei geöffnetem Abflusshahn

durch das Fahrradventil Luft in den App. drückt. Wenn die Fl. möglichst vollständig herausgedrängt ist, schließt man den Abflusshahn, setzt den Destillierwinkel auf, verbindet ihn mit einem Kühler und gewinnt nun, wenn es sich um ein flüchtiges Lösungsmittel handelt, die letzten Reste desselben durch Abdestillieren aus dem wieder geheizten Perkolator. Hört das Abtropfen aus dem Kühler auf, so öffnet man den Abflusshahn des Perkolators und drückt, am besten mit Hilfe eines Wasserstrahlgebläses, einen langsamen Luftstrom von unten durch das erschöpfte und erhitze Pflanzenpulver. — Gebaut werden diese Perkolatoren vom Kupferschmied HÖSSELBARTH in Leipzig. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 136—43. [4/5.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Wegscheider, *Zur Kenntnis der Phasenregel*. Nachtrag zu der Polemik mit БУК (cf. Z. f. physik. Ch. 50. 357; C. 1905. I. 320). Die beiden vom Vf. diskutierten Druck-Temperatur-Konzentrations-Funktionen werden zwar nicht allgemein identisch, wohl aber, wenn für beide Phasen dieselbe Zustandsgleichung gilt, wenn sie in einem kritischen Zustande identisch werden. Das gilt für einen kleinen Teil der möglichen Phasenpaare, nämlich für fl.—fl. und für fest—fest, wenn bei wahrer Isomorphie beschränkte Mischbarkeit existiert. Thermodynamisch gleiche Phasen, die bei gleichem Druck und gleicher Temperatur miteinander im Gleichgemischt stehen, ohne daß alle Konzentrationen in ihnen gleiche Werte haben, nennt Vf. thermodynamisch gleiche Phasen im weiteren Sinne. Sie verhalten sich der Phasenregel gegenüber wie thermodynamisch verschiedene Phasenpaare. (Z. f. physik. Ch. 52. 171—84. 23/6. [März.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

Philippe A. Guye, *Physikalisch-chemische Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte von Gasen*. Die Abhandlung gibt die ausführliche theoretische und experimentelle Begründung der schon an anderer Stelle (S. 2 u. 97) veröffentlichten Methode, die Molekular- und Atomgewichte von Gasen aus ihren D.D. bei korrespondierenden Zuständen zu bestimmen. (Journal de Chimie Physique 3. 321—53. [März.] Phys. Chem. Lab. Univ. Genf.) SACKUR.

G. Bruni und A. Manuelli, *Existenz von hydratisierten Ionen und Molekülen in Lösung*. (Kurzes Ref. nach Z. f. Elektrochemie 10. 601 siehe C. 1904. II. 869.) Ein Hydrat braucht in Lsg. nicht hydratisiert zu sein, wenn es auch immer wahrscheinlicher wird, daß beim Lösen in gut dissociierenden Medien (W., NH_3 , SO_2) einige Molekeln des Lösungsmittels ein oder beide Ionen umhüllen. Während Bestst. von Gefrierpunktserniedrigungen in verd. Lsgg. nicht zum Ziele führen können, kann die Diskussion der Wanderungsgeschwindigkeiten über die Hydrationsfrage Aufschluß geben. Elektrolysen in gemischten Lösungsmitteln haben widersprechende Resultate geliefert. Für NiSO_4 in Methylalkohol hatte schon LOBBY DE BRUYN und JUNGIUS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 22. 421; C. 1904. I. 250) gefunden, daß ein Kristallwasser beim Salz bleibt. Für CuCl_2 in Acetamid bleibt es nach den Resultaten der Vff. ungewiß, ob es alles W. abspaltet oder ein halbes Molekül behält. Das Abspalten des Kristallwassers in Acetamidlsgg. kann darauf beruhen, daß das Acetamid selbst Komplexe mit den Metallsalzen bildet, wie solche in der Tat bekannt sind, oder kann seinen Grund in dem relativ hohen F. (32°) haben. Das noch stärker dissociierende, bei $+1^\circ$ gefrierende Formamid ist als Lösungsmittel für Schwermetallsalze unbrauchbar, weil es sie reduziert. (Gaz. chim. ital. 35. I. 448—60. 23/6. 1905. [Juli 1904.] Lab. f. allgem. Chem. Univ. Bologna.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Bechhold, *Strukturbiologie in Gallerten.* RUNGE, der Entdecker des Phenols im Teer und der erste Darsteller einer Anilinfarbe, hat die in Filtrierpapier sich bildenden Ndd., die sich beim Zusammenbringen gefärbter Salzlagg. bilden, einer neuen, geheimnisvollen Kraft, die der „Lebenskraft“ analog sein sollte, zugeschrieben. Es handelt sich um einfache Diffusionsvorgänge, die man auch in gereiften AgBr-Emulsionen beobachten kann (cf. MORSE u. PIERCE, Z. f. physik. Ch. 45. 589; C. 1904. I. 2), die man am besten an Ndd. von Ag_2CrO_4 u. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Gelatine studiert. OSTWALD hat die Verhältnisse theoretisch erklärt; doch liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie z. B. MORSE und PIERCE annahmen, da die entstehenden N. Nitrate die Löslichkeit des swl. Ag-Salzes beeinflussen, erhöhen. Das bei der B. des Nd. entstehende NH_4NO_3 diffundiert nach außen u. macht das Ag_2CrO_4 in der nächsten Zone löslicher. Daraus folgt, dass sich die Ringe in immer größeren Abständen folgen müssen. Außerdem hindert die Gelatine die Ausscheidung des Ag_2CrO_4 . Andererseits verflüssigen die Nitrate die Gelatine u. erleichtern die B. des Nd. Der Antagonismus der Kationen u. Anionen in der Begünstigung, bezw. Hemmung des Ausflockens, die Umhüllung einer Suspension durch anorganische Kolloide komplizieren die Verhältnisse so, dass eine Suspension in einem Salzlösungsgemisch mit zunehmender Menge eines Bestandteiles abwechselnd die Neigung zeigen kann, auszuflocken und wieder in Suspension zu gehen. Schon bei Mischung von NH_4NO_3 -Lsg. mit gelatinierter AgNO_3 -Lsg. entsteht bald Trübung, bald bleibt das Gemisch klar. — Da Ag_2CrO_4 in AgNO_3 unl. ist, erhält man keine oder ganz schlechte Ringbildung, wenn man $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in AgNO_3 -Gelatine hineindiffundieren lässt. Mit einem Überschuss von NH_4NO_3 beim Hineindiffundieren von AgNO_3 in $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Gelatine werden die Ringe enger und kräftiger.

Auch bei organischen Kolloiden kann man Ringbildung erhalten: Verwendet man als Präzipitinogen Ziegen Serum, als Präzipitin gelatinisiertes Serum von Kaninchen, die vorher mit Ziegen Serum gespritzt sind, so erhält man beim Überschichten und Diffundierenlassen scharfgetrennte Ringe, ebenso beim Überschichten von gelatinisiertem Serum mit Metaphosphorsäure. Die nachdiffundierende konz. HPO_3 löst den ursprünglich entstandenen Nd., während die weiterdiffundierende und sich dadurch verdünnende HPO_3 einen neuen Nd. vor sich hertreibt. (Z. f. physik. Ch. 52. 185—99. 23/6. Kgl. Inst. f. exp. Therapie. Frankfurt a/M.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Wildermann, *Vorläufige Mitteilung über die durch Lichtwirkung erzeugten galvanischen Elemente.* (Z. f. physik. Ch. 52. 209—23. 23/6. — C. 1905. I. 649.) W. A. ROTH-Berlin.

Chiri Otsuki, *Einfluss der Entwicklungsdauer auf den Schwärzungsgrad einer photographischen Platte.* Vf. exponiert Trockenplatten mit 1—153 600 Hefnermetersekunden und entwickelt sie mit a) Edinol, b) FeSO_4 verschieden lange. Die Zus. der Entwickler wird genau angegeben. a ist der Typus eines schnellen, b der eines langsamen Entwicklers. Die Schwärzung wird mit dem MARTENSschen Polarisationsphotometer gemessen u. als Funktion der Hefnermetersekunden dargestellt. Die Schwärzung nimmt — bei gleicher Exposition und gleichem Entwickler — mit der Entwicklungszeit zu; bei kurzer Entwicklungszeit macht eine Änderung der wirksamen Belichtung wenig aus; bei längerer Entwicklungszeit wächst die Schwärzung schneller als die wirksame Belichtung. Bei gleicher Expositionsdauer gibt in kurzer Entwicklungszeit Edinol größere Dichtigkeit, bei längerer Entwicklungszeit das FeSO_4 . Beim Vergleich der relativen Dichtigkeiten bei entsprechenden Belichtungen, aber verschiedenen Entwicklungszeiten folgt: 1. Bei n. Expositionsdauer ist das Verhältnis der Dichtigkeiten für zwei beliebige Entwicklungszeiten konstant und von der Belichtung unabhängig. 2. Bei konstanter Expositionsdauer ist die

Dichtigkeit einer bestimmten Potenz der Entwicklungsdauer proportional. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 583—85. 15/6. [1/5.*] Phys. Inst. Techn. Hochschule Hannover.)
W. A. ROTH-Berlin.

Ferd. Henrich und Günther Bugge, *Radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 17. 1757; C. 1904. II. 1689 und Monatshefte f. Chemie 26. 149; C. 1905. I. 849.) Die Sinter behalten ihre Aktivität jahrzehntelang, während Gas und W. sie rasch verlieren; also enthalten die Wiesbadener Sinter einen beständigen radioaktiven Bestandteil, den die Vf. zu isolieren suchen. Der Sinter, von dem 1600 g in Arbeit genommen werden, enthält CaCO_3 (Aragonit), Fe, Mn, Al, Mg, Sr, Zn, Na, As, Li, K u. SiO_2 . Zerstreungskraft von $\frac{125 \text{ g}}{1 \text{ St.}}$ 28 Volt,

auch nach dem Erhitzen. Das beim Lösen in HCl entweichende Gas war aktiv; der 6 g schwere unl. Rückstand sehr stark. Vom Filtrat war der $\text{Ca}(\text{Sr})\text{CO}_3$ -Nd. sehr schwach radioaktiv und Ba-frei, ebenso der Ca, Si, Na, K und viel Mg enthaltende Rest und das Zn-Salz. Am stärksten war außer dem unl. Rest der Fe-Nd.

Die induzierte Aktivität der Thermalgase (Adlerquelle) ist nach der Abklingungskurve zweifellos durch Ra-Emanation bedingt. Um so überraschender ist es, daß der NH_4OH -Nd. des gel. Sinters aktiv und der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Nd. inaktiv ist. Ein Pb-Draht wurde mit einer größeren Menge des NH_4OH -Nd. induziert und zeigte eine andere Abklingungskurve als Ra. Die Radioaktivitäten von Gas und W. einerseits, Sinter andererseits sind also verschiedenen Charakters. — Vf. wollen die Unters. in größerem Maßstabe fortsetzen. — Zum Schluss werden bei Wiesbaden anstehende Gesteine (Basalt, Sandstein, Gneis, Schwerspat etc.) untersucht; die Radioaktivität ist durchweg gering: größte Zerstreung von $\frac{125 \text{ g}}{1 \text{ St.}}$ 6 Volt bei einem

Schwerspat. — Die Gase der Hauptquellen in Wiesbaden zeigen in ihrer Zus. zeitlich kleine Schwankungen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1011—14. 30/6. [10/5.])
W. A. ROTH-Berlin.

A. Pochettino, *Lumineszenz der Kristalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 301; C. 1904. II. 1277.) Vf. arbeitet mit 20 mg RaBr_2 (GIESEL) und mit Röntgenstrahlen; das Lumineszenzlicht wird auf seinen Polarisationszustand untersucht. Zur Verwendung kommen hauptsächlich *Platindoppelpcyanüre*. Ra- und Röntgenstrahlen wirken gleich; je nach dem kathodischen Metall (Mg, KLi, Ca, KNa, Ba, Er, Yt) ist die Fluoreszenzfarbe sehr verschieden: Mg scharlachrot, KLi gelbgrün, Ca rein grün, KNa schwach gelbstichiges Grün, Ba grün, Er keine Lumineszenz, Yt keine Lumineszenz. Scheelit leuchtet lange nach dem Entfernen der erregenden Lichtquelle schwach bläulich nach, ebenso Phosgenit, der aber durch Röntgenstrahlen nicht erregt wird, ebenso Cerussit, dessen Leuchten schwach, und dessen Nachleuchten kaum bemerkbar ist. Apatit leuchtet unter Ra-Strahlung schwach gelbgrün, unter Röntgenstrahlung überhaupt nicht. Macht man einen isotropen Körper, wie Glas oder Gummi, künstlich anisotrop, so wird er zur Kathodolumineszenz fähig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 505—12. 7/5.*)
W. A. ROTH-Berlin.

F. F. Martens, *Einfluß der Temperatur auf die Brechungsexponenten*. Die Beobachtungen sind von TROMSDORFF (Dissertation, Jena 1901) an amorphem Quarz ausgeführt worden und werden mit den Werten verglichen, die sich nach der Dispersionsformel von KETTELER-HELMHOLTZ berechnen lassen. Der Temperaturkoeffizient wurde nach der Methode von MICHELI (Ann. der Physik [4] 7. 772) bestimmt u. mit den von diesem für andere Stoffe gefundenen Werten verglichen. In allen Fällen gilt das Gesetz, daß der Zuwachs des Brechungsindex pro Grad mit wachsender Wellenlänge abnimmt. Auffälligerweise gilt dies für den amorphen

wie für den kristallinen Quarz, obwohl beide ganz verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben. Die Veränderung der Eigenschwingung, deren Folge die Änderung des Brechungsindex ist, ist also lediglich eine Wirkung der Temperatur und nicht der Dilatation. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 581—84. [15/6.]) SACKUR.

F. F. Martens und F. J. Micheli, *Einfluss der Temperatur und Dilatation auf die Brechungsexponenten*. Die Abhandlung enthält Tabellen über die Variation des Brechungsindex mit der Wellenlänge u. der Temperatur für Flussspat, kristallisierten und amorphen Quarz und einen Vergleich der experimentell bestimmten mit der nach der KETTELER-HELMHOLTZschen Formel berechneten Werten. Die Abweichungen weisen einen bestimmten Gang auf, beruhen daher nicht auf Versuchsfehlern. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 19. 585—88. 15/6.) SACKUR.

P. Th. Muller und C. Fuchs, *Bestimmung spezifischer Wärmen von Lösungen. Molekularwärme guter und schlechter Elektrolyte*. Die Erwärmung des Elektrolyten erfolgte durch einen konstanten elektrischen Strom, der durch eine mit Hg gefüllte Glasschlange floss. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Hg ist sehr gering ($< \frac{1}{1000}$). Die molekulare spezifische Wärme des gel. Stoffes nimmt mit wachsender Verdünnung ab; sie kann sogar negativ werden, wie schon MARIIGNAC und THOMSEN gefunden haben, für schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte dagegen ist sie ziemlich konstant. Wahrscheinlich sind diese viel weniger hydratisiert als die starken Elektrolyte; daraus ist zu schließen, dass vorzugsweise die Ionen hydratisiert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1639—41. [19/6.*]) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Nernst u. H. von Wartenberg, *Dissociation des Wasserdampfes*. Die angewandte Methode besteht im Prinzip darin, dass Wasserdampf durch ein auf konstanter hoher Temperatur erhaltenes Gefäß hindurch u. aus einer engen Kapillare, in der er sich rasch abkühlt, herausgeleitet wurde. Aus der Menge des im Wasserdampf enthaltenen freien Knallgases liess sich das Gleichgewicht ableiten. Bedingung hierfür ist ein geeignetes Temperaturgebiet u. ferner nicht zu geringe Substanzmengen. Die folgende beschriebene Anordnung wurde erst nach Benutzung mancher anderen gewählt. Es wurden ausser glasierte, längliche Porzellangefäße, an die sich einseitig eine Kapillare von 0,5 mm Lumen, andererseits ein ca. 6 mm weites Rohr anschloß, das mit einem T-förmigen Ansatz versehen war, angewandt. Im weiten Rohr steckte ein Thermolement. Das Ansatzrohr diente zum Einleiten des Wasserdampfes aus einem 250 ccm fassenden Kölbchen. In diesem waren zwei Cu-Elektroden, durch welche ein mit Hilfe eines Präzisionsinstrumentes gemessener Strom bekannte Mengen Knallgas entwickeln konnte. Der aus dem Porzellanrohr tretende Dampf wurde in einem 3 ccm fassenden Eudiometer kondensiert und aufgefangen. Als Heizrohr diente ein Pt-Rohr von 0,2 mm Wandstärke, als Heizstrom Wechselstrom von 1,8 Volt und 300 Ampère. Selbst bei 1100° zeigte sich keine Temperaturdifferenz über 10° im Inneren des Gefäßes. In 3 Tabellen des Originals finden sich die Versuchsergebnisse. Es zeigte sich, dass immer nach der Explosion im Eudiometer ein Gasrest übrig blieb, der zum größten Teil aus H₂ bestand, u. der die Dissociation ein wenig zurückdrängt. Nach der Diskussion der Versuchsergebnisse ergaben sich folgende Werte des Dissociationsgrades:

t	1124°	1207°	1288°
α	0,0078%	0,0189%	ca. 0,034%.

Die Vff. behandeln die Versuchsergebnisse thermodynamisch und finden die berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit den beobachteten. Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette berechnen sie zu $\varepsilon = 1,2302$ Volt bei 17° . (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 35—45. [Januar.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) MEUSSER.

J. Precht und C. Otsuki, *Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsperoxyd*. Der von RUSSELL (1899) angegebene Wert für die Reaktionsgrenze von H_2O_2 auf AgBr (10^{-6}) dürfte noch nicht die äußerste Grenze darstellen. Die Vff. haben gelegentlich anderer Unterss. (vgl. Register C. 1905. I.) untersucht, wie viel H_2O_2 sich aus einer 3%igen und einer 30%igen Lsg. bei Zimmertemperatur in verschiedenen Zeiten auf eine Glasplatte von 0° niederschlägt. Beide Kurven schneiden sich bei ca. 0,00002 g. Die Kurven, die die Beziehung zwischen Plattenschwärzung und Zeit für beide Lsgg. darstellen, schneiden sich für eine Zeit von 7,6 Stunden. Die Vff. nehmen an, daß sich dann 0,00002 g niedergeschlagen haben. Da die Wrkg. schon nach einer Sekunde bemerkbar wird, könnte man $0,7 \times 10^{-9}$ g H_2O_2 photographisch nachweisen. Auf anderem Wege erhalten die Vff. als Grenze 3×10^{-9} g. Die Zahlen sind identisch mit der geringsten Na-Menge, die spektralanalytisch nachweisbar ist, und mit der geringsten katalytisch wirksamen Pt-Menge. Mittels des Geruchssinnes lassen sich noch geringere Mengen, z. B. von Merkaptan 2×10^{-12} g, nachweisen. (Z. f. physik. Ch. 52. 236—38. 23/6. [14/4.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

Chiri Otsuki, *Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf eine photographische Platte im Dunkeln*. Die Arbeit gibt mehr Zahlen und Tabellen als die früheren Arbeiten von PRECHT und OTSUKI (vgl. vorst. Ref. und Ber. Dtsch. phys. Ges. 3. 53. 163; Ann. der Physik [4] 16. 890; C. 1905. I. 653. 1523. 1690), ohne indes zu der Frage und der Diskussion mit GRAETZ neues Material beizubringen. Auf die anschließende Diskussion sei hingewiesen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 575—83. 15/6. [1/5.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Augusto Occhialini, *Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante der Luft und ihrer Dichte*. Bisher fehlt eine Unters. über die Veränderlichkeit der DEK. eines Gases mit dem Druck. Vf. arbeitet mit Luft, die er bis auf 180 Atmosphären komprimiert. Er vergleicht zwei Kondensatoren, von denen der eine mit beweglicher Platte in Luft vom Atmosphärendruck steht, der andere, der aus einer Serie von Platten aufgebaut ist, sich in der komprimierten Luft befindet. Der erste wird durch Vergleich mit einem Kondensator von bekannter (berechenbarer) Kapazität geeicht und ausgewertet. — Die Resultate des Vfs., die sich auf 11° beziehen, sind etwa auf $1/_{100}$ genau:

D.	DEK.	n^2 (0,546 μ)	$\frac{k-1}{k+2}$	$\frac{1}{D}$
20	1,0101	1,0116	169×10^{-6}	
40	1,0196	1,0237	162×10^{-6}	
60	1,0294	1,0357	162×10^{-6}	
80	1,0387	1,0477	159×10^{-6}	
100	1,0482	1,0601	158×10^{-6}	
120	1,0579	1,0721	158×10^{-6}	
140	1,0674	1,0845	157×10^{-6}	
160	1,0760	1,0971	154×10^{-6}	
180	1,0845	1,1092	152×10^{-6}	

Die MOSOTTISCHE Konstante nimmt also mit wachsendem Druck allmählich ab. n^2 ist von der DEK. verschieden, wohl weil sich beide Gröfsen auf verschiedene Wellenlängen beziehen. Setzt man die MOSOTTISCHE Konstante = 0,00016, so würde für flüssige Luft die DEK. = 1,475 sein, während DEWAR 1,495 fand. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 613—20. 3/6.* Physik. Univ.-Inst. Pisa.)

W. A. ROTH-Berlin.

E. Divers, *Die Konstitution des Fremyschen Sulfazilats und des Pelouzeschen Nitrosulfats*. Berichtigung sinnentstellender Druckfehler in Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1874—78; C. 1905. I. 1692. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2252. 17/6. [2/6.]

BLOCH.

A. Stavenhagen, *Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen*. Vf. verwendete bei seinen Verss., die er unter Beihilfe von **Bürgers**, **Verwer**, **Wassmuht** unternommen hat, einen Induktor von 33 cm Funkenlänge nebst **WEHNELT**-Unterbrecher und Gleichstrom von 110 Volt bei ca. 15 Ampère. Wurden an die sekundären Klemmen des Induktors 2 Metallstäbe, deren Enden 5—10 cm voneinander entfernt waren, eingeschaltet, so entstand bei Stromschluss ein Lichtbogen aus zwei wenig leuchtenden, grünlichgelben Flammen, deren nach oben gerichtete Spitzen sich zu einem Büschel vereinigten. Bei zu grosser Entfernung kamen nur disruptive Entladungen zustande. Als Elektroden wurden zunächst 2 Eisenstäbe in die Öffnung eines Glaszylinders durch Gummistopfen eingedichtet. Ausserdem waren Wege für Zu- und Ableitung von Luft vorgesehen. Nach Einschaltung des Stromes färbte sich die mit 50 mm Hg-Druck eingepresste Luft braunrot und vorgelegte konz. FeSO_4 -Lsg. schwarz. Da Glaszylinder aber sprangen, so wurden sie durch ein Porzellanrohr, das von aussen durch mit fl. Luft gekühltem A. umgeben war, ersetzt. Eine genaue Best. der Stromausbeute war nicht möglich. Aus den tabellarisch gegebenen Versuchsdaten folgt, dass die Stromausbeute mit wachsender Luftströmungsgeschwindigkeit zunächst wächst, bis diese 180 l in der Stunde erreicht hat. Bei 800 l verschwand der Flammenbogen, und Stickstoffoxyde wurden nicht mehr gebildet. Sobald O_3 gebildet wurde, unterblieb Oxydation des N_2 vollständig. Die gebildeten Oxyde lassen sich nicht völlig absorbieren. Beim Kühlen mit fl. Luft bleibt zum grössten Teil N_2O_3 als blaue, kristallinische M. zurück. Eine vollständige Verdichtung gelang nicht. In H_2O_2 , das mit H_2SO_4 versetzt war, trat bei 0° eine energische Absorption u. Oxydation zu HNO_3 ein. Als brauchbar erwies sich auch auf 0° abgekühlte H_2SO_4 . In einem Rundkolben von ca. 50 ccm Inhalt wurden Verss. unternommen, N_2 bei Ggw. von W.-Dampf zu oxydieren. Hierbei trat nur in den ersten Minuten der Stromwirkung HNO_3 auf. Von günstiger Wirkung war es auch nicht, wenn die Luft, unter Einw. einer Hg-Bogenlampe nach **HERAEUS** ozonisiert, durch die Porzellanröhre geschickt wurde. Etwas ungünstiger waren die Resultate der HNO_3 -Bildung in einem Quarzrohr mit Ni-Elektroden ohne Kühlung. Es ergab sich, dass der analytisch bestimmte Verbrauch an O_2 erheblich grösser war, als sich aus der gebildeten Menge S. ergibt, wahrscheinlich, weil sich sehr flüchtige N-O-Verbb. der Unters. entziehen. Es folgten noch einige Verss. mit überhitztem W.-Dampf bei einer Luftgeschwindigkeit von 85 l. Dabei zeigte die auf dem Boden befindliche S. einen Gehalt von 2,068% HNO_3 . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2171—77. 17/6. [27/5.] Chem. Lab. d. Bergakademie.)

MEUSSER.

Henri Moissan und **Paul Lebeau**, *Über die Darstellung und Eigenschaften des Nitrylfluorids*. Bei der Einw. von Stickoxyd auf überschüssiges Fluor bildet sich, wie die Vf. vor kurzem (S. 203) gefunden haben, bei der Temperatur des sd. O ein weisser, fester Körper, der sehr leicht vergast und sich zum Teil bei -80° zu einer farblosen Fl. kondensiert. Diese Fl., welche bei steigender Temperatur

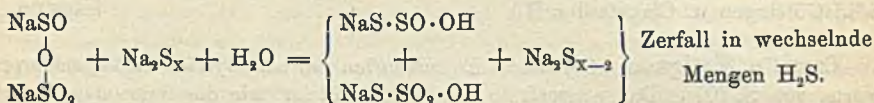
ebenfalls Gasform annimmt, ist das *Nitrylfluorid*, NO_2F . Zur Darst. dieser neuen Verb. läßt man, wie bereits erwähnt, NO auf überschüssiges Fluor einwirken, kondensiert das Reaktionsprod. bei -80° und rektifiziert die Fl. ein- bis zweimal zur Entfernung des beigemengten freien Fluors: $2\text{NO} + \text{F} = \text{NO}_2\text{F} + \text{N}$. Farbloses, stark stechend riechendes Gas, welches die Schleimhäute heftig angreift, D. 2,24, F. -139° , Kp. $-63,5^\circ$. Das Gas besitzt eine große chemische Energie. Obgleich es sich in der Kälte nicht mit H, S, Se und C verbindet, reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur mit Bor, Si, P, As, Sb und Jod. W. zers. es unter B. von HNO_3 und HF . Mit einer großen Anzahl von organischen Verb. tritt das Nitrylfluorid in Rk., und zwar nimmt sowohl das Fluor, wie auch die NO_2 -Gruppe an derselben teil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1621—26. [19/6.*])

DÜSTERBEHN.

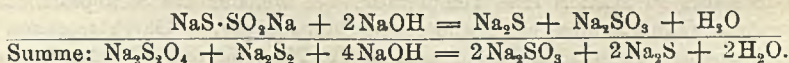
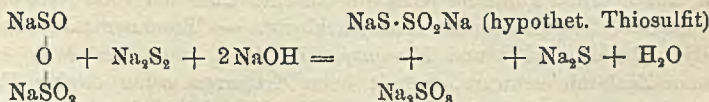
Robert Martin Caven, *Komplexe Ammoniumantimonhaloide*. Die zahlreichen bekannten Alkaliantimonhaloide (WELLS, METZGER, Chem. News 84. 194; C. 1901. II. 166) entsprechen folgenden Typen: Alkali : Antimon = 4 : 1, 3 : 1, 7 : 3, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 3 : 4, 4 : 7, 1 : 2, 2 : 3. Vf. hat folgende Salze neu dargestellt. $7\text{NH}_4\text{Br}$, 3SbBr_3 . Hellgelbe, hexagonale Platten. $3\text{NH}_4\text{Br}$, 2SbBr_3 . Gelbe Prismen. $3\text{NH}_4\text{J}$, 2SbJ_3 . Rote, tetragonale Platten. Die Salze sind ll. in absol. A. (Proceedings Chem. Soc. 21. 187—88. 9/6.)

POSNER.

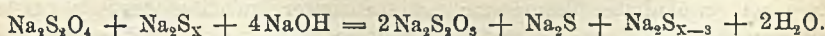
A. Binz, *Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfit*. (II. Mitteilung zur Kenntnis des Hydrosulfits; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3549; C. 1904. II. 1376). Natriumhydrosulfit reagiert mit Einfach-Schwefelnatrium nicht, stürmisch dagegen mit Natriumpolysulfid; letzteres wird entfärbt, H_2S entweicht, und S scheidet sich aus, etwa nach der Gleichung:



Man bestimmte Rkk. finden dagegen bei Zusatz von NaOH statt; zahlreiche, im Original beschriebene exakte Vers. zeigen, daß das Natriumhydrosulfit hierbei aus dem Polysulfid S in den Sulfoxylkomplex aufnimmt; das Molekül zerfällt in Sulfit und Sulfid, wahrscheinlich nach vorausgegangener B. von Thiosulfit; ähnlich wie Polysulfid, nur langsamer, wirken *Thiosulfat* auf *Hydrosulfit*.



Bei überschüssigem Polysulfid wird das abgespaltene Sulfit in Thiosulfat umgewandelt.



Zu erwähnen ist noch, daß sich *Kadmiumhydroxyd* mit Hydrosulfit u. NaOH schwärzt; vermutlich entsteht hierbei metallisches Cd oder das Kadmiumoxydul von MORSE und JONES (Amer. Chem. J. 12. 488; C. 90. II. 737). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2051—56. 17/6. [13/5.] Bonn. Chem. Inst.)

BLOCH.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Die Beziehung des Ammoniums zu den Alkalimetallen. Über die Ammoniummagnesium- und Ammoniumzinksulfate und -selenate.*

Die genannten Ammoniumdoppelsalze verhalten sich in Bezug auf Molekularvolumen, Mol.-Refr. und kristallographisch wie die entsprechenden Rubidiumsalze. Trotz des grossen räumlichen Unterschiedes — es werden 2 Metallatome durch 10 Atome (2NH_4) ersetzt — ändern sich die grundlegenden Eigenschaften nicht mehr als bei Ersatz durch zwei analoge Metallatome. (Proceedings Chem. Soc. 21. 177—78. 9/6.)

POSNER.

Wilhelm Biltz und Willi Gahl, Zerfall in Wasser gelösten Ammoniumnitrits.

Über die Zers. des Ammoniumnitrits finden sich in der Literatur der letzten Jahre widersprechende Angaben. Vf. haben daher neue Verss. angestellt. Es ergab sich eine Konstanz des monomolekularen Ausdrucks. Die Rk. ist jedoch nur scheinbar monomolekular, in Wirklichkeit bimolekular; da die Konzentration des einen Bestandteiles sehr gross im Vergleich zu der des anderen ist, so ändert sie sich während des Verlaufes nicht wesentlich. Die beiden Teilnehmer an der Rk. sind das Nitrit und die hydrolytisch abgespaltene salpetrige S. (cf. ARNDT, Z. f. physik. Ch. 39. 64; C. 1901. II. 1294). Während die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten innerhalb je einer Versuchsreihe konstant sind, sinken sie in verschiedenen Reihen angenähert proportional der Konzentration. Ähnlich wie die Zers. des Ammoniumnitrits geht die des *Kaliumpercarbonats* vor sich. Ihre Geschwindigkeit wurde sowohl durch Messung des entwickelten O-Volumens, wie durch Titration des gebildeten Bicarbonats verfolgt. Auch hier ist der wahre Reaktionsverlauf ein bimolekularer. Das Gleiche gilt wahrscheinlich für die Zers. der *Thioschwefelsäure*, wenigstens bevor die katalytisch wirksamen Schwefelteilchen entstehen. Diese Rkk., die scheinbar monomolekular, in Wirklichkeit bimolekular verlaufen, sind von OSTWALD vorausgesagt worden; es dürfte sich empfehlen, sie als *kryptobimolekulare* Rkk. zu bezeichnen. (Z. f. Elektrochemie 11. 409—13. 30/6. [3/6.] Göttingen u. Clausthal i. H.)

SACKUR.

Camille Matignon, Chemische Eigenschaften des wasserfreien Neodymchlorids.

(Forts. von S. 101.) Das wasserfreie Neodymchlorid ist, wie das Praseodymchlorid, gegen trocknen H noch bei 1000° völlig beständig, während Samariumchlorid unter den gleichen Bedingungen langsam in das Chlorür SmCl_2 übergeht. Das verschiedene Verhalten dieser Salze gegen H kann zur Trennung des Sm verwertet werden. — Durch Überleiten von trockner Luft, bezw. trockenem O oder Wasserdampf über geschmolzenes Neodymchlorid wird dieses in *Neodymoxychlorid*, NdOCl , glänzende, anscheinend kubische Kristalle, unschmelzbar bei 1000° , verwandelt. — Fl. Chlor ist ohne Wrkg. auf das Neodymchlorid. — Trockner HJ setzt sich mit dem Neodymchlorid in HCl und *Neodymjodid*, NdJ_3 , um. Das Jodid ist in geschmolzenem Zustande schwarz, behält beim Erstarren seine dunkle Farbe bei; unterhalb seines F. existiert eine Temperatur, bei welcher das Salz plötzlich hell wird, wahrscheinlich infolge einer allotropen Umwandlung. — Durch trocknen HBr wird eine analoge Umsetzung hervorgerufen; das *Neodymbromid*, NdBr_3 , ist in der Hitze ebenfalls dunkel gefärbt; es gleicht bei gewöhnlicher Temperatur in Farbe und Kristallform völlig dem Chlorid. — NH_3 ist bei Rotglut auf das NdCl_3 ohne Wrkg.; bei gewöhnlicher Temperatur entstehen unter Aufblähen des Salzes mehrere Additionsverbb., mit deren Unters. Vf. zurzeit beschäftigt ist. — PH_3 u. PAL setzen sich mit Neodymchlorid unterhalb 1000° nicht um. — Acetylen wird in der Kälte durch NdCl_3 nicht gebunden; in der Hitze tritt Polymerisation und Zers. des Acetylens ein, wobei das NdCl_3 als Katalysator wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1637—39. [19/6.*])

DÜSTERBEHN.

Arrigo Mazzucchelli, Bestimmung des elektrolytischen Potentials der Chromosalze. Elektrochemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen. II.

Vf. bespricht die bisherigen Arbeiten und Theorien ausführlich, ohne Neues beizubringen. Bei dem Studium der Rk. $\text{Cr}^{+++} \rightleftharpoons \text{Cr}^{++} + (-)$ ist man bei der Benutzung unangreifbarer Elektroden nicht an das leicht katalysierende Pt gebunden. Vf. arbeitet hauptsächlich mit Sn, auch mit Cu- und Hg-Elektroden in Gemischen von Chromi- u. Chromochlorid, ferner mit Sulfat, Fluorid u. Acetat. Die Chromosalze waren meist elektrolytisch dargestellt. In den gemischten Lsgg. wird das Chromosalz im CO_2 -Strom mittels Bichromatlg. titriert, das Gesamt-Cr wird mit Thiosulfat titriert, nachdem es mittels H_2O_2 und H_3BO_3 in Chromat verwandelt ist. Bei Verwendung von Borsäure und Aufkochen der Lsg. ist man sicher, daß jeder H_2O_2 -Überschuß zerstört wird. Den Chromosalzlgg. wird zur Best. der Potentialdifferenzen S. zugesetzt, die Hydrolyse zu verhindern, ebenso, um kein Diffusionspotential aufkommen zu lassen, den die Hg-Normalelektrode umspülenden Lsgg. Alle Manipulationen, Analyse und Best. der EMK., werden im CO_2 -Strom ausgeführt. Cu- und Hg-Elektroden geben sehr schwankende Werte, so daß schließlich nur mit Sn-Elektroden gemessen wird. Alle drei Metalle geben höhere Potentiale als das Pt. Die Sn-Elektroden stellen sich bei guter Rührung ziemlich schnell ein, doch kommen zwischen zwei gleichartigen Elektroden Differenzen bis zu 0,06 Volt vor. Bei Zusatz von neuem Chromo- oder Chromisalz ändert sich die EMK. anfänglich oft in der falschen Richtung, um schließlich einen normalen Wert anzunehmen, der der Formel folgt: $E = K - A \log \frac{[\text{Cr}^{\text{III}}]}{[\text{Cr}^{\text{II}}]}$. Ähnliche Unregelmäßigkeiten, die man am Pt in H_2O_2 -Lsgg. beobachtet hat, werden ausführlich behandelt. Die Analogie ist insofern nicht vollständig, als Sn nur eine minimale katalytische Wrkg. auf die Chromosalzlgg. ausübt. Da das Sn weit weniger H_2 auflösen kann, als das Pt, ist die Beladung mit Gas spärlicher, reaktionsunfähiger, und das Gleichgewicht stellt sich langsam ein. Doch kann man das wahre Potential aus dem zeitlichen Gang sicher herleiten. Besondere Überlegungen zeigen, daß nur minimale Spuren Sn in die Lsg. hineingehen können. Die Unbrauchbarkeit der Cu- u. Hg-Elektroden erklärt sich dadurch, daß sich diese Metalle in noch geringerem Maße lösen, und der elektromotorische Ausgleich zwischen Metall und Lösung fast ausschließlich auf die unzuverlässig reagierenden Gasbeladungen angewiesen ist. — Für Chromo-Chromichloridlgg. von 17–18°, die mit einer Hg | Hg_2SO_4 -Elektrode kombiniert sind, ist die Konstante des elektrochemischen Gleichgewichts (K in der obigen Formel) 1,04–1,06 Volt; für die Acetatlgg. ist der Wert derselbe, für Fluoridlgg. 1,17–1,19 Volt.

Auch die Sulfatlgg. zeigen dasselbe Verhalten, anfangs Verschiebung des Potentials nach der Seite des Zinks, dann bei successivem Zufügen von Chromisalz nach der Seite des Sauerstoffs. Auch hier wird als wahres Potential der Wendepunkt gewählt, bei dem die anormale Veränderung aufhört, und die normale Verschiebung mit dem Variieren des Verhältnisses $\text{Cr}^{\text{II}} : \text{Cr}^{\text{III}}$ einsetzt. Aber die Übereinstimmung für die verschiedenen Lsgg. und Elektroden ist bei den Sulfaten schlechter als bei den anderen Salzen. Die hohen K Werte sind die wahrscheinlichsten. K liegt zwischen 0,98 und 1,03 Volt.

Wenn sich die Rk. nur zwischen den Kationen abspielt, sollte man für alle Salze die gleichen Werte von K finden. Eine Komplikation tritt dadurch ein, daß die Chromisalze in zwei Modifikationen entstehen können; doch schienen beide Salzarten zu denselben Werten zu führen. Die hohen K -Werte für die Fluoride erklären sich aus der minimalen Dissociation des CrF_3 , bei den anderen drei Salzen, wo die K -Werte fast gleich sind, ist also das Verhältnis zwischen der Dissociation der Chromo- und Chromisalze fast dasselbe.

Vf. stellt zum Schluß die Oxydationspotentiale der $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ - und $\text{Cr}^{\text{II}}-\text{Cr}^{\text{III}}$ -Salze zusammen, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode:

	Chloride	Sulfate	Fluoride	Acetat
Fe	—0,705	—0,657	ca.—0,27	—
Cr	+0,38	ca.+0,33	+0,51	+0,38

Zwischen den Chloriden u. Fluoriden besteht also ein Parallelismus, zwischen den Sulfaten nicht. Man sieht, wie viel stärker die Chromosalze reduzieren als die Ferrosalze. (Gaz. chim. ital. 35. I. 417—48. 24/6. [27/1.]) W. A. ROTH-Berlin.

A. Recoura, Über ein basisches Ferrisulfat. Bringt man wasserfreies Ferrisulfat mit dem gleichen Gewicht W. zusammen, so löst sich dasselbe innerhalb 24 Stunden zu einer dunkelbraunen Fl. auf, die zum Teil hydrolysiert ist u. freie H_2SO_4 enthält. Zur Entfernung dieser freien S. versetzt man die Lsg. mit dem 4-fachen Volumen Aceton, schüttelt einige Augenblicke und läßt das Ganze in einer verschlossenen Flasche stehen. Die Acetonschicht nimmt allmählich die freie S. und das W. auf; nach etwa 2 Tagen ist die wss. Schicht zu einer gelblich-weißen, festen M. erstarrt, die sich nach einigen weiteren Stunden schwammig aufbläht. Die Umwandlung ist jetzt beendet; man saugt die M. ab, wäscht sie mit Aceton aus und läßt sie an der Luft trocknen. Man erhält so ein gelblich-weißes Pulver, sll. in W., dessen Wassergehalt mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft schwankt. Nach 6 Monate langem Lagern im Exsikkator entspricht die Zus. des basischen Sulfats der Formel $6[Fe_2(OH)_6 \cdot 3H_2SO_4]$, $Fe_2(OH)_6$, nach dem Trocknen bei 120° der Formel $6[Fe_2O_3 \cdot 3H_2SO_4]$, Fe_2O_3 . — Die Zus. dieses basischen Sulfats bestätigt also die Anschauungen WYROUBOFFS über die Konstitution der Salze der Sesquioxide. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1634—37. [19/6.*]) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, Über das Vorkommen des Mangans in der Natur. Die vorliegende Abhandlung, die den Gegenstand eines im MOISSANSchen Laboratorium gehaltenen Vortrages bildete, bringt eine erschöpfende Aufstellung des mineralogischen, vegetabilischen u. animalischen V. der verschiedenen Mn-Verbb. mit genauer Angabe ihrer kristallographischen und chemischen Eigenschaften. Im besonderen bespricht Vf. das V. des Mn in der *Lakkase*, einer im Pflanzenreich ziemlich verbreiteten und von ihm näher untersuchten Oxydase, und betont die physiologische Wichtigkeit des Mn-Gehalts der Pflanzen. Im übrigen bildet die Abhandlung eine Zusammenfassung der früheren Publikationen des Vfs. (vgl. C. 96. II. 93; 97. II. 74. 177. 868). Schließlich erwähnt Vf. noch erfolgreiche Versuche, *Mangansalze* als Düngermittel zu verwenden, worüber er später zu berichten gedenkt. (Revue générale du Chimie pure et appl. [7] 8. 205—17. [11/6.] Paris. Lab. de MOISSAN.)
HÖNIGSBERGER.

P. Vaillant, Einfluß der Konzentration auf die magnetischen Eigenschaften von Kobaltlösungen. Nach der Torsionsmethode von BECQUEREL wurde der Magnetisierungskoeffizient von Lsgg. von $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$ und $CoCl_2$ bestimmt. Sind n die Anzahl der Mole Salz, die in N -Molen W. gel. sind, so muß der Magnetisierungskoeffizient A der Lsg. $A = K'N + Kn$ sein. Ist der gel. Stoff dissoziiert, und sein Dissoziationsgrad $= \delta$, so wird $K = c\delta + c'(1 - \delta)$. Es ergab sich, daß die K -Werte mit steigender Konzentration abnehmen, entgegengesetzt dem Resultate von MESLIN für Cu-Salze. Beim $Co(NO_3)_2$ kann dies sehr wohl durch die Ionisation erklärt werden, und es werden aus den Abweichungen sehr wahrscheinliche Werte für den Dissoziationsgrad berechnet. Für das Sulfat und Chlorid gelangt man jedoch zu weniger wahrscheinlichen Ionenkonzentrationen. Auch die Farbdifferenzen von Chlorid- und Nitratlösungen können nicht lediglich

durch die elektrolytische Dissociation erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1632—34. [19/6.*]) SACKUR.

Augusto Righi, *Die durch Radiumstrahlen hervorgerufene Elektrisierung*. Treffen Ra-Strahlen — hauptsächlich β -Strahlen — einen Körper, so sendet er eine Sekundärstrahlung aus. Er wird durch die β -Strahlen negativ geladen, ladet sich aber andererseits infolge von eigener Sekundärstrahlung positiv auf. Meist überwiegt die negative Ladung, mit X-Strahlen und ultravioletten Strahlen hingegen erhält man eine positive Ladung. Vf. bringt die Substanzen, deren Ladung untersucht werden soll, in ein vollkommen evakuiertes, geerdetes Glasgefäß, das an einer Stelle durch ein Stück Al-Folie verschlossen ist, durch welche die β -Strahlen von 15 mg RaBr₂ hindurch in das Gefäß gehen. Die Substanzen (Scheiben) sind mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Bei ungefähr gleicher Scheibendicke nimmt die durch die Bestrahlung hervorgerufene Änderung des Potentials pro Sekunde mit steigendem Atomgewicht langsam ab (z. B. Fe —43, Ag —33, Te —27, Bi —23 Millivolt pro Sekunde). Die Körper mit höherem Atomgewicht senden also mehr Sekundärstrahlen aus als die niedrigatomigen. — Ein Teil der Elektronen wird reflektiert, bei dünnen Blechen geht ein Teil durch; beide Teile sind unwirksam. Mit der Dicke steigt die Absorption von β -Strahlen und von sekundären, im Inneren des Körpers erzeugten Strahlen und damit die negative Ladung, die ein Körper pro Zeiteinheit erwirbt. Vf. zeigt das am Al und an der Kohle. Dünne Al-Folie ladet sich überhaupt nicht auf, ebenso Au-Folie. Man kann daher nichtleitende Substanzen der Unters. dadurch zugänglich machen, daß man sie mit dünnster Metallfolie überzieht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 556—59. [21/5.*] Rom.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Ley, *Kolloidales Kupferoxyd*. Mit wenigen Ausnahmen werden die kolloidalen Hydroxyde ein- u. zweiwertiger Metalle in größeren Konzentrationen durch Dialyse nicht herstellbar sein, da diese Salze mit starken SS. eine merkliche Hydrolyse nicht aufweisen. In solchen Fällen wird man aber durch Anwendung von Salzen zum Ziele kommen, deren saurer Bestandteil schwach ist. Diese Schlussfolgerung konnte durch Anwendung von *Kupfersuccinimid* bestätigt werden. Das n. Salz erhält man am besten durch Behandlung von Hg-Succinimid mit überschüssigem Cu-Amalgam, wobei ein Überschuss von Cu nötig ist. Diese Verb. bildet blaue Blättchen und Nadelchen, färbt sich bei 120° grün und schmilzt unter Verlust von W. zwischen 160—165° zu einer Fl., die sich bei höherem Erhitzen zers. Ihre Zus. entspricht der Formel $\text{Cu}(\text{NC}_4\text{O}_2\text{H}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, sie ist in W. ll. Die Dissociation des Salzes ist in W. gering. Die wss. Lsg. färbt sich nach einigen Tagen beim Erwärmen schneller dunkelgrün und dann gelbbraun bis braun und zeigt auch nach mehrwöchentlichem Stehen keine sichtbare Veränderung. Auch bei 1200facher Linearvergrößerung sind Anzeichen für Inhomogenität nicht vorhanden. Durch Elektrolyte tritt Ausflockung von hydrolytischem CuO ein. Das Fortschreiten der Hydrolyse läßt sich kryoskopisch verfolgen. Eigenartige Lagerungen der Ausflockungen in Kapillarröhren werden noch weiter verfolgt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2199—2203. 17/6. [30/5.*] Chem. Inst. d. Univ. Leipzig.) MEUSSER.

A. Gutbier, *Doppelsalze des Palladochlorids und -bromids*. Die Doppelsalze mit Anilin, o,p-Toluidin entstehen nur dann, wenn man auf die im Überschuss gel. Palladosalze eine geringe Menge der organischen Basen einwirken läßt. *Palladochloridanilinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, goldgelb gefärbter Nd. — *Palladobromidanilinbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, rotbraune Blättchen. — *Palladobromid-o-toluidinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, gelbbraune Blättchen. —

Palladobromid-o-toluidinbromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, rotbraune Nadeln.
 — *Palladochlorid-p-toluidinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. — *Palladobromid-p-toluidinbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2105—7. 17/6. [20/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Gutbier, *Derivate des Palladosamminchlorids und -bromids*. Läßt man umgekehrt wie in vorstehender Arbeit auf im Überschufs angewandte wss. Lsg. der organischen Verbb. geringe Mengen der Pd-Halogenidlsg. einwirken, so erhält man Derivate des Palladosamminchlorids, resp. -bromids. Die Verbb. lösen sich in NH_3 farblos auf, und nach energischem Kochen einer solchen Lsg. wird durch Halogenwasserstoffsäure direkt das Palladosamminchlorid, resp. -bromid gefällt. — *Diphenylpalladosamminchlorid*, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, swl. gelber, blättriger Nd. — *Diphenylpalladosamminbromid*, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2\text{Br}_2$, goldgelber, swl. Nd. Das mit Anilin gebildete Prod. zeigte die gleichen Eigenschaften. — *Di-o-tolylpalladosamminchlorid*, $\text{Pd}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, gelber Nd. in glänzenden Schüppchen. — Aus Palladochloridlsg. und o-Toluidin entsteht das gleiche Prod. — *Di-o-tolylpalladosamminbromid*, $\text{Pd}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{Br}_2$, gelbgefärbter, in A. swl. Nd., der daraus in glänzenden Nadeln fällt. Das aus o-Toluidin und Palladobromidlsg. gewonnene Prod. erwies sich in jeder Beziehung als identisch. — *Di-p-tolylpalladosamminchlorid*, $\text{Pd}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, gelbgefärbter Nd., aus A. glänzende Blättchen. — *Di-p-tolylpalladosamminbromid*, gelbbrauner Nd., aus A. glitzernde Nadeln, identisch mit dem aus PdBr_2 und alkoh. p-Toluidinlsg. erhaltenen Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2107—11. 17/6. [18/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

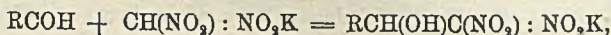
P. Rasetti, *Über die Konstitution des Hexyljodids aus Mannit*. Um Aufschluß über die Konstitution des Hexyljodids, welches von HECHT als Jod-2-hexan, von LE BEL und COMBES als Jod-3-hexan bezeichnet worden ist, zu erlangen, hat Vf. das nach den Angaben von HECHT durch Einw. von HJ auf Mannit in Ggw. von rotem P gewonnene Hexyljodid mit KCN in alkoh. Lsg. umgesetzt und das resultierende *Hexylameisensäurenitril*, farblose, bewegliche Fl., Kp. 166—168°, Kp_{27} . 72°, l. in A. und Ä., swl. in W., durch alkoh. Natronlauge verseift. Das entstehende *Hexylameisensäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CONH}_2$, Nadeln, F. 62—68°, liefs sich durch fraktionierte Kristallisation, zunächst aus W., sodann aus CS_2 , in Äthylpropyl- u. Methylbutylelessigsäureamid trennen. Das Hexyljodid des Mannits ist demnach ein Gemisch aus *Jod-2-* und *Jod-3-hexan*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 691—93. 20/6. Paris. École de Pharm., Lab. von Prof. BÉHAL.) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Über die Kondensation von Nitromethan mit Derivaten des alkylierten Aminomethylalkohols*. Vf. hatte gefunden, dafs sich die verschiedenen Nitroparaffine, CH_3NO_2 , $\cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$, $>\text{CHNO}_2$, mit so vielen Molekülen Formaldehyd vereinigen, als sich freie H-Atome an dem mit der Nitrogruppe verbundenen C-Atome befinden (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **33**. 115; C. **97**. I. 741). Als aber diese Annahme auch auf Derivate des alkylierten Aminomethylalkohols ausgedehnt wurde, fand es sich, dafs Nitromethan, CH_3NO_2 , mit Piperidinomethanol (N-Oxymethylpiperidin), $\text{OHCH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$, nur ein *Methylenpiperidinderivat* der Formel $\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ lieferte, wie kryoskopische Bestat. ergaben. Vf. schrieb dieser Verb. früher (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **32**. 33. [1896]) die Formel $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ zu, aber von DUDEN (vgl. folg. Ref.) auf diesen Irrtum aufmerksam gemacht, konnte Vf. denselben leicht durch analoge Beobachtungen, berichtigen, da nach

Notizen im Laboratoriumsjournal vom 30. und 31. Juli 1895 Nitromethan und Dimethylaminomethylalkohol ziemlich lebhaft im Verhältnis von 1 : 2 reagieren unter B. der Verb. $\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, weisse, glänzende Blättchen, F. 56—57°, die nach einiger Zeit unter Gelbfärbung sich zers. — Bei Einw. einer wss. Formaldehydsg. auf die verd. alkoh. Lsg. der Verb. $\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2$, bei Einw. von 1 oder 2 Mol. Piperidin auf das Reaktionsprod. von 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Nitromethan, sowie schliesslich bei Einw. von Piperidinomethanol, $\text{OHCH}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}$, auf den Nitroäthylalkohol, $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, entsteht immer die *gemischte Verb.* $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2$, die anscheinend in 2 isomeren Formen, F. 101 bis 102° und F. 78—79°, existiert. Die erstere Form, F. 101—102°, entsteht bei Einw. der k. wss. Lsg. von Piperidin auf das Trimethylolnitromethan. Bei nochmaliger Einw. von Piperidin in h. A. auf das Prod. entsteht das Isomere, aus Ä. oder Bzn. kleine Nadeln, F. 79°. Bei successiver Einw. von Piperidin auf die Verb. $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ entsteht nach Vf. zuerst das gemischte Reaktionsprodukt $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2$ und dann die Verb. $\text{NO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2$. — Schliesslich weist Vf. darauf hin, dass bei der Vereinigung von amidirten Verbb. OHCH_2NR_2 mit Nitromethan Derivate des *Glycerins*, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, entstehen, ohne dass indes damit eine Synthese des Glycerins selbst durchführbar wäre. Diese gelang Vf. bisher auch nicht, ausgehend von dem Kondensationsprod. von Bromnitromethan und Formaldehyd, dem *Bromnitrotrimethylenglykol*, $\text{OHCH}_2\text{CBr}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2027—31. 17/6. [20/4.] Löwen.)

ROTH-Breslau.

P. Duden und G. Ponndorf, *Über aci-Dinitroalkohole*. I. Mitteilung. Die einfachen aliphatischen Aldehyde vereinigen sich mit den Alkalisalzen von *aci-Dinitromethan* (Bezeichnung nach HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 998; C. 1905. I. 1091) (Isodinitromethan) unter Aldolbildung nach der Gleichung:

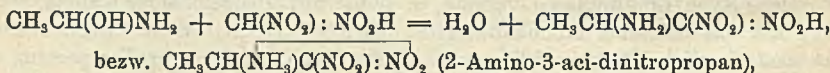


und zwar wurde in den bisher untersuchten Fällen stets ein Molekül Aldehyd aufgenommen. Die entstehenden Verbb. sind Kaliumsalze von *aci-Dinitroalkoholen*, nicht aber etwa ester- oder acetalartige Verbb., da Dinitromethan stets nur als einbasische S. zu funktionieren vermag, u. selbst mit überschüssiger Kaliumäthylatlösung nur das bekannte Monokaliumsalz, $\text{CH}(\text{NO}_2) : \text{NO}_2\text{K}$, bildet. Diese Kaliumsalze sind ziemlich labil, zerfallen sehr leicht, auch bei niederer Temperatur und unter Ausschluss von W., ferner beim Lösen in k. W. in ihre Komponenten. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich der Aldehyd aus den Salzen wie Kristallwasser austreiben, so dass man dieselben als Molekülverbb. auffassen könnte. Dagegen spricht aber, dass z. B. das *aci-Dinitroäthanol* bei der Oxydation *Oxalsäure* bildet.

Experimenteller Teil. *aci-Dinitroäthylalkohol*, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{NO}_2) : \text{NO}_2\text{H}$. B. 3 g Kalium-*aci-dinitromethan* werden, in 5 ccm W. suspendiert, auf einmal mit 3 ccm 40 %ig. Formaldehydsg. versetzt, nach begonnener Kristallisation auf einmal aufgeköcht u. mit A. das *aci-Dinitroäthanolkalium*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$, ausgefällt (quantitative Ausbeute). Rhombische Platten, l. in etwa 6 Teilen W. bei Zimmertemperatur, gegen Lakmus neutral reagierend und beim Kochen seiner wss. Lsg. Formaldehyd abspaltend. K. verd. H_2SO_4 entfärbt die Lsg. des Kaliumsalzes; beim Absättigen mit Natriumsulfat löst sich ein Öl, ll. in W., ausäthern, das nach dem vorsichtigen Abdunsten des Ä. farblos zurückbleibt, die Haut wie konz. HNO_3 ätzt, beim Stehen sich nach einigen Stunden trübt unter allmählicher B. einer dicklichen Gallerte und ein Ammoniumsalz, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$, liefert. Beim Kochen der wss. Lsg. des Dinitroäthylalkohols entsteht unter Gasentw. ein *Umwandlungsprodukt*, aus Bzl. Kristalle, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_4$, F. 190° unter Zers., in Alkali mit roter Farbe l. — *aci-Di-*

nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NO}_2) : \text{NO}_2\text{H}$. B. *aci-Dinitromethankalium* wird mit überschüssigem Acetaldehyd gelinde erwärmt, ohne daß der Überschuss an Aldehyd weggekocht wird, und dann mit etwas Pottasche versetzt. Citronengelbes K-Salz, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$, aus dem durch vorsichtigen Zusatz von verd. H_2SO_4 die *Nitronsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2$, abgeschieden wurde. Aus Ä. farbloses, leicht bewegliches Öl von erstickendem, etwas süßlichem Geruch und sehr stark die Haut ätzenden Eigenschaften; 1. in 5–6 Teilen W. mit gelber Farbe, die auf Zusatz von HCl verschwindet (Ionisierung); D_{15}^{20} . 1,33; $n_{D,15} = 1,449$; beim kurzen Erhitzen auf 120° beständig, beim höheren Erhitzen aber verpuffend. Beim Erwärmen der wss. Lsg. läßt sich ein *Umwandlungsprodukt* als K-Salz isolieren, das an feuchter Luft oder mit wenig W. unter Feuererscheinung verpufft. — Ähnlich sind der sekundäre *aci-Dinitrobutylalkohol*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$, Öl, in W. wl., K-Salz, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$, gelbe, glänzende Blättchen, bei 205° explodierend, und der sekundäre *aci-Dinitroamylalkohol (aci-Dinitromethylpropylcarbinol)*, aus n-Butyraldehyd und *aci-Dinitromethan*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, farbloses, auch in der Kälte nicht erstarrendes Öl; K-Salz, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$, fettglänzende, schwach gelbe Blättchen. — Die Dissociation dieser K-Salze in ihre Komponenten läßt sich quantitativ beim Erhitzen gewogener Mengen im Reagierglas oder im Pt-Tiegelchen auf 90 – 110° verfolgen, der angewandte Aldehyd destilliert ab, und es hinterbleibt das fahlgelbe *aci-Dinitromethankalium* neben geringen Mengen von Zersetzungsprodd., wie KNO_3 . Infolge dieser Dissociation zeigen die K-Salze in der Kapillare auch alle den Explosionspunkt des *aci-Dinitromethankaliums* 205° . Auch beim Lösen der K-Salze in W. von gewöhnlicher Temperatur tritt momentan diese Spaltung ein, besonders charakteristisch beim Acetaldehydderivat, indem beim Lösen desselben in der eben zureichenden Menge W. von 15° bereits nach etwa 30 Sekunden das Dinitromethansalz auskristallisiert, und auf Zusatz von Aldehyd wieder eine klare Lsg. des Äthanolsalzes eintritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2031–36. 17/6. [1/5.] Jena. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

P. Duden, K. Bock und H. J. Reid, *Zur Kenntnis der Aldehydammoniake*. Wie die Aldehyde (vgl. vorst. Ref.) reagieren auch Aldehydammoniake mit *aci-Dinitromethan*, z. B. nach dem Schema:



unter B. schwach saurer Verbb., die als *Amino-aci-dinitroparaffine*, bzw. als deren innere Ammoniumsalze anzusehen sind. Diese Verbb. sind anscheinend um so beständiger, je stärker basisch der in ihnen enthaltene Ammoniakrest ist. Die Acetaldehydammoniakverb. zerfällt z. B. schon beim Umkristallisieren aus W., das 1-Piperidyl-2-*aci*-dinitroäthan, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{C}(\text{NO}_2) : \text{NO}_2\text{H}$, dagegen nur durch Reduktionsmittel. Daß *Nitromethan* entgegen der von HENRY (S. 214) bei den Nitroalkoholen allgemein beobachteten Gesetzmäßigkeit auch bei Überschuss von Piperidin und Formaldehyd nur 2 Atome H (nicht 3) gegen den basischen Rest austauscht unter B. von Dipiperidylnitropropan, ist nach Vf. wohl so zu erklären, daß der Eintritt des Piperidins zur intramolekularen Salzbildung und damit zur Umstellung in die acide Form Veranlassung gibt:



Diese Nitroaminbasen bilden in der Tat mit konz. Lauge noch Alkalisalze, sind aber im übrigen ziemlich zersetzliche Verbb., die beim Erwärmen ihrer wss., sauren und alkal. Lsgg. leicht unter Formaldehydabgabe zerfallen. Beim Lösen in Anilinwasser wird daher schon in der Kälte das aliphatische Amin durch den Anilinrest

verdrängt. Reduktionsmittel verwandeln sie glatt in die entsprechenden stabilen Triaminopropanabkömmlinge, $\text{CH}_3(\text{NR}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2(\text{NR}_2)$. — Zu ähnlichen Synthesen wie das aci-Dinitromethan ließen sich auch Isonitrosoketone, $\text{HC}(\text{:NOH})\text{COR}$ verwenden.

Experimenteller Teil. 1. Verss. mit aci-Dinitromethan. *2-Amino-3-aci-dinitropropan*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NO}_2\text{H}$. B. Eine methylalkoh. Lsg. von 1 Mol. Acetaldehydammoniak wird mit einer äth., aus einem Mol-Gew. des reinen K-Salzes bereiteten Lsg. von aci-Dinitromethan versetzt. Gelbgefärbte Kristallmasse, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$, in der Kapillare gegen 120° sich zers., ll. in W. mit neutraler Rk.; beim Kochen der Lsg. tritt Aldehydgeruch u. vorübergehend Dinitromethan auf, identifiziert durch sein Dibromprod. — *1-Piperidyl-2-aci-dinitroäthan*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NO}_2\text{H}$. B. Eine äth. Dinitromethanlsg. wird mit der äquivalenten Menge des in W. suspendierten Methanolkpiperidins durchgeschüttelt (quantitative Ausbeute). Aus h. W. schwach gelbe, glänzende Blättchen, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$, unl. in organischen Solvenzien, unverändert l. in w., mälsig konz. Mineralsäuren. Liefert mit NH_3 und Alkalien gelbe, durch CO_2 bereits zerlegbare Salze. Das aus dem K-Salz durch konz. AgNO_3 -Lsg. erhaltliche Ag-Salz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$, bildet grünlichgelbe Kristallwarzen, beim Kochen sich unter B. eines Ag-Spiegels zers. Mit Eg. u. Acetylchlorid bildet die Base ein *Acetylprod.*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, farblose Nadeln, an der Luft sich alsbald grün färbend unter Zers. Bei der Reduktion der Base entstand hauptsächlich *Methylenbispiperidin*, daneben besonders bei Anwendung von Zinnchlorür anscheinend *Piperidylloxaminoäthan*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{:NCH}_2\text{CH}_2\text{NHOH}$ (Pt-Salz, F. $218\text{--}220^\circ$) — Bei Ersatz des Piperidins durch Monomethyl- oder Dimethylamin ließen sich leicht das *1-Methylamino-2-aci-dinitroäthan*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, aus wenig W. glänzende Platten, in den Kapillaren sich gegen 118° verfärbend u. bei $126\text{--}127^\circ$ schm., und das *1-Dimethylamino-2-aci-dinitroäthan*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus W. gelbliche, hexagonale Tafeln, F. 115 bis 117° , gewinnen.

2. Verss. mit Nitromethan. *Tetramethyldiaminonitropropan*, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (vergl. HENRY, S. 214) entsteht beim Zusammenmischen von Nitromethan und Methanoldimethylamin in wss. Lsg. (Ausbeute $50\text{--}60\%$ der Theorie). Aus wenig A. oder PAe. weiße Kristalle, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 58° nur in äth. Lsg. etwas haltbar, selbst im Vakuumexsikkator zu einem braunen Teer zerfließend. Mit HCl-Gas liefert die Base in äth. Lsg. ein Dichlorhydrat von saurer Rk., $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, 2HCl , sll. in W. NaOH macht aus der konz. wss. Lsg. zunächst die Base frei, dann aber bei Überschufs von NaOH entsteht das Na-Salz der Nitrobase, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$, aus A.-Ä. körnige Kristallmasse, unl. in Ä. Beim Kochen der wss. Lsg., langsamer auch in mineral-saurer oder alkal. Lsg., tritt unter Entw. von Formaldehyd und Aminbasen allmählich totale Zers. zu humusartigen Prodd. ein. Mit Anilinwasser bildet die Base nach kurzem Stehen, rascher bei $60\text{--}70^\circ$, das entsprechende, schwach basische *1,3-Dianilido-2-nitropropan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, aus viel A. gelbgefärbte, quadratische Blättchen, F. 157° , beständig gegen sd. W.; wird von Alkalien u. SS. langsamer angegriffen als die Tetramethylbase. — Beim Aufkochen der Anilubase mit Acetanhydrid entsteht das *1,3-Diacetanilido-2-nitropropan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, das die Isomerie des Phenylnitromethans (HANTZSCH und SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2251; C. 96. I. 873) zeigt. Die stabile neutrale Form $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_2\text{CHNO}_2$, kurze, farblose Prismen, F. 129° , wird beim Übergießen mit NaOH 1:3 weder gelöst, noch in der Kälte verändert; beim kurzen Erwärmen mit der Lauge bis zum beginnenden Sieden geht sie klar in Lösung, aus der bei Eiskühlung verd. H_2SO_4 die acide, nur wenige Minuten existenzfähige Form $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_2\text{C}\text{:NO}_2\text{H}$, farbloses Harz, ll. in Ä., ausfällt. Die ganz frische äth. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine tiefrote Färbung, die bereits nach 10 Minuten infolge der Umwandlung in die alkaliunl. Form nicht mehr eintritt. Der äth. Lsg. kann das

Harz beim Durchschütteln mit NaOH 1 : 3 wieder völlig entzogen werden. — *1,3-Tetramethyldiamino-2-aminopropan*, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Eingießen der salzsauren Lsg. der entsprechenden Nitrobase in überschüssige k. Zinnchlorürlsg. Leicht bewegliches, gelbliches Öl, Kp. 174—175° (Faden ganz im Dampf) Aurat, F. 185° unter Zers., Pt-Salz, dicke Platten, bei 245° sich zers. (vgl. CURTIUS und HESSE (J. f. pr. Chem. [2] 62. 243; C. 1900. II. 1066). — Bezüglich des *1,3-Dipiperidyl-2-nitro-* und des *1,3-Dipiperidyl-2-aminopropan*s sei auf die Dissertation von H. J. REID (Jena 1904) und auf die Mitteilung von HENRY (S. 214) verwiesen.

3. Verss. mit Isonitrosoketonen. *1-Piperidyl-2-isonitrosoäthylphenylketon*. $(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NCH}_2\text{C}(\text{:NOH})\text{COC}_6\text{H}_5$. B. Beim 1—2-stdg. Erwärmen von Isonitrosoacetophenon (1 Mol.) mit Methanolveridid (1 Mol.) in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von S. erstarrt der A.-Rückstand im Kältegemisch (Ausbeute etwa 50% der Theorie). Aus Bzl. hexagonale Platten, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 134—135° unter Zers., wl. in Ä. u. k. Bzl., l. in SS. u. Alkalien; aus der gelben alkal. Lsg. durch CO_2 fällbar. Liefert mit Zinkstaub u. Eg. unter NH_3 -Abspaltung tiefrote Lsgg. — *Piperidomethyläther* des *1-Piperidyl-2-isonitroso-3-aci-butanons* (?), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{C}(\text{:NOH})\text{:C}(\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})$. B. Zu einer 10%ig. wss. Lsg. von Isonitrosoacetone in 2 Mol. 40%ig. Formaldehydlsg. tropft man 2 Mol. Piperidin in wenig W. u. erwärmt schliesslich kurze Zeit auf 30—40°. Aus A. schwach rötliche Kristalle, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$, bei etwa 135° sich verfärbend u. bei 165° schm., beim Kochen mit W. oder A. sich zers., l. in verd. SS., ll. in Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2036—44. 17/6. Jena. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

R. F. Weinland u. Karl Schmid, *Über eine einfache Bildungs- u. Darstellungsweise von Halogenalkylen*. Bekanntlich entstehen Dialkylsulfate aus Ag_2SO_4 und Alkylhalogenaten im Rohr; umgekehrt lassen sich nach der Gleichung: $\text{SO}_4(\text{R})_2 + \text{K}(\text{Hlg}) = \text{R} \cdot \text{Hlg} + \text{SO}_4(\text{K})(\text{R})$ *Dimethyl-* und *Diäthylsulfat* mit Metallhalogeniden glatt umsetzen. — Zur *Darst. von Methyljodid* löst man 100 g KJ in 100 g W. u. läßt unter schwachem Erwärmen 80 g Dimethylsulfat zufließen. Es dest. dann 79 g (ber. 85 g) reines CH_3J vom Kp. 49° über. — Ebenso rasch können die anderen Methylhalogenide gewonnen werden, während bei den Äthylverb. die Rk. langsamer verläuft. — Erhitzt man die trockenen Kaliumhalogenide mit Dimethylsulfat, so entstehen CH_3Cl u. CH_3Br neben anderen Prodd., u. beim KJ spaltet sich sofort Jod ab. — Das Alkyl der *alkylschwefelsauren Salze*, $\text{R} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Me}$, reagiert in wss. Lsg. nicht mit Metallhalogeniden; durch Erh. der trockenen Materialien läßt sich nur *Methylchlorid* erhalten, bei Bromiden und Jodiden ist die Umsetzung keine glatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2327. 8/7. [26/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Georg Lockemann und Otto Liesche, *Über die Akroleindarstellung nach dem Borsäureverfahren*. Die Vff. haben das von WOHL u. NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1352; C. 99. I. 1272) ausgearbeitete, in der Überschrift genannte Verf. zum Ausgangspunkt einer Unters. gemacht, die zu dem Ergebnis führte, daß beim Erhitzen eines Glycerin-Borsäuregemisches ausser *Akrolein*, abgesehen vom W., noch eine ganze Reihe Nebenprodd. (H, O, CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , Acetaldehyd, Guajakol) entstehen. Besonders durch den Acetaldehyd wird eine Eigenschaft des Akroleins bedingt, deren Ursache bisher anders gedeutet worden war. Das nach dem Borsäureverfahren dargestellte Akrolein zeichnete sich vor den nach älteren Verf. hergestellten Prodd. durch seine große Beständigkeit, besonders durch den Mangel jeglicher Polymerisationsneigung bei der Aufbewahrung aus. Diese Eigenschaft wird nun nicht, wie WOHL und NEUBERG annehmen, durch eine hervorragende Reinheit des Akroleins, sondern durch seinen Gehalt an *Acetaldehyd* hervorgerufen. Einen Beweis für diese Anschauung vermochten die Vff. experimentell dadurch zu führen, daß sie Proben von Akrolein mit verschiedenen Mengen frisch

destillierten Acetaldehyds versetzten. In allen drei Gemischen entstand zwar eine geringe Trübung durch ausgeschiedenes Disakryl, die aber auch nach mehreren Tagen nicht merklich zunahm. Erst nach Verlauf einiger Monate war eine gewisse Zunahme der weißen Ausscheidungen wahrzunehmen, die bei den acetaldehydreichereren Proben geringer waren als bei den ärmeren.

Die Auffindung des Acetaldehyds in dem nach dem Borsäureverf. erhaltenen Rohakrolein erfolgte bei der fraktionierten Dest. mittels LE BEL-HENNINGERScher Kolonne, wobei es schliesslich gelang, eine bei 22—24° sd. Fraktion herauszuschneiden, die ungefähr 10% der Gesamtmenge betrug. Die Identifizierung des Acetaldehyds erfolgte in einwandfreier Weise nach verschiedenen Methoden, u. a. auch durch Darst. des α -Äthyliden- β -phenylhydrazins. Eine völlige Trennung des Acetaldehyds vom Akrolein, die durch fraktionierte Dest. allein nicht möglich war, liess sich durch Behandeln der acetaldehydreichen Fraktion mit NH_3 in äth. Verdünnung und Behandeln der gebildeten Aldehydammoniakate mit verd. H_2SO_4 ermöglichen.

Unter den bei der Akroleindarst. infolge Spaltung des Glycerinmoleküls gleichzeitig entstehenden gasförmigen Verbb. überragt das CO seine oben genannten Begleiter; die schwerer flüchtigen Nebenprodd., die beim Abdestillieren des Rohakroleins als schweres, harziges Öl zurückbleiben, gleichen den Bestandteilen des Buchenholzteers und bestehen wahrscheinlich aus Guajakol, Kreosol und anderen Stoffen.

Die B. der erwähnten Verbb. bei der Akroleindarst. nach dem Borsäureverf. scheint aufser von der Temperatur auch noch einem spezifischen Einfluss der Borsäure zugeschrieben werden zu müssen. Jedenfalls konnte bei der Akroleindarst. nach dem REDTENBACHERSchen Verf. mittels Kaliumbisulfat die B. von Acetaldehyd niemals beobachtet werden. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 474—96. [23/5.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie.) HÖNIGSBERGER.

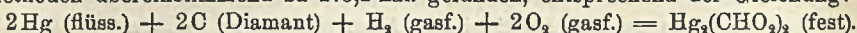
R. Trimbach, *Einwirkung der Methyl- und Äthylloxalylchloride auf Acetylaceton*. (Vgl. C. 1905. I. 1312.) Durch Einw. von Methylchloroxalat, $\text{ClCO}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$ ($\frac{2}{10}$ Mol.), auf $\frac{1}{10}$ Mol. Acetylacetonkupfer, gel. in 700—800 g Chlf., entsteht *Diacetylmethoxalylmethan*, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, welches nach dem Abdestillieren des Chlf. im Vakuum unterhalb 40° in teilweise zers. Zustande erhalten wird und schwer in kristallinische Form zu bringen ist. Kleine, nahezu farblose Nadeln oder voluminöse, prismatische Kristalle, F. 69°, färbt sich bei höherer Temperatur rotbraun und kristallisiert dann beim Erkalten nur unvollständig wieder, ll. in A., Holzgeist, Ä. und Chlf., weniger in Toluol u. Bzl., rötet in alkoh. Lsg. Lakmuspapier u. färbt sich mit FeCl_3 rotbraun. Die methylalkoh. Lsg. greift metallisches Cu unter B. grüner Kristalle an. An feuchter Luft, bezw. in Berührung mit W. zers. sich der Körper in Acetylaceton und Oxalsäure. Durch Einw. von Phenylhydrazin in der Kälte entsteht ein in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unl., in Anilin, Nitrobenzol und vor allem in sd. Pyridin l. Körper, der aus Pyridin in farblosen Nadeln kristallisiert, die sich bei 245° zers., ohne zu schm. und bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren. — Das Prod. der Einw. von Äthylchloroxalat auf Acetylaceton war bisher nicht rein zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 693—95. 20/6. Nancy. Chem. Lab. der École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

R. Robine u. M. Lenglen, *Technische Darstellung einiger organischer Säuren*. Die Vff. geben in ausführlicher Weise eine Beschreibung der gebräuchlichen Methoden zur technischen Gewinnung von Ameisensäure, Oxalsäure, Citronensäure u. Milchsäure. (Revue générale du Chimie pure et appl. [7] 8. 185—91. 217—22. 28/5. [11/6.]) HÖNIGSBERGER.

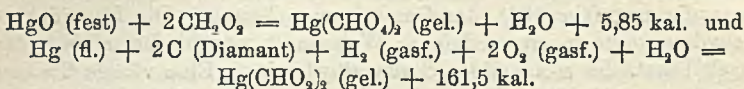
Raoul Varet, *Quecksilberformiate*. Durch Auflösen von HgO in verd. Ameisensäure entsteht *Mercuriformiat*, welches sich leicht nach der Gleichung:



in *Merkuformiat* umsetzt. Die Bildungswärme dieses Salzes wurde nach zwei Methoden übereinstimmend zu 175,1 kal. gefunden, entsprechend der Gleichung:



Für das Merkuriformiat wurden die thermischen Gleichungen gefunden:



Nach dem BERTHELOT'schen Prinzip ergibt sich aus diesen Zahlen die oben erwähnte Zers. des Merkuriformiats zu Merkurosalz, Ameisensäure u. Kohlendioxyd, die unter Entw. von 53,2 kal. vor sich geht, während die Zers. in fl. Hg, Ameisensäure und Kohlendioxyd nur 20,7 kal. frei machen würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1641—43. [19/6.*]) SACKUR.

P. Rasetti, *Über die Äthylpropylessigsäure*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der S. diente der entsprechende Malonester. — *Äthylpropylmalonsäureäthylester*, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Jodäthyl u. der Na-Verb. des Propylmalonsäureäthylesters oder aus Propyljodid und der Na-Verb. des Äthylmalonsäureäthylesters, farbloses Öl, Kp. 234—236°. — *Äthylpropylmalonsäure*, $(\text{COOH})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, durch Verseifen des Äthylesters mittels 30 % ig. Natronlauge, Nadeln, F. 117—118°, l. in A., Holzgeist, Ä. u. W., fast unl. in PAe. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Ammoniumsalz und BaCl_2 , hexagonale Blättchen. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cu} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, grüne, mkr. Kristalle. — *Äthylpropylmalonsäuremethylester*, durch Esterifizierung der freien S., farbloses Öl, Kp. 215—217°, D_4^{20} , 1,0335, D_{21}^{21} , 1,0140, $n_D^{21} = 1,43035$. — *Äthylpropylessigsäure*, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_7)\text{CH}\cdot\text{COOH}$, durch Erhitzen der Äthylpropylmalonsäure auf 180°, Kp. 208—209°, farbloses Öl, l. in A. u. Ä., fast unl. in W. $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. — *Äthylpropylessigsäuremethylester*, aus dem Säurechlorid und absol. Holzgeist, Kp. 155—156,5°. — *Äthylpropylessigsäureäthylester*, durch Esterifizierung der freien S., Kp. 169—171°. — *Äthylpropylessigsäurechlorid*, Kp. 158—160°. — *Äthylpropylessigsäureamid*, Kristalle aus CS_2 , F. 102,5—103,5°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 684—87. 20/6. Paris. École de Pharm. Lab. von Prof. BÉHAL.) DÜSTERB.

P. Rasetti, *Über die Methylbutylessigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *Methylbutylmalonsäureäthylester*, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, aus n. Butyljodid und der Na-Verb. des Methylmalonsäureäthylesters, Kp. 235,5—237,5°; Ausbeute 71 %. — *Methylbutylmalonsäuremethylester*, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_4\text{H}_9$. B. analog derjenigen des Äthylesters, Kp. 219—221°. — *Methylbutylmalonsäure*, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 99 bis 101°, l. in W., A., Ä. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cu} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, blaues Kristallpulver. — *Methylbutylessigsäure*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}\cdot\text{COOH}$, durch Erhitzen der Methylbutylmalonsäure auf 180°, farbloses Öl, Kp. 209,5—211°, l. in A. und Ä., wl. in W. $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, in der Kälte leichter l. wie in der Wärme. — *Methylbutylessigsäuremethylester*, Kp. 159—160°. — *Methylbutylessigsäureäthylester*, Kp. 174 bis 175°. — *Methylbutylessigsäurechlorid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}\cdot\text{COCl}$. — *Methylbutylessigsäureamid*, Nadeln aus W., Blättchen aus CS_2 , F. 70—72,5°, in W. u. den meisten organischen Lösungsmitteln leichter l. als das Äthylpropylessigsäureamid. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 687—91. 20/6. Paris. École de Pharm. Lab. v. Prof. BÉHAL.) DÜSTERBEHN.

Julius Petersen, *Reduktion von Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse*.

Über elektrolytische Reduktion von Ölsäure liegen bisher keine Angaben vor. Vf. arbeitet in salzsaurer und schwefelsaurer Lsg. der freien Ölsäure. Vorvers. mit 10 g in 150 ccm A. + 3 ccm verd. H_2SO_4 , einem Ni-Draht als Kathode, Diaphragma, einer Platinanode in H_2SO_4 , ca. 20 Volt und 1,35 Amp. bei 32° führten zu einer guten Stearinsäureausbeute. Bei den definitiven Verss. wird ein Ni-Drahtnetz benutzt; in den Stromkreis wird ein Knallgasvoltmeter eingeschaltet, und auch das Kathodengas aus dem Versuchsgefäß wird aufgefangen. In alkoh.-schwefelsaurer Lsg. findet die stärkste Reduktion bei geringem Schwefelsäuregehalt statt. Bei Verwendung von HCl werden 5 ccm n. HCl zu 100 ccm Lsg. gefügt und die Lsg. mit 0,13 Amp. elektrolysiert. Die Lsgg. werden umso stärker reduziert, je länger sie mit HCl gestanden haben. Beim längeren Elektrolysieren nimmt die Reduktion ab. Vielleicht erleichtert die beim Stehen eintretende B. von Monochlorstearinsäure die Reduktion. Bei einem präparativen Verf. läßt Vf. langsam HCl zutropfen, damit die Spannung nicht zu hoch steigt (ca. 20 Volt, 1 Amp., $30-35^\circ$). Nach 7 Stunden hatte sich Stearinsäure ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde weiter elektrolysiert und so fort. Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausbeute ab, während die Temperatur ohne Einfluß ist. In HCl-Lsg. sind die Ausbeuten durchweg besser als in H_2SO_4 -Lsg. Die Verwendung von anderen Kathodenmaterialien bietet keinen Vorteil; Lsgg. von ölsauren Alkalien sind wegen des Schäumens nicht gut verwendbar. Die Identität des Reduktionsprod. mit Stearinsäure wird durch Best. des F., durch Titration und Analyse des Ag-Salzes festgestellt. (Overs. over det Kgl. Danske Videnskabernes Selsk. Forh. 1905. 137—49. 26/6. [10/2.] Polyt. Elektrochem. Lab. Kopenhagen.)

W. A. ROTH-Berlin.

Richard Sydney Curtiss, *Eine bequeme und praktische Methode zur Darstellung von Mesozalsäureester. Mesozalsäurediäthylester* entsteht in guter Ausbeute, wenn Malonsäureester bei -15° mit rotem Stickoxydgas (aus As_2O_3 und HNO_3) gesättigt, und das Gemisch einige Stunden lang stehen gelassen wird. (Amer. Chem. J. 33. 603—4. Juni. [8/4.] Urbana. Ill.)

ALEXANDER.

Arrigo Mazzucchelli, *Über die Darstellung von Kohlenstoffverbindungen mit zwei aufeinanderfolgenden Doppelbindungen.* Vf. versuchte, sogen. Allenverb. des Schemas $>C:C:C<$, die in stereochemischer Hinsicht Interesse darbieten u. bisher wenig erforscht sind, zu synthetisieren, was ihm aber nicht gelang. Bei seinen Verss. ging Vf. von dem *Diäthylacetondicarbonsäureester*, $(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)CHCOCH(CO_2C_2H_5)C_2H_5$, nach v. PECHMANN bereitet, aus, der durch PCl_5 in den *Diäthylchlorglutakonsäureester*, $(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)CHCCl:C(CO_2C_2H_5)C_2H_5$, in einer Ausbeute von etwa 92% übergeführt wurde. Doch gelang nicht die Abspaltung von HCl, ohne daß gleichzeitig eine Substitution durch Hydroxyl stattfand. Bei Einw. von alkoh. Kali unter den verschiedensten Bedingungen erhielt Vf. Äthylmalonsäure, Buttersäure und Propylketon, in den anderen Fällen bei Einw. von methylalkoh. KOH, wss. KOH, HCl, Acetaten etc. entstanden Gemische von *Diäthylchlorglutakon-* und *Diäthylacetondicarbonsäureester* unter teilweiser Verharzung. Auch nach Überführung des Diäthylchlorglutakonsäureesters in die entsprechende Jodverb. erhielt Vf. bei der Verseifung keine günstigeren Ergebnisse. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 568—76. [21/5.*].)

ROTH-Breslau.

L. Bouveault und A. Wahl, *Über Oximinomethyloxazon. Erwiderung an Herrn A. Hantzsch* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1431; C. 1905. I. 1462). Die Vff. bestätigen gegenüber NUSSBERGER die Angaben von JOWITSCHITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2675; C. 95. H. 1121), daß Oximinooxazon mit Ferrichlorid intensive Rotfärbung, mit Mercuri- u. Merkuronitrat gelbe, resp. rote Fällung gibt;

sie konnten das Hydrat NUSSBERGERS, $C_4H_4O_3N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (F. 130°), nicht erhalten, auch als sie das Oxazolon aus W. kristallisierten; die weisen, an freier Luft getrockneten Blättchen schmolzen auch dann bei 159°, so daß NUSSBERGERS Prod. nicht vollkommen rein war. Die Ermittlung der Konstitution dieses Körpers aber haben sie nie als ihr Verdienst in Anspruch genommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2066—67. 17/6. [12/5.])

BLOCH.

Emil Fischer und Otto Warburg, *Synthese von Polypeptiden. XI. 3. Glycylleucin, Alanylleucin, Leucylalanin, Glycylalanylleucin und aktives Alanylglycin.* Die Methode der Darst. der einzelnen Verb. war die übliche. — *Inaktives α -Brompropionylleucin*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$. Aus Leucin und Brompropionylbromid dargestellt. Ausbeute 75% der Theorie. Das erhaltene Prod. war ein Gemisch von 2 Isomeren. Es schmolz bei 105—135°. Die Trennung in einheitliche Körper erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus W. Die schwerer l. Form schmolz bei 147—150° (korr.). Ihre Menge betrug 10% des Rohprod. Sie wird als *α -Brompropionylleucin A* bezeichnet. Ll. in absol. A., Ä., Chlf., etwas schwerer in h. Bzl. und Toluol, fast unl. in PAe. Beim Erhitzen mit W. schm. die Verb. u. löst sich in erheblicher Menge. Beim langsamen Erkalten der wss. Lsg. scheidet sie sich in mkr. langgestreckten Plättchen ab. — *α -Brompropionylleucin B*, F. 113 bis 118° (korr.). Ausbeute etwa 50% des Rohprod. — *Alanylleucin A*, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$. Ausbeute beim Erhitzen des Brompropionylleucins A mit der 5-fachen Menge wss. NH_3 im Rohr auf 100° während 10 Minuten 65% der Theorie. Zur Reinigung wird das Peptid in wenig absol. A. suspendiert, tropfenweise starkes wss. NH_3 bis zur klaren Lsg. zugefügt und nun zum Kochen erhitzt. Das Dipeptid scheidet sich in mkr., 4-seitigen Tafeln aus. Die lufttrockene Substanz enthielt etwas mehr als 1 Mol. W. Die Verb. schmeckt schwach bitter, ist in W. l., in A. außerordentlich swl. Die wss. Lsg. nimmt beim Erwärmen CuO mit tiefblauer Farbe auf. F. unter Zers. 248° (korr.), wahrscheinlich unter Anhydridbildung. — *Phenylisocyanatverbindung*. In üblicher Weise erhalten. Ausbeute 75% der Theorie. Zur Reinigung aus h. Äthylacetat umkristallisiert. F. unter Zers. 214—218° (korr.). Ll. in A., etwas schwerer in h. Essigäther, swl. in Ä. und Bzl. Aus h. W., in dem es swl. ist, fällt die Verb. beim Erkalten in mkr., langgestreckten, 4-seitigen Plättchen aus. *Alanylleucin B*. Aus Brompropionylleucin B dargestellt. Löslichkeit, Geschmack, Zersetzungspunkt und Wassergehalt wie beim Isomeren. Die Kristallform ist verschieden. Aus der mit Ammoniakwasser bereiteten alkoh. Lsg. fallen mkr., sternförmig gruppierte, lange Nadeln. — *Phenylisocyanatverb.* Sie unterscheidet sich von der entsprechenden Verb. des Dipeptids A beträchtlicher als die Peptide unter sich. Das aus Äthylacetat umkristallisierte Prod. schmilzt schon bei 185—189° (korr.) und fällt aus h. W. in mkr., zu Büscheln vereinigten Nadeln. Die aus Essigäther kristallisierte lufttrockene Substanz verliert bei 100° ca. 6% an Gewicht. — *Chloracetylleucin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$. Ausbeute 75% der Theorie. Zur Reinigung aus h. W. umkristallisiert. Ll. in A. und Ä., ziemlich schwer in Bzl. und fast gar nicht in PAe. Aus warmem W. kristallisiert sie in rhombenähnlichen, ziemlich dicken Tafeln, die bei 142° (korr.) schmelzen. — *Glycylleucin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$. Aus Chloracetylleucin u. der 5-fachen Menge NH_3 (25%) unter Erhitzen auf 100° während 20 Min. Ausbeute 60% der Theorie. Zur Reinigung in wenig w. W. gel., mehrfache Volumina A. zugefügt u. in den Eisschrank gestellt. Mkr. Blättchen, die meist einseitig, öfters auch wetzsteinförmig zugespitzt sind. Die Verb. schmeckt schwach bitter. Ll. in W., fast unl. in absol. A. Charakteristisch ist das Verhalten gegen $CuSO_4$. Versetzt man die wss. Lsg. mit einer Lsg. von $CuSO_4$, so fällt nach kurzer Zeit ein blafsblauer Nd., der aus mkr., äußerst kleinen Nadelchen besteht und in W.

selbst in der Hitze, fast unl. ist, dagegen von verd. H_2SO_4 und von $NaOH$, von letzterer mit tiefblauer Farbe, gel. wird. Eine Kupfernitratslg. gibt die Rk. nicht. Es scheint eine Kombination des Peptids mit $CuSO_4$ vorzuliegen. Das Dipeptid schm. unter Braunfärbung und Zers. gegen 242° (korr.) und verwandelt sich in das *Anhydrid*. Zur Darst. dieses letzteren erhitzt man grössere Mengen des Peptids im Bade, bis es schm., u. kristallisiert die erkaltete Schmelze aus h. A. F. 245° (korr.). Das Anhydrid zeigt dieselben Eigenschaften, wie das von E. FISCHER u. BRUNNER (S. 224) aus Leucylglycin und von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 618; C. 1905. I. 809) aus Leucylglycinester dargestellte Leucylglycinanhydrid. — *α -Bromisocapronylalanin*, $(C_4H_9)CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Von den von der Theorie geforderten 2 Isomeren ist nur die eine Verb. in einer Ausbeute von 87% erhalten worden. F. $123-126^\circ$ (korr.). Swl. in k. W. Beim Kochen mit W. schm. die Verb. und löst sich dann, um beim Abkühlen in feinen, farblosen Blättchen auszufallen. Ll. in A., etwas schwerer in Ä., noch schwerer in Bzl. und Toluol. — *Leucylalanin*, $(C_4H_9) \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Ausbeute 33% der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprod. entweder in h. W. gel. und eingedampft, oder man suspendiert in A., fügt tropfenweise wss. NH_3 bis zur klaren Lsg. zu u. kocht zur Entfernung des NH_3 , wobei das Peptid ausfällt. F. unter Aufschäumen und Gelbfärbung gegen 248° (korr.). Es entsteht das Anhydrid. Das Peptid ist geschmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es in ca. 60 Teilen W. gel., in h. W. ist es nicht viel leichter l. Es kristallisiert aus W. in schmalen, häufig mehrseitigen Platten. Unl. in absol. A., Ä. u. Bzl. Die wss. Lsg. färbt blaues Lakmuspapier schwach rot und löst CuO beim Kochen mit tiefblauer Farbe. — Bei der Darst. des Peptids entstehen Nebenprod., von denen eins die Eigenschaften des Leucylalaninanhydrids hat, und von denen ein weiteres sich der angesäuerten wss. Mutterlauge mit Ä. entziehen lässt. Beim Verdampfen des Ä. hinterbleibt ein zähes Öl, das stark sauer reagiert. Seine Lsg. in überschüssigem Na_2CO_3 entfärbt $KMnO_4$ sofort. Bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 100° entsteht eine ölige, flüchtige S., die im Geruch große Ähnlichkeit mit der *α -Isohexensäure* hat. Offenbar ist obiges Prod. *Isohexenoylalanin*, das aus dem Bromcapronylderivat durch Abspaltung von HBr entstehen kann. In den Mutterlauen fand sich auch noch etwas Dipeptid und ein in A. ll., nicht kristallisierender Körper, dessen Zus. noch nicht ermittelt ist. — *Carbäthoxyllaucylalanin*, $(COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Ausbeute 85% der Theorie. F. $166-168^\circ$ (korr.). Ll. in A., schwerer in h. Essigäther und h. W., successive dann schwerer in Chlf., Ä., PAe. Aus h. W. kristallisiert die Verb. beim schnellen Abkühlen in mkr., schiefen, meist 4-seitigen

Tafeln. — *Leucylalaninanhydrid*,
$$C_4H_9 \cdot \underset{\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \quad (\text{Methylisobutyldiketopiper-$$

azin). Entsteht beim Erhitzen des Leucylalanins auf 250° . Die erhaltene abgekühlte Schmelze wird aus h. A. umkristallisiert. Ausbeute 82% der Theorie. F. 247° (korr.). In W. selbst in der Hitze swl., ll. in h. A. Die wss. Lsg. des Anhydrids färbt sich beim kurzen Kochen mit CuO nicht blau. Es schmeckt stark bitter. Ziemlich ll. in h. Chlf., schwerer in Bzl., Ä. und PAe. Aus der h. alkoh. Lsg. kristallisiert es in mkr., nicht garbenförmig vereinigten, biegsamen Nadeln. — *Chloracetylleucylalanin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Aus Leucylalanin und Chloracetylchlorid dargestellt. Ausbeute 82% der Theorie, berechnet auf das Dipeptid. Die Substanz schm. nicht scharf ($158-161^\circ$ [korr.]). Ll. in h. W. und k. A., bedeutend schwerer in Bzl. u. im kristallisierten Zustande in Ä. schwer. — *Glycylleucylalanin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Ausbeute 70% der Theorie. Zur Reinigung in wenig W. gel. u. mit A. bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehen fällt das Tripeptid aus. Zers. sich

gegen 250° (korr.) unter Bräunung und Aufschäumen. Ll. in W. und scheidet sich beim Eindampfen der wss. Lsg. in mkr., meist 4-seitigen, schiefen Plättchen ab. Die Verb. schmeckt schwach bitter. Die wss. Lsg. rötet blaues Lakmuspapier schwach und gibt mit Alkali u. wenig Cu-Salz eine ins Rötliche spielende Violettfärbung. — *Aktives Alanylglycin, (l-Verbindung)*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Dieses Peptid wurde wie das Alanylglycin mit Hilfe der l-Brompropionsäure gewonnen. Bezüglich deren Darstellung vgl. das folgende Referat. Zur Kombination mit Glykokoll wurden dessen Ester verwendet. Das Prod., der *l-Brompropionylglycinester*, schm. von 50—52°. Durch Verseifen erhält man das *l-Brompropionylglycin*. F. 20° höher als beim inaktiven Prod. Zur Darst. des Peptids wurde das Brompropionylglycin mit 20 ccm wss. 25%ig. NH_3 , das vorher stark gekühlt war, übergossen. Die Lsg. bleibt dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Ausbeute 80% der Theorie. Zur Reinigung in wenig W. gel. und mit dem mehrfachen Vol. absol. A. versetzt. Zum Teil tetraederähnliche Kristalle. F. unter Gasentwicklung und Bräunung gegen 256° (korr.). Fast geschmacklos. Ll. in W., swl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In wss. Lsg. dreht die Verb. das polarisierte Licht stark nach links. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48,6^\circ$. Ob etwas Racemkörper beigemischt war, ist nicht absolut sicher ausgeschlossen, das jedoch sicher der größte Teil aktives Peptid war, beweist, das bei der Hydrolyse des Peptids mit konz. HCl bei 100° fast die theoret. Menge des aktiven Alanins erhalten wurde. (LIEBIGS Ann. 340. 152—67. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Fischer u. Otto Warburg, *Synthese von Polypeptiden. XI. 4. Optisch-aktive α -Brompropionsäure*. Die Zerlegung der inaktiven Brompropionsäure läßt sich nicht allein mit Cinchonin in wss. Lsg., sondern auch mit Strychnin u. Brucin in alkoh. Lsg. ausführen. Beim Brucin kristallisiert zuerst aus A. das Salz der Rechtssäure aus, beim Strychnin das Salz der Linkssäure. Vff. verwendeten die Methode von RAMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3354; C. 1901. I. 93). Dieser Autor erhielt mit Hilfe des Cinchonins ein Prod., das die spez. Drehung $-7,55^\circ$ hatte. Das nach RAMBERGS Angabe dargestellte Cinchoninsalz enthält ungefähr 65% Links- und 35% Rechtssäure. — 200 g inaktive käufliche Brompropionsäure wurden nach RAMBERGS Vorschrift in 5 l W. von 45° gelöst und unter Schütteln 200 g gepulvertes Cinchonin in kleinen Portionen zugegeben. Die Fl. wird bei 40—50° unter vermindertem Druck zur Hälfte eingedampft. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Salz (190—200 g) filtriert. Das so gewonnene Cinchoninsalz wird gepulvert und in W. von 40° unter Schütteln gelöst, die Lsg. unter vermindertem Druck eingeengt, bis der größte Teil ausgeschieden ist (ca. 170 g). Diese Kristallisation muß 15—20 mal wiederholt werden. Zur Isolierung der freien S. wird das Salz in überschüssiger verd. HCl gelöst, die Brompropionsäure ausgeäthert, der Ä. mit Na_2SO_4 getrocknet und dann verdampft. Der ölige Rückstand destilliert bei 0,2—0,4 mm Druck bei 70—80°. Die so dargestellte S. dreht bei 20° Natriumlicht $-45,64^\circ$ und hatte das spez. Gewicht 1,7084, also $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -26,7^\circ$. Ausbeute 5% der inaktiven S., also 10% der Theorie. Durch NH_3 wird die S. leicht in Alanin übergeführt. — *Verwandlung der l-Brompropionsäure in l-Alanin*: Die S. wurde in einer Kältemischung mit der 5fachen Menge gleichfalls gekühltem, wss. NH_3 (25%) übergossen, und die Lsg. zuerst mehrere Stunden bei 0° und dann einige Tage bei Zimmertemperatur gehalten, bis alles Brom abgespalten war. Dann wurde die Fl. verdampft und das Bromammonium mit A. entfernt. 3 g Brompropionsäure lieferten 1,1 g reines Alanin, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9^\circ$. — *l-Brompropionylchlorid*: Aus der hochdrehenden Brompropionsäure mit Thionylchlorid bei 55—65° dargestellt. Bei 12 mm Druck ging das l-Brompropionylchlorid bei 27° über. — *Gewinnung der l-Brompropionsäure aus d-Alanin*. 5 g d-Alanin werden nach der

Vorschrift von WALDEN mit einem Gemisch von 5,5 g konz. H_2SO_4 und 15 ccm W. übergossen und dazu unter Kühlung 7,5 g Bromkalium u. 12 g Brom gegeben. In das mit Eis gekühlte Gemisch leitet man 3 Stunden einen kräftigen Strom von Stickoxyd, gibt wieder 4 g Brom zu u. setzt das Einleiten des Gases noch 2 Stdn. fort. Die Hauptmenge des überschüssigen Broms wurde durch Durchleiten von Luft entfernt, der Rest durch Schütteln mit Hg gebunden, und dann die Brompropionsäure mit Ä. ausgeschüttelt, die mit Na_2SO_4 getrocknete äth. Lsg. verdunstet, und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 64% der Theorie. Die S. drehte bei 20° im 1 dm-Rohr -39° . (LIEBIGS Ann. 340. 168—72. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

Emil Fischer u. Wilhelm F. Koelker, *Synthese von Polypeptiden. XI. 5. Über Leucylisoserin*. Als Ausgangsmaterial diente nach E. FISCHER und LEUCHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3794; C. 1902. II. 1414) dargestelltes Isoserin. Die Kombination mit α -Bromisocapronylchlorid erfolgte in der gewöhnlichen Weise. — α -Bromisocapronylisoserin, $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Ausbeute 91% der Theorie; F. 136—139° (korr.). Die Substanz kristallisiert aus W. in schönen, glänzenden Tafeln, die sechsseitig sind, zuweilen jedoch an zwei gegenüberliegenden Ecken eine Abschrägung zeigen u. dann sechsseitig erscheinen. Ll. in h. W., A., Aceton, Essigäther, schwerer l. in h. W., h. Bzl. und h. Chlf. Trotz des einheitlichen Aussehens bestand das Präparat aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Gemisch, denn bei der Behandlung mit NH_3 wurden zwei Dipeptide erhalten. — *Leucylisoserin*, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Der eben beschriebene Bromkörper wird in der fünffachen Menge 25%ig. NH_3 gelöst und 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, oder man erhitzt im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100°. Ausbeute in beiden Fällen 80% der Theorie. Man erhält ein Gemisch von 2 Isomeren, die sich durch Kristallisation aus W. trennen lassen. — *Leucylisoserin A*. Dieses Peptid ist das in W. schwerer lösliche. Man verrührt das Peptidgemisch mit der 3fachen Menge W. bei gewöhnlicher Temperatur und filtriert nach 10 Minuten. *Leucylisoserin A*. bleibt ungelöst und bildet etwa die Hälfte des Rohprod. Zur Reinigung wird es aus der 4fachen Menge h. W. umkristallisiert. Es bildet beim Erkalten mikroskopische Tafeln. Sie enthalten 1 Mol. Kristallw., das bei 100° entweicht. Das trockene Dipeptid zersetzt sich beim raschen Erhitzen gegen 228° unter Aufschäumen. Es ist fast geschmacklos. Die wss. Lsg. reagiert auf blaues Lakmus ganz schwach sauer. Von Phosphorwolframsäure wird es in 10%ig. Lsg. nicht gefällt. CuO löst es mit blauer Farbe. — *Phenylisocyanatverb.*, $C_4H_9 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ausbeute 80%. Zur Reinigung wird

das in gewöhnlicher Weise gewonnene Rohprod. in Essigäther gelöst und mit PAe. gefällt oder besser aus h. W. umkristallisiert. Beim langsamen Erkalten bilden sich Prismen. Ll. in A., Aceton, Essigäther, in PAe. fast gar nicht löslich. F. 176 bis 177° (korr.). — *Leucylisoserin B*. Dieses Peptid bildet die leichter l. Form. Es bildet farblose Nadeln, die kein Kristallw. enthalten. Sie zersetzen sich gegen 234° (korr.) unter Bräunung. In Bezug auf Geschmack, Verhalten gegen Phosphorwolframsäure verhält das Peptid B sich wie A. Die *Phenylisocyanatverb.* fällt aus h. W. in vierseitigen Prismen aus. F. 192—193° (korr.). — *Hydrolyse der beiden Leucylisoserine*: 1 g Peptid wurde mit 10 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) einige Stunden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lsg. zur Trockene verdampft. Es hinterblieben salzsaures Leucin u. Isoserin, aus denen durch Überfällung mit NH_3 die freien Aminosäuren gewonnen wurden. Chlorammonium wurde durch h. W. entfernt. Zur Trennung von Leucin und Isoserin wurde nochmals

mit 50%ig. A. ausgekocht. Leucin geht in Lsg. Leucin wurde zum sicheren Nachweis mit Phenylcyanat gekuppelt und die Verb. durch HCl in das Isobutylphenylhydantoin übergeführt. Das Resultat war bei beiden Peptiden genau dasselbe. — Verhalten der Leucylisoserine und verwandter Körper gegen salpetrige Säure: Wären die beiden Leucylisoserine strukturisomer, so dafs das eine die Formel: $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO - OCH < \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ COOH \end{matrix}$, das andere die Formel $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot$

$CH(OH) \cdot COOH$ hätte, so würden sich beide durch die Anzahl der Aminogruppen unterscheiden, und man dürfte eine Verschiedenheit in der Einw. der salpetrigen S. erwarten. Der Vers. ergab, dafs das nicht der Fall ist. Beide Peptide verhielten sich gegen salpetrige S. ungefähr gleich. Zugleich ergab es sich, dafs die Wrkg. der salpetrigen S. kein Mittel ist, um in den Polypeptiden Amino- und Iminogruppen scharf zu unterscheiden. Die salpetrige S. greift offenbar auch die Iminogruppe, vielleicht nach vorheriger Hydrolyse, an. Ein Vers. mit dem α -Bromisocapronylisoserin ergab nur eine geringe Menge von N. Dasselbe Resultat wurde ferner erhalten bei der Prüfung der Hippursäure und des Hippurylisoserins. Die letztere Beobachtung steht im Widerspruch mit der Angabe von THEODOR CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] 70. 195; C. 1904. II. 1459) u. der von ihm gezogenen Schlussfolgerung, dafs die Verb. das Hippuryl nicht am N, sondern am O gebunden enthält. Hippurylisoserin zeigt auch keine basischen Eigenschaften, auch der Ester reagiert nicht alkalisch. Vff. ersetzen aus diesen Gründen die Formel von CURTIUS für das Hippurylisoserin: $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot O \cdot CH(CH_2NH_2)COOH$ durch die Formel: $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. (LIEBIGS Ann. 340. 172 bis 180. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Fischer u. Karl Raske, *Synthese von Polypeptiden. XI. 6. Derivate der α -Aminobuttersäure.* Obschon die α -Aminobuttersäure bisher in den natürlichen Proteinstoffen nicht sicher nachgewiesen ist, so steht sie doch dem Alanin und der Aminovaleriansäure so nahe, dafs es von Interesse schien, einige Polypeptide daraus darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente das bisher unbekannte α -Brombutyrylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COCl$. Für seine Darst. wurden 100 g trockene, destillierte α -Brombuttersäure mit 140 g Phosphorpentachlorid (dieses mehr als 1 Mol.) zusammengebracht u. nach Beendigung der lebhaften Rk. die Fl. unter 25 mm Druck fraktioniert. Das Brombutyrylchlorid ging zwischen 45—50° über. Erhalten wurden 88 g, Kp. 43°. Das Chlorid bildet eine farblose, schwere Fl. von sehr unangenehmem Geruch. — α -Brombutyrylglycin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Das aus Glykokoll und Brombutyrylchlorid entstehende Reaktionsprod. (Ausbeute 86% der Theorie) wird zur völligen Reinigung in warmem Ä. gelöst u. die eingeengte Lsg. mit PAe. versetzt. Es fällt zuerst ein farbloses Öl, das beim Reiben bald kristallisiert. F. nicht ganz konstant zwischen 101—105° (korr.). Ll. in A. und Aceton, etwas schwerer in W. u. Ä., fast unl. in PAe. — α -Aminobutyrylglycin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Beim Stehen des Brombutyrylglycins mit der fünf-fachen Menge wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur sich bildend. Zur Reinigung wird das durch Kochen mit absol. A. von Bromammonium befreite Dipeptid in wenig h. W. gelöst, und die Lsg. mit der 3—4-fachen Menge absol. A. versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dipeptid ab. Gesamtausbeute 83% der Theorie. Das Dipeptid bildet ein kristallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form. Beim raschen Erhitzen im Kapillarrohr beginnt es gegen 200° braun zu werden, schm. gegen 220° (korr.) und geht in Anhydrid über. Ll. in W., fast geschmacklos. Fast unl. in den übrigen indifferenten organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und löst beim Kochen CuO mit dunkelblauer Farbe. Das Cu-Salz löst sich leicht in W. u. A. und wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt. — α -

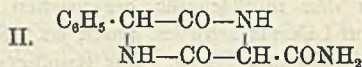
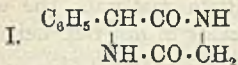
Aminobutyrylglycinanhydrid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$. (*Äthyl-diketopiperazin*).

Entsteht beim Schmelzen des Dipeptids. Da leicht Zers. eintritt, empfiehlt es sich, die Umwandlung mit kleinen Substanzmengen vorzunehmen und die Erhitzung im Ölbade auf 225—230° nur 5—10 Minuten dauern zu lassen. Das Rohprod. wird in der 5-fachen Menge h. W. gelöst, die Lsg. mit Tierkohle entfärbt. Beim Abkühlen scheidet sich das Anhydrid in mikroskopisch kleinen, rhombenähnlichen Tafeln ab. Ausbeute 50—60% der Theorie. F. 237—239° (korr.). Swl. in k. W. Zeigt keine basischen Eigenschaften mehr. — *α-Brombutyryl-α-aminobuttersäure*. Die *α*-Aminobuttersäure wurde nach der Vorschrift von E. FISCHER und A. MOUNEYRAT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2387; C. **1900**. II. 843) hergestellt und in gewohnter Weise mit *α*-Brombutyrylchlorid gekuppelt. Es entstehen zwei isomere Verb., die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Die Gesamtausbeute an beiden Formen betrug 88% der Theorie. — *α-Brombutyryl-α-aminobuttersäure A*. Sie ist die schwerer lösliche Form u. fällt beim Übersättigen des Reaktionsprod. mit fünf-fach n.-HCl direkt aus. Zur Reinigung wird das Rohprod. aus h. W. umkristallisiert. Die reine Verb. kristallisiert aus W. in kleinen, meist bündelförmig angeordneten Nadeln vom F. 133° (korr.). In A., Essigäther und Ä. ll., schwerer in k. Bzl. und fast unl. in PAe. — *α-Brombutyryl-α-aminobuttersäure B*. Sie bildet die Hauptmenge und ist in W. ll. Aus Bzl. rein erhalten, wobei die Form A. durch ihre Schwerlöslichkeit abgetrennt wird. F. 95° (korr.), der F. stieg beim Umkristallisieren aus W. um 2°. — *α-Aminobutyryl-α-aminobuttersäure A*. In einer Ausbeute von 67% der Theorie in der gewohnten Weise erhalten. Verb. bildet feine, glänzende Blättchen, F. gegen 273°, nachdem bei 260° Bräunung eingetreten war. Ll. in W., in den indifferenten organischen Lösungsmitteln fast unl. Die wss. Lsg. reagiert auf Lakmus schwach sauer, ist fast geschmacklos u. löst CuO beim Kochen leicht mit tiefblauer Farbe. Das Kupfersalz ist in h. W. ziemlich swl. u. scheidet sich aus h. W. in derben, flächenreichen Kristallen ab. — *Dipeptid B*. Es entsteht aus dem bei 95° schmelzenden Bromkörper B. Zur Reinigung wird das Rohprod. in wenig w. W. gelöst, u. die Lsg. mit dem 6-fachen Vol. absol. A. versetzt. Die Kristallisation erfolgt langsam. F. gegen 257°, nachdem schon bei 240° Bräunung eingetreten war. Das Dipeptid bildet mikr. derbe Nadeln und Prismen, die teils schräg abgeschnitten, teils zugespitzt u. meist zu Drusen vereinigt sind. Von der Verb. A. unterscheidet sie sich durch die gröfsere Löslichkeit in W. und die langsamere Kristallisation. Auch sein Kupfersalz ist ll. in W. und kristallisiert daraus in mikroskopischen kurzen Prismen. — *α-Aminobuttersäureanhydrid (Diäthyl-diketopiperazin)*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Beide Dipeptide schmelzen unter Aufschäumen u. B. von Anhydrid. Beide Prodd. gleichen sich sehr u. sind wahrscheinlich identisch. Erhitzt man Dipeptid A, so schäumt es auf und bräunt sich zugleich. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze strahlig-kristallinisch. Sie löst sich in h. W. und fällt beim Erkalten in farbloser M. aus, die keine deutliche Kristallform zeigt. Ausbeute 90% der Theorie. F. 267° (korr.). Das Anhydrid ist indifferent gegen k. verd. SS., swl. in W., ziemlich ll. in h. A. Das Dipeptid B verhält sich ähnlich, nur tritt die Schmelzung einige Grade tiefer ein. Im übrigen zeigt das Anhydrid von Dipeptid B ganz entsprechende Eigenschaften wie das Anhydrid des Dipeptids A. (LIEBIGS Ann. **340**. 180—90. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Emil Fischer u. Julius Schmidlin, *Synthese von Polypeptiden*. XI. 7. *Dipeptide des Phenylglycins mit Glykokoll, Alanin, Asparagin und Asparaginsäure*. Als Ausgangsmaterial für die Bereitung dieser Peptide dienten die Verb. der Phenyl-

bromessigsäure mit den entspr. Aminosäuren. Phenylbromessigsäure wurde aus Mandelsäure nach der Vorschrift von WALDEN durch Behandlung mit Phosphorpentabromid gewonnen. Es entsteht so das Bromid, das durch Zersetzen mit W. in die S. verwandelt wurde. — *Phenylbromessigsäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COCl$. Wird die Phenylbromessigsäure mit der gleichen Menge von frischem Phosphorpentachlorid vermischt, so verflüssigt sie sich sehr rasch unter B. des Chlorids. Man gießt fort unverändertes Phosphorpentachlorid ab und destilliert unter 18 mm Druck, wobei das Chlorid bei 117—118° kocht. Ausbeute 80% der Theorie. *Phenylbromacetylglycin*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Kuppelung von Glykokoll und Phenylbromessigsäurechlorid in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten. Durch wiederholtes Lösen in h. Bzl. und Fällen mit PAe. wurde die Substanz in farblosen, feinen Nadeln erhalten. F. 106—109° (korr.). Swl. in k., leichter l. in h. W., ll. in A., Ä., h. Bzl., unl. in PAe. — *Phenylglycylglycin*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Phenylbromacetylglycin wurde in NH_3 gel. und 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute an Dipeptid 64% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus W. umgelöst. Beim Eindampfen der Lsg. scheiden sich längliche Blättchen aus. F. gegen 248° (korr.) unter Bräunung und Gasentw. Ziemlich swl. in k. und h. W., ein Liter W. löst etwa 8 g. Auch in A. ziemlich swl., in Ä., Bzl. und PAe. nahezu unl., ll. in verd. HCl und Alkalien. — *Kupfersalz des Phenylglycylglycins*, $C_{10}H_{11}N_2O_3Cu$. Durch Kochen der wss. Lsg. des Dipeptids mit CuO dargestellt. Aus der blauen Lsg. fallen beim Einengen hellblaue gefärbte, einseitig zugespitzte, langgestreckte Blättchen aus. In W. ist das Cu-Salz noch etwas schwerer l. als das Dipeptid, in A. fast unl. — *Phenylglycylglycinanhydrid (Phenyl-diketopiperazin)* (I). Entsteht beim Schmelzen des Phenylglycylglycins. Leichter



wird es durch Erhitzen des Phenylglycylglycinesters mit alkoh. NH_3 gewonnen. Letzterer wird in gewöhnlicher Weise mit A. und gasförmiger HCl bereitet. Das Chlorhydrat des Esters wird direkt mit bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 digeriert. Das Anhydrid bildet feine, zu Büscheln vereinigte, farblose, lange Nadeln. Ausbeute 51% der Theorie. F. 240° (korr.) unter Schwarzfärbung. L. in h. W., und zwar erheblich leichter als das Dipeptid, ziemlich ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg. Im Gegensatz zum Peptid wird das Anhydrid aus verd. HCl nicht leichter gel. als von W. — *Phenylbromacetylanin*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Durch Kombination von Phenylbromacetylchlorid und Alanin dargestellt. Es entstehen zwei Isomere. Gesamtausbeute 73% der Theorie. Die Trennung beider Isomere erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Äthylacetat. Die eine Verb. schmolz bei 167—168°, die andere bei 146—147°. — *Phenylbromacetylanin A* vom F. 167—168° (korr. 170—171°) kristallisiert aus Essigester in Nadeln. In k. W. ist die Verb. swl., in h. W. erheblich leichter, beim Kochen tritt leicht Zers. ein. Swl. in Ä. und Bzl. — *Phenylbromacetylanin B*: F. 146—147° (korr. 148—151°). Leichter l. als Verb. A. Aus Essigester krist. die Substanz in kurzen Nadeln. Auch gegen W. unbeständig. — *Phenylloxyacetylanin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Die beiden genannten Bromkörper tauschen beim Erhitzen mit W. das Halogen gegen Hydroxyl aus, wodurch beim Umkristallisieren aus W. bedeutende Verluste entstehen. Um eine vollständige Abspaltung zu ermöglichen, ist mehrstündiges Kochen erforderlich. Die reine Verb. ist in A. und h. W. ll., auch von k. W. wird sie in erheblicher Menge aufgenommen. Swl. in Bzl. und Ä. Aus W. erhält man nadelige Aggregate vom F. 142—145° (korr.). — *Phenylglycylalanin*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. 1. *Phenylglycylalanin A*: Durch Lösen

von Phenylbromacetylalanin A in der fünffachen Menge 25%ig. NH_3 und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Ausbeute 34% der Theorie. Feine Blättchen aus h. W. vom F. 249° (korr.) unter Zers. Swl. in A., in Ä. unl., ll. in Mineralsäuren und Alkalien. Dieses Dipeptid gleicht dem Phenylglycylglycin sehr. — 2. *Phenylglycylalanin B*: Ausbeute 62% der Theorie. In W. recht swl., es verlangt zur Lsg. 300—400 Tle. W. Beim Eindampfen der Lsg. kristallisiert es in feinen Blättchen, die beim raschen Erhitzen gegen 239° (korr.) schm. — *Phenylbromacetylaspargin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus l-Asparagin u. Phenylbromacetylchlorid dargestellt. Ausbeute 89% der Theorie. Aus der zehnfachen Menge W. von 80° ohne grofse Verluste umkristallisierbar. Es ist nicht gelungen, die von der Theorie geforderten beiden Isomeren zu isolieren. Das gewonnene Prod. verhält sich wie ein einheitlicher Körper. Man mufs vorläufig annehmen, dafs es sich um eine halbracemische Verb. handelt. Aus w. W. kristallisiert sie in bündelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 163—164° (korr.) schmelzen. In h. W. ziemlich ll., schwer in k. W., ebenso in Ä. und Bzl. Ziemlich ll. in A. und Äthylacetat. Das optische Drehungsvermögen ist in alkal. Lsg. recht gering ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,33^\circ$). — *Phenylglycylaspargin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$. Durch Auflösen des genannten Bromkörpers in 25% NH_3 u. mehrtägiges Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Zur Reinigung wird in wenig h. W. gelöst mit A. + Ä. gefällt. Ausbeute 64% der Theorie. Das Dipeptid kristallisiert in kleinen, kurzen Prismen. In W. zl., in A. swl. und in Ä. unl. F. 237° (korr.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,3^\circ$. — *Phenylbromacetylasparginensäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus l-Asparaginsäure und Phenylbromessigsäurechlorid gewonnen. Ausbeute 73% der Theorie. Rohprod. in h. W. gelöst, beim Abkühlen fällt der Bromkörper in Form einer Gallerte, die mikroskopische Kügelchen von kristallinischem Gefüge zeigt. F. 139—143° (korr.). Bezüglich der Einheitlichkeit gilt das beim Phenylbromacetylaspargin Gesagte. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,6^\circ$. Löst man den Bromkörper in 25%ig. NH_3 , so erhält man aus h. W. eine bei 201° schmelzende Verb. — offenbar das Dipeptid. Leider gab die Analyse keine scharf stimmenden Werte. — *Phenylbromacetylasparginensäurediäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Die Verb. entsteht durch Einw. des Phenylbromacetylchlorids auf den Asparaginsäureester in äth. Lsg., und es ist gleichgültig, ob man das Chlorid zum Ester oder umgekehrt zufügt, auch die Mengenverhältnisse ändern das Resultat nur in Bezug auf Ausbeute, nicht aber in Bezug auf Qualität. Es scheint, dafs auch hier eine halbracemische Verb. vorliegt. Am besten verwendet man 2 Mol. Asparaginsäureester in trockenem Ä. und 1 Mol. Phenylbromessigsäurechlorid. Es fällt dabei salzsaure Asparaginester aus, während der Phenylbromacetylasparginensäureester in der äth. Lsg. bleibt. Beim Verdunsten des Ä. hinterbleibt ein Sirup, der bald kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird in A. gelöst und mit W. gefällt oder durch Lösen in Bzl. und Fällen mit PAe. gereinigt. Die Verb. bildet lange, dünne Nadeln vom F. 70—71° (korr.). Swl. in W., ll. in A. und ziemlich ll. in Ä. und Bzl., wl. in PAe. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,23^\circ$. — *Anhydrophenylglycylaspargin* (II.). Entsteht aus der eben genannten Verb. durch Behandlung mit alkoh. NH_3 : 2,5 g Phenylbromacetylasparginensäurediäthylester wurden mit 30 ccm ganz k. gesättigtem methylalkoh. NH_3 eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war die gelbliche Fl. von einem weifsen, kristallinischen Nd. erfüllt. Ausbeute an Anhydrid 90% der Theorie. Verschiedene Fraktionen zeigten kein Drehungsvermögen. Aus W. kristallisiert die Verb. in länglichen Stäbchen. F. 271° (korr.). Swl. in W., noch schwerer in A., unl. in Ä., Bzl., l. in Eg. In $\text{Na}(\text{OH})$ löst sich die Verb. in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung der Lsg. ein, u. es entwickelt sich Ammoniak. (LIEBIGS Ann. 340. 190—204. 7/6. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

L. Maquenne u. Eug. Roux, *Über die Konstitution, Verzuckerung und Rückbildung der Stärkekleister*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 121.) Nachzutragen ist folgendes. Da der Name „Amylozellulose“ seine frühere Bedeutung somit gänzlich verloren hat, muß er aus der chemischen Literatur gestrichen werden. Vff. schlagen vor, für Amylozellulose die Bezeichnung „Amylose“ einzuführen. Die natürliche Stärke wäre demnach ein Gemisch von Amylose und Amylopektin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 723—31. 20/6.) DÜSTERBEHN.

W. Nernst u. H. v. Wartenberg, *Dissociation der Kohlensäure*. Die Methode und der App. lehnen sich an die für Wasserdampf benutzten (cf. S. 290) durchaus an. CO_2 wurde aus $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ entwickelt u. trat durch ein Rohr, dessen einer Schenkel in Hg tauchte, in eine mit konz. H_2SO_4 beschickte WINKLERSche Schlange, die an einem Ende mit einer Glaskugel, in welche 2 Pt-Drähte mit 3 mm Abstand eingeschmolzen waren, versehen war. Liefs man Funken überschlagen, so wurde die CO_2 bis zu 8% mit Kohlenoxydknallgas vermengt. Von hier aus gelangte die CO_2 in den Erhitzungsapp. und dann in den zur Analyse dienenden Absorptionsapp. Dieser bestand aus einem Eudiometerrohr von 3 ccm Inhalt, an das unten eine mit 40%ig. Kalilauge gefüllte Glaskugel angesetzt war, die in ein mit scharfem Winkel gebogenes, mit Hg gefülltes Rohr endigte. Dieser App. wurde vor und nach jedem Vers. gewogen und die CO_2 bis auf 5 ccm genau bestimmt. Aus den ersten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß bei verschiedenen Röhren in sehr verschiedenem Grade eine katalytische Wrkg. der Austrittskapillare beobachtbar ist. Das Temperaturgebiet, in welchem die Dissociation genügend groß, die Reaktionsgeschwindigkeit der Austrittskapillare hinreichend klein bleibt, ist bei der CO_2 begrenzt. Die Austrittskapillare muß daher ziemlich eng sein. Wegen der katalytischen Wrkg. der Feuchtigkeit war es nötig, CO_2 energisch zu trocknen. In einer Tabelle finden sich die Werte im Original zusammengestellt. Die graphische Darst. zeigt zwei Kurven, von denen die obere der B. von CO_2 entspricht. In ihrem ersten Teile sollte sie den Vorgang einer trimolekularen Rk. darstellen. Es zeigte sich aber, daß sie durch Überlagerung einer unimolekularen Rk. beeinflusst wird, die in der Nähe des Gleichgewichts auch bei der unteren, einen bimolekularen Verlauf darstellenden Kurve immer mehr in den Vordergrund tritt. Für α_0 , den Gleichgewichtswert, ergibt sich, wenn man die Knallgasvereinigung unipolar auffasst, 0,029. Für x berechnet sich bei 1300° mit Werten von HAEN = 0,00419%, und thermodynamisch berechnet sich bei 1300° 0,00400, bei 1400° 0,0138, bei 1473° 0,032%. Die Grundlagen und Einzelheiten der Berechnungen sind hier nicht aus dem Original wiedergegeben. (Nachr. k. Ges. Wiss. Gött. 1905. 64—74. [Januar.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

F. Emich, *Dichte der Kohlensäure bei 2000°* . II. Mitteilung über Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 24. 747—64; C. 1904. I. 4.) Nach Angabe älterer Autoren war zu erwarten, daß die CO_2 bei höheren Temperaturen, z. B. nach HAEN von 1400° ab, zum Teil nach der Gleichung $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ zerfällt. Dieser Zerfall müßte von einer Änderung der D. begleitet sein. Vf. hat mit der Methode von BUNSEN diese Frage zu beantworten gesucht, konnte aber eine Abnahme der D. von CO_2 bei 2000° nicht nachweisen, und das Verhältnis der Ausströmungsgeschwindigkeit der CO_2 und N_2 blieb innerhalb der Versuchsfehler dasselbe, so daß sehr wahrscheinlich die CO_2 bei kurz dauerndem Erhitzen auf 2000° entweder keine oder eine nur sehr kleine Dissociation erleidet.

Experimenteller Teil. Behandlung und Verhalten des Ir bei hohen Temperaturen. Um die Zerstäubung des Ir bei den hohen Temperaturen einzu-

schränken, hat Vf. es auf Anraten von NERNST mit einer dünnen Schicht von Zr- und Yttriumoxyd überzogen. Die schwarze Temperatur der glasierten Fläche in der Nähe von 2000° liegt rund 100° tiefer als die eines mit dem Metall gleich heißen Körpers.

Bestimmungen der Dichte des CO_2 . Zu den Verss. diente der in der früheren Mitteilung beschriebene App. mit kleinen Abänderungen. Der chemisch dargestellte N_2 passierte einen Blasenähler, ein CaCl_2 -Rohr, ein Rohr mit glühendem Cu und ein KOH-Rohr, bevor er in den Messapp. gelangte. CO_2 entwickelte sich in einem KIPPSchen App. und passierte eine Reihe von Absorptionsröhren. Bekanntlich handelt es sich bei den Verss. um die Ermittlung des Verhältnisses der Ausströmungszeiten z_N für N_2 u. z_{CO_2} für CO_2 , so daß $D_N = z^2_{\text{CO}_2} : z^2_N$ annähernd gleich der D. der CO_2 bezogen auf $\text{N}_2 = 1$ wird. Genau ist der Quotient jedoch nur eine durch die Form des App. bedingte Konstante. Da sie für die verschiedenen Temperaturen identisch gefunden wurde, muß man bis zu 2000° ein konstantes Verhältnis der D. annehmen. Vf. hat erstens bei steigenden Temperaturen die Ausströmungszeiten für N_2 u. CO_2 bestimmt, die Resultate graphisch dargestellt u. die bei 2000° erhaltenen Daten mit den bei tieferen Temperaturen gewonnenen verglichen. Zweitens liefs er abwechselnd N_2 u. CO_2 bei möglichst gleich bleibender Hitze ausströmen und fand so die D. der feuchten oder getrockneten CO_2 auf N_2 bezogen. Drittens wurde abwechselnd feuchte oder getrocknete CO_2 ausströmen gelassen, wodurch sich die D. der feuchten CO_2 , bezogen auf getrocknete, ergab. Bei der ersten Versuchsgruppe gelangte feuchte CO_2 zur Anwendung. Gemessen wurde t = Temperatur im Wassermantel des Hg-Gasometers, z die Ausströmungszeit in Sek., i die Stromstärke des Pyrometergalvanometers in Amp., z_1 die auf 0° reduzierte Ausströmungszeit, S die aus i abgeleitete schwarze Temperatur des I-Rohres, T_1 die um 273° vermehrte schwarze Temperatur. Nach Verss. bei höherer und gewöhnlicher Temperatur ergaben sich $D_N = 1,485$ (1000°), 1,497 (1500°), 1,527 (2000°). Aus der zweiten Versuchsgruppe ergaben sich als Werte für H_2SO_4 getrocknete CO_2 $D_N^{1875} = 1,55$, $D_N^{19} = 1,557$. Aus der dritten Versuchsgruppe ergibt sich als Mittel für CO_2 feucht : CO_2 trocken (z_2 feucht : z_2 trocken)² = 0,996, für gewöhnliche Temperatur 0,994. (Monatshefte f. Chemie 26. 505—23. 10/5. [19/1.] Graz. Lab. f. allgem. Chem. der k. k. Techn. Hochsch.)

MEUSSER.

C. Willgerodt, *Über Abkömmlinge des p-Dichlor-, p-Dibrom- und v-m-Dibromjodbenzols mit mehrwertigem Jod*. I. Derivate des p-Dichlorjodbenzols. Mitbearbeitet von Albert Landenberger. p-Dichlorbz. wurde unter Kühlung mit der dreifachen Menge rauchender HNO_3 nitriert, das Nitroprod. (je 50 g) in alkoh. Lsg. mit 175 g konz. HCl und 175 g krist. Zinnchlorür reduziert, das p-Dichloranilin mit H_2O -Dampf übergetrieben und je 30 g der Base, in w. konz. H_2SO_4 gel. und dann in k. W. gegossen, unter Kühlung mit 12,8 g NaNO_2 diazotiert und mit 31 g KJ in das Jod-p-dichlorbenzol übergeführt (Ausbeute 75% der Theorie, ber. auf Base). Wasserhelle, große, rhombische Tafeln, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{J}$, F. 21°, am Licht sich gelblich färbend, Kp_{742} . 255—256° [HERSCHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 768) Kp. 250 bis 251°]. — p-Dichlorphenyljodidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{JCl}_2$. B. Man sättigt eine Lsg. von Dichlorjodbz. in seinem 3—4-fachen Volumen Eg. mit trockenem Cl-Gas unter Kühlung mit W. Aus Chlf. tafelförmige Kristalle, bei 108—110° sich zers. unter Aufsieden, sll. in Chlf. u. Lg., l. in Ä., Bzl., Eg. — p-Dichlorjodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{JO}$. B. Das mit wenig 10%ig. NaOH verriebene Jodidchlorid wurde mit überschüssiger Lauge einige Stunden mit der Turbine gerührt, nach längerem Stehen der Rückstand abfiltriert, über Ton getrocknet und mit Ä. das zurückgebildete Jodid ausgezogen. Amorphes, gelbliches Pulver von Jodosogeruch, fast unl. in W. und Ä., l. in Ä., bei 100° sich bereits zers. und bei 193° erst schmelzend. Salze: Acetat,

$C_6H_3Cl_2J(O_2CCH_3)_2$. B. beim Lösen der Jodosoverb. in w. Eg. Weiße Nadeln oder Prismen, F. 175° unter Zers., l. in Bzl. u. Chlf., wl. in A. u. Ä. Basisch schwefelsaures Salz, $(C_6H_3Cl_2JOH)_2SO_4$. B. beim Stehen des mit verd. H_2SO_4 verriebenen Jodosodichlorbenzols. Amorphes Pulver, F. 142° unter Zers. Aus dem Filtrat des Salzes schieden sich nach mehreren Wochen derbe Kristalle, F. 150° unter Zers., ab. Basisch chromsaures Salz, $(C_6H_3Cl_2JOH)_2O_2Cr$. B. aus der Eg.-Lsg. der Jodosoverb. durch verd. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. etwas H_2SO_4 . Amorphes, orangefarbiges Pulver, beim Aufbewahren sich zers. und bei 69—70° verpuffend. Basisch salpetersaures Salz, $C_6H_3Cl_2J(OH)NO_2$. B. durch Verreiben der Jodosoverb. mit verd. HNO_3 . Weißes, unbeständiges Pulver, F. 126—128° unter Zers. — *p*-Dichlorjodobenzol, $C_6H_3Cl_2JO_2$. B. a) am besten aus der entsprechenden Jodosoverb. durch Behandlung mit H_2O -Dampf, wobei das sich zurückbildende Jodid überdestilliert; b) aus dem Jodidchlorid durch Verreiben mit Natriumhypochloritlsg. und etwa eintägiges Rühren mit überschüssigem Hypochlorit unter wiederholtem Zusatz von etwas Eg. mit einer Turbine. Aus h. W. oder Eg. sehr kleine, weiße Nadeln, bei 230° schwach verpuffend. — *Di-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_3Cl_2)_2JOH$. B. 5 g Jodoso- u. 5,3 g Jododichlorbz. werden, mit einer 3 g $AgNO_3$ äquivalenten Menge Ag_2O verrieben, mit W. gerührt, die Filtrate mit KJ versetzt, das gebildete Jodid dann mit Ag_2O umgesetzt und eine alkal. Lsg. der Base erhalten, die selbst sich leicht zers. Die Ausbeute an Base war nur gering, indem anscheinend bei steigender Zahl der Halogenatome am Kern die B. der Jodiniumbasen verringert wird. Mit konz. KCl- oder HCl-Lsgg. liefert die Base das *Chlorid* $(C_6H_3Cl_2)_2JCl$, aus A. kleine Prismen, F. 176°, zl. in reinem W., swl. in KCl- oder HCl-haltigem W. Das analog aus der Lsg. der Base mit festem KBr erhaltliche *Bromid* $(C_6H_3Cl_2)_2JBr$ bildet ein amorphes, weißes Pulver, F. 170°, das Jodid $(C_6H_3Cl_2)_2J_2$ einen gelben, lichtempfindlichen Nd., F. 138°, das *Nitrat*, beim Ansäuern der Lsg. der Base mit konz. HNO_3 , $(C_6H_3Cl_2)_2JO_2N$, mikroskopisch kleine Nadeln, F. 176°, das *Jodiniumpyrochromat*, beim Eintropfen einer konz. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. in die Lsg. der Base, $[(C_6H_3Cl_2)_2J]_2O_7Cr_2$, ein amorphes, orangefarbiges Pulver, beim Erhitzen sich schwärend und bei 148—150° verpuffend, und ein Pt-Salz, $[(C_6H_3Cl_2)_2JCl]_2PtCl_4$, aus der h. alkoh. Lsg. des Chlorids durch überschüssige wss. $PtCl_4$ -Lsg. Fleischfarbiger, aus Nadeln bestehender Nd., F. 240° unter Zers. — *Phenyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JOH$. B. bei Behandlung von Jodoso- u. Jododichlorbz. mit feuchtem Ag_2O . Die sich leicht zers. Base bildet in Lsg. mit konz. HCl, HBr, KJ und $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. die entsprechenden Salze. *Chlorid*, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JCl$, aus Methylalkohol prismenförmige Kristalle, F. 214°. *Bromid*, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JBr$, aus A. weiße Prismen, F. 194°. *Jodid*, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J_2$, aus A. weiße, prismatische Kristalle, F. 132°. *Pyrochromat*, $[(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)J]_2O_7Cr_2$, orangegelber, lichtempfindlicher Nd., bei 158° explodierend. Pt-Salz, $[(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JCl]_2PtCl_4$, aus dem Chlorid u. $PtCl_4$ in alkoh. Lsgg. Gelbe, mikrokristallinische Nadeln, bei 198° sich zers. $HgCl_2$ -Salz, $(C_6H_5)(C_6H_3Cl_2)JCl \cdot HgCl_2$. B. durch Mischen der alkoh. Lsgg. des Jodinium- und Quecksilberchlorids. Kleine, farblose Kristalle, F. 157°. — *p-Tolyl-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_3Cl_2)JOH$. Diese, aus 5 g Jododichlorbenzol, 3,8 g *p*-Jodosotoluol u. der entsprechenden Menge Ag_2O , allerdings nur in wss.-alkal. Lsg. erhaltene Base bildet ein *Chlorid*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_3Cl_2)JCl$, aus W. oder A. weiße Nadeln, F. 210°, ein *Bromid*, $C_{15}H_{10}Cl_2BrJ$, weißer Nd., F. 188°, l. in h. W. und A., ein gelbes *Jodid*, $C_{15}H_{10}Cl_2J_2$, F. 128°, ein amorphes, orangegelbes, pulveriges *Pyrochromat*, $[(C_6H_4CH_3)(C_6H_3Cl_2)J]_2O_7Cr_2$, bei 165° unter Schwärzung verpuffend, und ein Pt-Salz, $[(C_6H_4CH_3)(C_6H_3Cl_2)JCl]_2PtCl_4$, aus den alkoh. Lsgg. der Komponenten, ziegelrote, prismenförmige Kristalle, F. 183° unter Zers. — *Monojoddi-p-dichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_3JCl_2)(C_6H_3Cl_2)JOH$. Die nach der Methode von V. MEYER u. HARTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 431)

aus dem Jodosodichlorbz. enzhältliche wss. Lsg. der Base bildet mit konz. Lsgg. von HCl, HBr etc. die entsprechenden Salze: *Chlorid*, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)JCl$, amorphe, weisse M., bei 125° zusammensinternd, bei 156° schm., ll. in W. und A. *Bromid*, $C_{12}H_5Cl_4J_2Br$, weisse M., bei 125° zusammensinternd und bei 148° schm. *Jodid*, $C_{12}H_5Cl_4J_3$, gelbe M., bei 110° zusammensinternd und bei 124—125° schm., wl. in W., l. in A. *Pyrochromat*, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J]_2O_7Cr_3$, amorpher, ziegelroter, unbeständiger Nd., schon bei 100° zusammensinternd u. sich dann zers., ohne zu schmelzen. PtCl₄-Verb., $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)JCl]_2PtCl_4$, aus den Komponenten in alkoh. Lsg. Hellbraune, prismenförmige Kristalle, F. 198°. — *Dichloräthyl-p-dichlorphenyljodiniumchlorid*, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)JCl$. B. nach WILLGERODTS Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2110) durch mehrstündiges Rühren von Dichlorphenyljodidchlorid und frisch hergestelltem Acetylsilberchlor Silber und W. mit der Turbine. Aus dem Filtrat a) durch Eindunsten im Vakuum wasserhelle, prismenförmige Kristalle, oder b) durch konz. HCl weisser, mikrokristallinischer Nd., l. in W. und A., F. 178°. *Bromid*, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)JBr$, aus dem Chlorid durch KBr, weisse M., F. 163° unter Zers. *Jodid*, $C_8H_6Cl_4J_3$, aus konz. Lsgg. des Chlorids und KJ, gelbe, leicht sich zers. M., F. 104° unter heftiger Zers. *Pyrochromat*, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)J]_2O_7Cr_3$, kleine, rote Nadeln, bei 90—92° verpuffend. PtCl₄-Salz, $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3Cl_2)JCl]_2PtCl_4$, gelbbraune Nadelchen, F. 147° unter Zers.

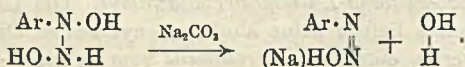
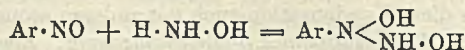
II. Derivate des p-Dibromjodbenzols. Mitbearbeitet von **Reinhold Theile**. p-Dibrombenzol wurde unter fortwährender Kühlung mit der dreifachen Menge rauchender HNO₃ nitriert, in alkoh. Lsg. mit Zinnchlorür u. HCl reduziert, die durch Alkali freigemachte Base mit H₂O-Dämpfen überdestilliert, 30 g der Base mit 60 g konz. HCl und 400 ccm W. bei 0° mit 8,2 g NaNO₃ unter Rühren diazotiert und zum Filtrat 20 g KJ in 100 ccm W. gefügt. Das mit H₂O-Dampf destillierte p-Dibromjodbenzol, C₆H₃Br₂J (Ausbeute 60% der Theorie), bildet aus Eg. farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 38°, l. in A., Ä., Chlf., Lg., Eg., während ISTRATI und EDELEANU (Bull. Soc. Chim. Paris 1. 205) dasselbe als eine Fl., Kp₂₅. 180°, beschreiben. — p-Dibromphenyljodidchlorid, C₆H₃Br₂JCl₂. B. beim Einleiten von trockenem Cl-Gas in eine w. Lsg. von p-Dibromjodbenzol in etwa der fünffachen Menge Eg. bis zur Abkühlung. Hellgelbe, wenig beständige Kristalle, bei 100° zerfallend, bei 106° völlig geschm. — *Dibromjodosobenzol*, C₆H₃Br₂JO. B. aus dem völlig trocknen Jodidchlorid durch mehrstündiges Verrühren mit 5—6%ig. NaOH. Weisse bis schwach gelbliche M., F. 103° unter Zers. Liefert, in wenig k. Eg. gel., nach etwa 5 Tagen helle, glänzende Kristallblättchen des *Acetats*, C₆H₃Br₂J(O₂CCH₃)₂, F. 168°. Salze: Basisch salpetersaures C₆H₃Br₂J(OH)NO₃. B. aus der mit verd. HNO₃ angeriebenen Jodosoverb. bei mehrstündigem Stehen mit überschüssiger S. Weisses Pulver, bei 120° sich explosionsartig zers. Basisch schwefelsaures [C₆H₃Br₂J(OH)]₂SO₄. B. aus dem mit verd. H₂SO₄ angeriebenen Dibromjodbz. beim Übergießen mit überschüssiger S. Weisses Pulver, F. 122° unter Zers. Basisch chromsaures [C₆H₃Br₂J(OH)]₂CrO₄. B. aus der Eg.-Lsg. der Jodosoverb. durch K₂Cr₂O₇-Lsg. Leicht sich zers. gelber Nd., F. 43° unter Zers. — p-Dibromjodbenzol, C₆H₃Br₂JO₂. B. a) in sehr geringer Ausbeute aus der Jodosoverb. durch H₂O-Dampf, b) aus p-Dibromphenyljodidchlorid durch unterchlorigsaures Calcium u. c) in quantitativer Ausbeute aus dem Chlorid durch unterchlorigsaures Natrium. Amorphes, weisses Pulver, wl. in h. W., ll. in sd. Eg., bei 218° explodierend. — *Di-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd*, (C₆H₃Br₂)₂JOH, wurde nur in alkal. reagierender was. Lsg. bei Einw. von frisch gefälltem Ag₂O auf p-Dibromjodoso- und p-Dibromjodbenzol erhalten. Auf Zusatz von konz. HCl zur Lsg. fällt das *Jodiniumchlorid*, (C₆H₃Br₂)₂JCl, weisses Pulver, F. 185° unter Zers., l. in viel h. W. und in A., aus. Das analog mit KBr erhaltene *Bromid*, (C₆H₃Br₂)₂JBr, bildet trocken ein amorphes, weisses Pulver, F. 161°, das *Jodid*, (C₆H₃Br₂)₂J₂, ein amor-

phes, gelbes Pulver, bei 101—102° sich zers., das *Pyrochromat*, $[(C_6H_5Br_2)_2J]_2Cr_2O_7$, trocken ein gelbes, amorphes Pulver, bei 104—106° sich zers., und das Pt-Salz, $[(C_6H_5Br_2)_2JCl]_2PtCl_4$, ein hellorangenes Pulver, F. 254° unter Zers., wl. in A. — *Phenyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_5Br_2)JOH$. Diese ebenfalls nur in wss.-alkal. reagierender Lsg. aus Jodo-, p-Dibromjodosobzl. und Ag_2O erhaltliche Base ergab ein *Chlorid* $(C_6H_5)(C_6H_5Br_2)JCl$, amorpher, weißer Nd., bei 150° zusammenschumpfend und bei 165° sich zers., l. in h. W. und A., ein *Bromid*, $C_{12}H_8Br_2J$, amorphes, weißes Pulver, F. 177°, ll. in A., wl. in W., ein *Jodid*, $C_{12}H_8Br_2J_2$, amorpher, hellgelber Nd., F. 142° unter Zers., swl. in W., l. in A., ein *Pyrochromat*, $[(C_6H_5)(C_6H_5Br_2)_2J]_2O_7Cr_2$, orangefarbiger Nd., bei 141° sich zers., wl. in W. und A., und ein Pt-Salz, $[(C_6H_5)(C_6H_5Br_2)_2JCl]_2PtCl_4$, aus den wss. Lsgg. der Komponenten, hellorangener Nd., l. in h. A., bei 186—187° sich zers. — *p-Tolyl-p-dibromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_5Br_2)JOH$, aus p-Jodotoluol ebenfalls nur in wss. Lsg. erhalten, lieferte ein *Chlorid*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_5Br_2)JCl$, weisse M., F. 195°, l. in h. W., ein *Bromid*, $C_{13}H_{10}Br_2J$, amorphes, weißes Pulver, F. 171°, wl. in W., ein *Jodid*, $C_{13}H_{10}Br_2J_2$, amorphes, gelbes Pulver, F. 131° unter Zers., wl. in W., ein *Pyrochromat*, $[(C_6H_4CH_3)(C_6H_5Br_2)_2J]_2Cr_2O_7$, orangegelbes Pulver, leichter l. in W. als die anderen Salze dieser Base, F. 148° unter Explosion, beim Erhitzen auf dem Pt-Blech ebenfalls explodierend unter Hinterlassung von grünem Chromoxyd, ein orangegelbes Pt-Salz, $[(C_6H_4CH_3)(C_6H_5Br_2)_2JCl]_2PtCl_4$, F. 191°, l. in h. W. u. A., sowie ein Hg-Salz, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_5Br_2)_2JClHgCl_2$, aus dem Chlorid in h. W. durch $HgCl_2$ -Lsg., weisse Flocken, F. 123°. — *p-Dibromphenyläthyljodiniumchlorid*, $(C_6H_5Br_2)(C_2H_5Cl)JCl$, wurde in Lsg. bei einstündigem Verrühren von 10 g p-Dibromphenyljodidchlorid mit 10 g feuchtem Acetylsilberchlorid u. W. gewonnen. Die Lsg. liefert mit festem KBr das *Bromid*, amorphes, weißes Pulver, $C_8H_8Cl_2Br_2J$, F. 148°, mit KJ-Lsg. das *Jodid* $C_8H_8Cl_2Br_2J_2$, gelber, unbeständiger Nd., F. 89° unter Zers., mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. ein *Pyrochromat* $[(C_6H_5Br_2)(C_2H_5Cl)_2J]_2Cr_2O_7$, amorphes, unbeständiges, rotgelbes Pulver, F. 86° unter Zers., und mit alkoh. $PtCl_4$ -Lsg. ein Pt-Salz $[(C_6H_5Br_2)(C_2H_5Cl)_2JCl]_2PtCl_4$, orangener Nd., F. 148° unter Zers.

III. Derivate des v-m-Dibromjodbenzols, $C_6H_3(J)(Br)_2$. Mitbearbeitet von Paul Frischmuth. Sulfanilsäure (17,3 g) wurde, in 500 g W. suspendiert, unter kräftigem Umschütteln nach und nach mit 10 ccm Brom versetzt, das wasserhelle Filtrat eingedampft, die hinterbleibende m-Dibromanilsäure, $C_6H_3(NH_2)(Br)_2$ (SO_3H), mit einer bei 160° sd. verd. H_2SO_4 , bereitet aus 90 Tln. konz. H_2SO_4 und 26 Tln. W., gekocht, dann mit überhitztem Wasserdampf behandelt und in k. W. gegossen. Das v-m-Dibromanilin, aus A. weisse Nadeln, F. 81°, wurde in der zehnfachen Menge 10%ig. HCl in der Wärme gel., unter Umrühren und Kühlen mit NaOH diazotiert und schliesslich mit KJ versetzt. Aus A. farblose, hexagonale Säulen, $C_6H_3Br_2J$, F. 99°, ll. in Chlf., Ä., Aceton, wl. in A. Liefert in Chlf.-Lsg. unter Kühlung mit trockenem Cl-Gas das v-m-Dibromphenyljodidchlorid, $C_6H_3Br_2JCl_2$, gelbe Nadelchen, F. 91° unter Schäumen, ll. in Chlf., wl. in Eg. Dasselbe gibt beim dreistündigen Rühren mit der zehnfachen Menge 10%ig. NaOH das v-m-Dibromjodosobenzol, $C_6H_3Br_2JO$, braungelbes, amorphes Pulver, F. 95° unter Verpuffung u. beim Aufbewahren O abspaltend. *Acetat*, $C_6H_3Br_2J(O, CCH_3)_2$. B. aus reinem v-m-Dibromjodosobenzol in möglichst wenig Eg. Kleine, weisse Kristalle, F. 170°. Basisch salpetersaures Salz, $C_6H_3Br_2J(OH)NO_3$, durch Verreiben der Base mit verd. HNO_3 . Gelbes, kristallinisches Pulver, bei 114° schwach verpuffend. Die analog erhaltlichen Salze bilden, das basisch jodsäure $C_6H_3Br_2J(OH)O_3J$ ein weißes Pulver, bei 160° sich bräunend, bei 240° unter Zers. schm., das basisch schwefelsäure $(C_6H_3Br_2JOH)_2SO_4$, ein amorphes, weißes Pulver, zwischen 150—165° explodierend, und das basisch chromsaure Salz $(C_6H_3Br_2JOH)_2CrO_4$, aus der Eg.-Lsg. der Base durch $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. kleine, braungelbe, unbeständige Kristalle, schon bei 70°

zerfallend. — Ein *v-m*-Dibromjodobenzol, sowie Dibromphenyljodiniumverbb. ließen sich nicht gewinnen, indem die beiden zum Jodatome stehenden Bromatome der Reaktionsfähigkeit des Jods eine Grenze setzen, wohl infolge der Art u. Lagerung der Substituenten. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 540—66. 12/6. [April.] Freiburg i. Br.)
ROTH-Breslau.

A. Hantzsch, *Syndiazotate als primäre Produkte der Reaktion zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin*. Nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1218; C. 95. II. 99) sind die Prodd. der Einw. von NH₂OH auf Nitrosobenzole *Isodiazotate* (*Antidiazotate*), ein Resultat, das in fast alle Lehrbücher übergegangen ist. Diesbezügliche Verss. von K. J. Thompson führen aber zu dem Satz, daß primär und fast ausschließl. normale Diazohydrate, Isodiazohydrate aber nur spurenweise als sekundäre Prodd. der Isomerisation aus Normaldiazohydraten entstehen. Die Rk. dürfte in folgender Weise verlaufen:

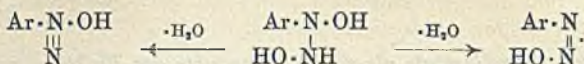
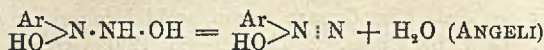
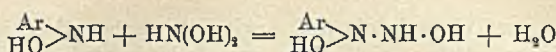


Zur Stütze seiner Ansicht führte BAMBERGER an, daß die Synthese auch durchgeführt wurde unter Bedingungen, „welche eine sichere Gewähr leisten, daß Isodiazobenzol das primäre Einwirkungsprod. sei, und welche zugleich zeigen, daß die Entstehung von normalem Diazobenzol bei dieser Rk. überhaupt nicht beobachtet werden kann,“ nämlich als eine alkoh. Lsg. von Nitrosobenzol mit NH₂OH in stark alkal. Lsg. digeriert und hierauf wiederholt ausgeäthert wurde; alsdann trat mit β -Naphthol direkt keine Kuppelung ein; wohl aber bildete sich (eine sehr geringe Menge) Farbstoff nach Ansäuern in der wieder alkalisierten Fl. — Nach dem Vf. rührt die oben erwähnte Nichtbildung von Farbstoff vor dem Ansäuern davon her, daß unter den gewählten Bedingungen das gebildete Normaldiazotat fast vollkommen zerstört sein mußte schon vor der Anwesenheit des β -Naphthols; ungünstig wirkte hierbei der große, Nitrosobenzol und Syndiazotate zerstörende Überschuf an Alkali, Anwesenheit von A., Ausschütteln mit Ä. (vgl. frühere Arbeiten des Vfs. über Diazoester) oder, wenn überschüssiges, freies Alkali nicht anwesend war, der erst nachträglich erfolgte Zusatz von β -Naphthol, nachdem in der wss.-alkoh. Lsg. bereits N-Entw., auch bei tiefer Temperatur, eingetreten war. Diese N-Entw. weist schon auf die primäre B. des Syndiazotats hin, vor allem aber die von BAMBERGER selbst angegebene und von THOMPSON bestätigte ausgiebige B. des Azofarbstoffs, wenn α -Naphthol nicht erst nachträglich zugesetzt, sondern gleichzeitig bei der Rk. anwesend war, und wenn das zersetzend wirkende Alkali durch Soda ersetzt wurde; mit zunehmender Menge freien Alkalis tritt diese Rk. dagegen zurück. Demgemäß ist auch die in alle Lehrbücher übergegangene Auffassung, daß die Isodiazobenzolhydrate die Oxime der Nitrosobenzole seien, dahin zu korrigieren, daß sowohl Syn- als auch Antidiazohydrate Oxime, und zwar stereoisomere, des Nitrosobenzols sind, davon die ersteren die primären Formen.

Vf. gibt seiner Meinung von der Unhaltbarkeit der letzten BAMBERGERSchen Normaldiazotatformel (Ar·N—N·Me) Ausdruck und legt die B. von Diazonium-



hydraten aus Arylhydroxylaminen und Dioxyammoniak (ANGELI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2390; C. 1904. II. 321) als in Übereinstimmung mit seinen Resultaten (B. einer Normaldiazolslg.) stehend, folgendermaßen aus:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2056—62. 17/6. [19/5].)

BLOCH.

Gilbert Thomas Morgan u. Frances Mary Gore Micklethwait, *Diazoderivate monoacylierter aromatischer p-Diamine*. Die Vf. haben früher beobachtet, daß Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin und Kampfer-β-sulfonyl-p-phenylendiamin bei der Behandlung mit salpetriger S. Diazoanhydride vom Typus $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} : \text{N} \end{array}$ liefern.

Sie zeigen jetzt, daß diese Kondensation auch mit anderen aromatischen p-Diaminen eintritt. So entstehen *Benzolsulfonyl-2,5-tolylendiazoimid*, *Benzolsulfonyl-2,5-p-xylylendiazoimid* u. *Benzolsulfonyl-1,4-naphtylendiazoimid*. Die Diazoderivate anderer monoacylierter p-Diamine liefern keine ähnlichen cyclischen Diazoimide. Aus den Formyl- und Acetylverb. entstehen *Nitrosamine* vom Typus $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$. Benzoyl-p-phenylendiamin liefert ein beständiges *Diazoniumcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{HCO}_3$, wl. in W. Liefert mit Phenolen und aromatischen Aminen leicht Azoverbb. und beim Kochen mit verd. S. *Benzoyl-p-aminophenol*. Benzoyl-p-phenylendiamin bildet auch ein wl. gelbes *Diazoniumnitrit*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_2$.

Experimenteller Teil. *Naphtalin-α-sulfonyl-p-nitroanilid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Aus 20 g p-Nitranilin und 17 g Naphtalin-α-sulfochlorid in 100 cem Toluol. Gelbe Nadeln aus A. F. 205—206°. Liefert durch Reduktion mit Fe u. verd. Eg. *Naphtalin-α-sulfonyl-p-phenylendiamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$. Braune Nadeln aus Bzl., F. 175°. Das Chlorhydrat ist wl. in W. Es liefert, in W. suspendiert, mit Natriumnitrit *Naphtalin-α-sulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (s. oben). Zers. sich bei 164—167°; unl. in W., A. u. PAe., l. in HCl. Liefert mit β-Naphtol eine Azoverb. — *Naphtalin-β-sulfonyl-p-nitroanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 168—169°. — *Naphtalin-β-sulfonyl-p-phenylendiamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Rötliche Nadeln aus Aceton, F. 231—232°. — *Naphtalin-β-sulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Mikrokristallin. Nd., zers. sich heftig bei 130°. Die mit β-Naphtol entstehende Azoverb. schm. bei 220°. — *Benzolsulfonyl-5-nitro-o-toluidin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Nitrotoluidin und Benzolsulfochlorid in Pyridinlsg. Gelbe, prismatische Kristalle aus verd. A. — *Benzolsulfonyl-2,5-toluylendiamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Farblose, feine Nadeln aus W., F. 147°. — *Benzolsulfonyl-2,5-toluylendiazoimid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Hellgelbe Nadeln, zers. sich explosiv bei 163°. Das daraus entstehende *Azo-β-naphtol* bildet prismatische Kristalle vom F. 184—185°. — *Benzolsulfonyl-5-nitro-p-xylylidin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht analog in Pyridin. Gelbe, prismatische Kristalle aus verd. A., F. 160—163°. — *Benzolsulfonyl-p-xylylen-2,5-diamin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Strohgelbe Nadeln aus W., F. 144—146°. — *Benzolsulfonyl-p-xylylen-2,5-diazoimid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$. Gelber Nd., zers. sich explosiv bei 125—130°. — Das *Azo-β-naphtolderivat* bildet prismatische Nadeln vom F. 215°.

Benzolsulfonyl-4-nitro-α-naphtylamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht aus 4-Nitro-α-naphtylamin in Pyridin. Hellgelbe Kristalle aus W., F. 158°. — *Benzolsulfonyl-1,4-naphtylendiamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Reduktion der vorstehenden Verb. in A. mit Sn u. HCl. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 186—187°. —

Benzolsulfonyl-1,4-naphthylendiazoimid, $C_{10}H_{11}O_2N_3S$. Gelber, amorpher Nd. — Die *Azo- β -naphtholverbindung* schm. bei 261° , Kristalle aus Eg.

Nitrosoacetyl-p-phenylendiamin, $C_8H_9O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ (brauner Nd., zers. sich bei 85°) entsteht in salzsaurer Lsg. mit $NaNO_2$. Aus dem Chlorhydrat in neutraler wss. Lsg. entsteht anscheinend ein *Diazoamin*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelber Nd., Kristalle aus A., zers. sich bei 195° . — *Formyl-p-phenylendiamin*, $C_7H_9ON_2$. Aus Formyl-p-nitranilin durch Reduktion mit Fe und verd. Eg. Bräunliche Nadeln aus W., F. $125-127^\circ$. Gibt ein ähnliches Nitrosamin und Diazoamin, wie die Acetylverb.

p-Aminosuccinylsäure entsteht bequem aus p-Nitrosuccinanil durch Reduktion mit Fe und verd. Eg. Sie liefert *Succinyl-p-aminobenzoldiazoniumchlorid*, $COOH \cdot C_2H_4 \cdot CONHC_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$, H_2O . Beständiges Salz, ll. in W. Liefert ein *Azo- β -naphtholderivat*, $C_{20}H_{18}O_4N$. Kristallpulver aus Eg., F. $230-231^\circ$. — *Benzoyl-p-phenylendiamin* entsteht bequem aus p-Nitrobenzanilid durch Reduktion. Es liefert *Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumcarbonat*, $C_6H_5 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot HCO_3$, sehr beständiger, mikrokristallin., gelber Nd., die *Azo- β -naphtholverb.*, $C_{23}H_{17}O_2N_3$. Kristallin. Pulver aus Eg., F. 211° . — *Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumnitrit*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_2$. Gelber, kristallin. Nd. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 179–80. 9/6.; J. Chem. Soc. London **87**. 921–35. Juni. London. Royal College of Science.) POSNER.

Fritz Ullmann und Paul Sponagel, *Über die Phenylierung von Phenolen*. (Vorläufige Mitteilung.) (6. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) Phenolate geben mit Brombenzol auch nach langem Erhitzen nur ganz geringe Ausbeute an Phenyläthern. Man erhält jedoch in kurzer Zeit bis zu 90% der Theorie, wenn man dem Gemenge geringe Mengen Naturkupfer C zusetzt. Auf diese Weise ließen sich leicht das Phenol, Thymol, die Kresole u. Naphtole phenylieren. Wie Brombenzol reagieren auch m-Bromnitrobenzol, p-Dibrombenzol u. symm. Tribrombenzol. — *Phenyläther*. Aus Phenol, Brombenzol, wenig Naturkupfer C u. Alkalien oder besser metall. K bei $2-2\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen auf $210-230^\circ$; F. 23° , Kp_{754} , 259° . *o-Methoxyphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, dargestellt mit STEIN, aus Guajakol, glänzende Prismen, F. 79° . — *Phenylsalicylsäure*, aus Salicylsäure, — *m-Nitrophenyläther*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$, gelbes Öl, Kp_{14} , $198-200^\circ$. — *Hydrochinondiphenyläther*, $C_{18}H_{14}O_2$, aus Phenolat, Dibrombenzol und Naturkupfer; F. 77° , Kp_{720} , 371 bis 372° . — *Phloroglucintriphenyläther*, aus Phenolat, symm. Tribrombenzol und Naturkupfer; F. 110° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2211–12. 17/6. [6/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

A. u. L. Lumière u. F. Perrin, *Einwirkung des Diäthylchlorformamids auf die Nitrophenole und Reduktion der korrespondierenden Derivate*. Nitroverb. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, durch Erhitzen von Diäthylchlorformamid, $ClCON(C_2H_5)_2$, mit der äquimolekularen Menge p-Nitrophenol; sirupöse Fl. *Aminoderivat* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, durch Reduktion der Nitroverb. mittels $SnCl_2$ und HCl , gelbe Kristalle, F. 62° . *Acetylderivat* $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, F. $90-91^\circ$. *Harnstoff* $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, F. $159-160^\circ$. — Nitroverb. $NO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)[COCON(C_2H_5)_2]^1$, aus Diäthylchlorformamid und Nitroguajakol, F. 83° . *Aminoderivat*, sirupöse Fl. *Acetylderivat*, F. $122-123^\circ$. *Harnstoff*, F. $170-171^\circ$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 712–13. 20/6.) DÜSTERBEHN.

E. Piñerúa Alvarez, *Neues Reagens auf Polyphenole*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 713–16. 20/6. — C. 1905. I. 1145.) DÜSTERBEHN.

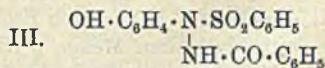
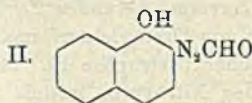
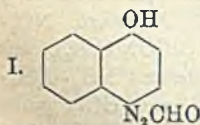
W. Borsche und K. A. Ockinga, *Über die Beziehungen zwischen Chinonhydr-*

azonen und *p*-Oxyazoverbindungen. (Zweite Abhandlung.) Über eine neue Klasse von Oxyazoverbindungen. Die Chinone der Benzolreihe lassen sich nicht wie die Naphtochinone mit aromatischen Hydrazinen kondensieren, sondern werden von diesen reduziert. Die Kondensation gelingt dagegen mit *as*-Acylphenylhydrazinen, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{Ar})\text{CO} \cdot \text{R}$, sowie mit Semicarbazid, nicht aber mit *as*-Alkylphenylhydrazinen. Die Rk. scheint also durch die Ggw. eines Säureradikals bedingt zu sein. Vff. untersuchen daher andere bequem zugängliche Säurehydrazide, nämlich Formyl-, Hippuryl- und Benzoylhydrazin. Bei den Derivaten der asymmetrischen Chinone wird die Stellung des eintretenden Hydrazinrestes nachgewiesen. Die entstehenden Monohydrazone reagieren durchaus als Oxyazokörper, d. h. sie kondensieren sich weder mit Hydroxylamin, noch mit einem zweiten Mol. des Hydrazins.

1. Formylhydrazid u. Chinone. *Formylazo-p-oxybenzol*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{NCHO}$. Aus 1,8 g Chinon in 90 ccm h. W. u. 1 g Formylhydrazin in der berechneten Menge n. HCl. Gelbbraune Nadelchen. F. 141—142° unter Zers.; ll. in W. und A., wl. in Ä., unl. in Bzl. in Lg., l. in Natronlauge unter Zers. — *1-Formylazo-3-methyl-4-oxybenzol*, $(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{NCHO}$. Aus 0,9 g Toluchinon in 36 ccm W. + 9 ccm A. und 0,45 g Formylhydrazid in n. HCl. Gelbe Nadelchen aus Aceton. F. 168 bis 169° unter Zers. — *1-Formylazo-4-oxynaphtalin* (I.). Aus α -Naphtochinon in A. u. Formylhydrazinchlorhydrat in W. Braunes Kristallpulver aus A. Zers. sich bei 225°. — *2-Formylazo-1-oxynaphtalin* (II.). Analog aus β -Naphtochinon. Hellbraune Nadeln aus Aceton. F. 168° unter Zers.

2. Hippurylhydrazin und Chinone. *Hippurylazo-p-oxybenzol*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 1,08 g Chinon in 100 ccm W. u. 2,3 g Hippurylhydrazinchlorhydrat in W. unter Eiskühlung. Rotgelbes Kristallpulver aus Aceton. Zers. sich bei 170°. — *1-Hippurylazo-3-methyl-4-oxybenzol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus Toluchinon u. Hippurylhydrazid. Hellgelbe Kriställchen aus Aceton. F. 169—170°. — *1-Hippurylazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus 1,64 g Thymochinon in 240 ccm 50%ig. A. und 2,3 g Hippurylhydrazinchlorhydrat in 40 ccm W. Gelbe Nadeln aus Aceton. F. ca. 200° unter Zers. — *1-Hippurylazo-4-oxynaphtalin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus α -Naphtochinon in verd. A. Hellgelbe Nadelchen aus A. F. 229°. — *2-Hippurylazo-2-oxynaphtalin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Orangerote Nadelchen aus Aceton. F. 180—181°.

3. Benzoylhydrazin und Chinone. *Benzoylazo-p-oxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Aus 1,08 g Chinon in 100 g W. und 1,73 g Benzoylhydrazinchlorhydrat in W. Braune Kriställchen. F. 143—144°; ll. in A., zwl. in Bzl. und Ä. Wird durch Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. reduziert zu *s-Benzoyl-4-oxyphenylhydrazin*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Farblose Nadeln aus W. F. 154° unter Zers. — *Verbindung*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (III.). Aus 1,1 g der Azoverb. in Bzl. mit der äquimolekularen Menge



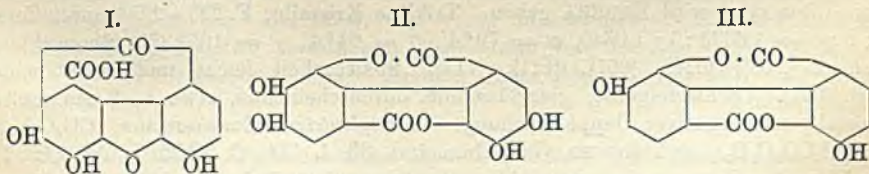
Benzolsulfinsäure. Weißes, kristallinisches Pulver. F. 102°. Wird durch Natronlauge zers. — *1-Benzoylazo-3,5-dibromphenol-4*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus 2,26 g Benzoylazoxybenzol in 100 ccm Eg., 3 g Natriumacetat und 3,2 g Brom. Orangerote Nadelchen aus A. F. 205°; ll. in sd. Eg., wl. in Bzl. u. Lg. Gibt mit Natronlauge 2,6-Dibromphenol. — *2,6-Dibromphenolbenzoat*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2$, entsteht in Pyridin. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 68°. — *1-Benzoylazo-3-methyl-4-oxybenzol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 4 g Toluchinon in 300 ccm 50%ig. A. u. 5,6 g Benzoylhydrazinchlorhydrat. Hellbraune Nadelchen aus Aceton. F. 172—174°. Wird durch Phenylhydrazin reduziert zu *s-Benzoyl(3-methyl-4-oxyphenyl)hydrazin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$.

Weißliches Kristallpulver. F. 175°. Mit Benzolsulfinsäure bildet Benzoylazo-o-kresol ein *Additionsprod.*, $C_{20}H_{19}O_4N_2S$. Farblos. F. 84°. — *Benzoylazomethylphenolbenzoat*, $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus $C_{14}H_{12}O_2N_2$ in Pyridin mit Benzoylchlorid. Hellbrauner Körper; ll. in den meisten Lösungsmitteln, aber nicht kristallisierbar. — *1-Benzoylazo-3-methyl-5-bromphenol-4*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$. Aus Benzoylazo-o-kresol in Eg. und Brom bei Ggw. von Natriumacetat. Gelbe Nadelchen aus Bzl. F. 209°. Entsteht auch aus Benzoylhydrazin u. 3-Bromtoluchinon. — *1-Benzoylazo-2-methyl-5-isopropyl-4-oxybenzol*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$. Aus 1,64 g Thymochinon in A. und 1,8 g Benzoylhydrazinchlorhydrat in W. Dunkelgelbe Nadeln aus Aceton. F. 165—167°. Wird durch Phenylhydrazin zur *Hydrazoverb.* reduziert. Weißes Kristallpulver aus Bzl. F. 167°. Mit Benzolsulfinsäure entsteht das *Additionsprodukt* $C_{23}H_{24}O_4N_2S$. F. 130°. — *1-Benzoylazo-2-methyl-5-isopropyl-3-bromphenol-4*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$. Durch Einw. von Brom bei Ggw. von Natriumacetat auf Benzoylazothymol oder aus 6-Bromthymochinon mit salzsaurem Benzoylhydrazin. Hellgelbe Kriställchen aus A. F. 209°. — *1-Benzoylazonaphtol-4*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$. Aus 1,58 g α -Naphtochinon u. 1,72 g Benzoylhydrazinchlorhydrat in verd. A. Eigelbe Nadelchen aus Aceton. F. 220°. — *2-Benzoylazonaphtol-I*, $C_{17}H_{12}O_2N_2$, entsteht analog aus β -Naphtochinon. Dunkelrote Kriställchen aus A. F. 180—182°; l. in Natronlauge mit roter Farbe u. Zers. unter B. von α -Naphtol. (LIEBIGS Ann. 340. 85—109. 17/5. [1/4.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. u. L. Lumière u. F. Perrin, *Über die nitrierten aromatischen Kohlensäureester und deren Reduktionsprodukte.* *p-Nitrophenylkohlensäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOOC_2H_5$, durch Eintragen von 15 g rauchender HNO_3 in eine Lsg. von 5 g Ester in 15 g Eg. und Eingießen der M. in W., sobald die Rk. stürmisch zu werden beginnt; blaßgelbe Kristalle aus A., F. 65—66°. *Aminophenylkohlensäureäthylester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOOC_2H_5$, durch Reduktion der Nitroverb. mittels $SnCl_2$ u. HCl ; gelbe, sirupöse Fl. *Acetylderivat*, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCOOC_2H_5$, F. 118—119°. *Harnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCOOC_2H_5$, F. 151—152°. — *Nitromethoxyphenylkohlensäureäthylester*, $C_6H_3(OCH_3)^2(NO_2)(OCOOC_2H_5)^1$, gelbe Kristalle, F. 98—99°. *Aminomethoxykohlensäureäthylester*, schwach gelbliche Kristalle, F. 69—70°. *Acetylderivat*, F. 118°. *Harnstoff*, F. 161—162°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 710—12. 20/6.)

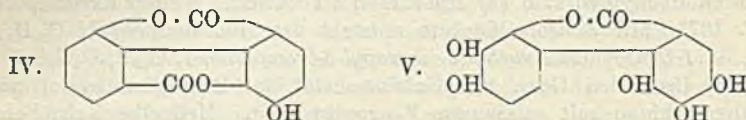
DÜSTERBEHN.

Arthur Georg Perkin und Maximilian Nierenstein, *Einige Oxydationsprodukte der Oxybenzoesäuren und die Konstitution der Ellagsäure.* Behandelt man Gallussäure in Schwefelsäure mit Kaliumpersulfat, so entsteht *Ellagsäure*, $C_{14}H_8O_8$, für die bisher von GOLDSCHMIEDT u. JAHODA (Monatshefte f. Chemie 13. 51; C. 92. I. 777) die Formel I. und von GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 212; C. 1903. I. 456) die Formel II. vorgeschlagen worden ist.



Tetraacetyl ellagsäure, $C_{14}H_8O_8(C_2H_3O)_4$, sintert bei 305°. F. 315—316°. Protocatechusäure gibt in ähnlicher Weise eine *Verbindung* $C_{14}H_8O_8$, die vermutlich mit der *Catellagsäure* von SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2590) identisch ist. Diese Verb. erhielt Vf. als farblose Nadeln vom F. über 360°. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_4O_8 \cdot (C_2H_3O)_2$. Prismatische Nadeln. F. 322—324°. Liefert bei der Dest. mit Zink-

staub Fluoren. Durch Oxydation von p-Oxybenzoesäure entsteht *Catellagsäure*, $C_{14}H_8O_8$ (III). Nadeln. F. über 360° . — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_8O_6(C_2H_3O)_2$. Nadeln. F. 267—268°. Aus m-Oxybenzoesäure entsteht neben anderen Verb. eine S., $C_{14}H_8O_5$, die als *Metellagsäure* (IV.) bezeichnet wird. Farblose Nadeln. F. 273—276°. — *Monacetylverb.*, $C_{14}H_8O_5 \cdot C_2H_3O$. Farblose Blättchen. F. 269—271°. Bei der Einw. von KOH auf Ellagsäure erzielten BARTH u. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1237) *Hexaoxydiphenylenketon* (?), $C_{18}H_8O_7$, und Hexaoxydiphenyl. Ersteres Verb. liefert eine *Pentaacetylverb.*, $C_{13}H_3O_7(C_2H_3O)_5$. Farblose Prismen. F. 217—219°, u. eine *Pentabenzoylverb.*, $C_{13}H_3O_7(C_7H_5O)_5$. Farblose Platten. F. 257—259°. Sie



mufs daher die Konstitution V. haben, wie schon GRAEBE vermutet hat. (Proceedings Chem. Soc. 21. 185—87. 9/6.) POSNER.

A. Quartaroli, *Stufenweise Dissociation bei der Mellithsäure*. Über die stufenweise Dissociation von sauren Salzen aromatischer SS. liegen noch keine Beobachtungen vor. Die Abnahme der Dissociationskonstanten ($k_1 \dots k_6$) mufs nach OSTWALD immer schwächer werden, so dafs die Werte sich schliesslich einer Grenze nähern. Indikatoren gegenüber verhält sich die Mellithsäure wie eine drei- oder eine sechsbasische S., was auf eine grolse Differenz zwischen k_5 und k_4 hinweist. Die Gröfse aller sechs Dissociationskonstanten bestimmt Vf. mittels der Rohrzuckerinversion bei 60° . Der invertierte Zucker wird mittels FEHLINGScher Lsg. bestimmt (durch Wägung des Cu). Setzt man die Dissociationskonstante der Mellithsäure (k_1) = 100, so ist $k_2 = 40,5$, $k_3 = 14,3$, $k_4 = 2,20$, $k_5 = 1,49$, $k_6 = 1,04$. $\frac{k_2}{k_3}$ ist

gröfser als $\frac{k_1}{k_2}$, noch gröfser ist $\frac{k_3}{k_4}$; beides widerspricht den üblichen Anschauungen.

Die Abweichungen lassen sich vielleicht strukturchemisch erklären, wenn man annimmt, dafs die H⁺-Ionen nicht der Reihe der aufeinander folgenden C-Atome nach abgespalten werden. (Gaz. chim. ital. 35. I. 470—77. 24/6. 1905. [29/9. 1904.] Lab. Agr.-Chem. Univ. Pisa.) W. A. ROTH-Berlin.

Francesco Ranfaldi, *Kristallographische Studien einiger organischer Substanzen*. 4-Acetylamino-6-nitro-1,3-m-toluylsäure, $C_8H_3(CH_3)(COOH)^3(NHC_2H_3O)^4(NO_2)^2$. Nähere Mitteilungen über die Darst. dieser Verb. durch Oxydation von 4-Diacetylamino-6-nitro-1,3-m-xylol wird ERRERA geben. Triklone Kristalle, F. 223—225° unter Zers. a : b : c = 1,6623 : 1 : 1,0340, $\alpha = 79^\circ 4'$, $\beta = 64^\circ 4'$, $\gamma = 105^\circ 33'$. Beobachtete Formen {100}, {010}, {001}, $\{\bar{1}11\}$, {111}. Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (001). Schwefelgelbe, glasglänzende, durchscheinende, etwa 1—2 mm grofse Kristalle mit negativer Doppelbrechung. — *Acetylentetracarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2CHCH(CO_2C_2H_5)_2$ (vgl. ROMEO, Gaz. chim. ital. 35. I. 111; C. 1905. I. 1384), F. 74 bis 75° . $\frac{1}{2}$ —2 mm grofse, ziemlich regelmäfsige, dimetrische Kristalle; die kleinen sind farblos, die gröfseren etwas rosa gefärbt, aber stets glänzend mit leichter, vollkommener Spaltbarkeit. — *p-Nitrobenzylmethylmalonester*, $(CO_2C_2H_5)(C(CH_3)(CH_2C_6H_4NO_2)CO_2C_2H_5)$ (vgl. ROMEO, Gaz. chim. ital. 35. I. 111; C. 1905. I. 1384), F. 59—60,5°. Farblose, durchscheinende, glänzende, monokline, höchstens 7 mm grofse Kristalle. a : b : c = 0,98532 : 1 : 1,15785, $\beta = 66^\circ 57' 46''$. Beobachtete

Formen {110}, {011}, {100}. Spaltbarkeit in dünne, biegsame Lamellen parallel (110). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 627—32. 3/6. Messina. K. Mineralog. Univ.-Inst.) ROCH-Breslau.

G. B. Frankforter und Max Lando, *Eugenol und einige Derivate desselben*. Vff. haben aus reinem *Eugenol* einige neue Derivate dargestellt und die *Einw. von Halogen auf Eugenol* von neuem untersucht.

Lithiumeugenolat, $C_{10}H_{11}O_2Li$, gut kristallisiertes Salz (aus A.), im Vakuum oder in einer H_2 -Atmosphäre unverändert haltbar, erleidet aber, wie andere Eugenolate an der Luft tiefgehende Zers. — *Bleieugenolat*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Pb$, undeutlich kristallinische, sehr hoch schmelzende Substanz. Wird, wie alle anderen Salze, durch W. zers., aber bedeutend langsamer, als das Li- u. Na-Salz.

Durch *Einw. von Brom auf Eugenol* haben CHASANOWITZ und HELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 320) eine Tetrabromverb. (Dibromeugenoldibromid) und aus diesem durch Erhitzen mit Zn in alkoh. Lsg. ein Dibromeugenol erhalten. Vff. ließen Br_2 auf eine unter 0° abgekühlte Lsg. von Eugenol in Chlf. einwirken und erhielten dabei eine Verb. $C_{10}H_{13}O_3Br_2$, die in ihren Eigenschaften mit der von CHASANOWITZ und HELL als Eugenoldibromid angesehenen Verb. übereinstimmt. Wird diese Verb. mit einer verd. KOH-Lsg. erwärmt, so entsteht eine weißse, amorphe Substanz von der Zus. $C_{10}H_{13}O_3Br$. Es gelang nicht, auch das zweite Br-Atom zu entfernen. Die beiden Br-Atome sind demnach ungleichwertig. Vff. schlossen daraus, daß Br_2 zuerst substituierend auf den Benzolkern einwirkt unter Entw. von HBr, der von der C_6H_5 -Gruppe addiert wird, so daß die entstehende Verb. kein Dibromid, sondern *Bromeugenolbromid*, $C_6H_5Br(OH)(OCH_3)(CH_2CHBrCH_3)$, darstellt. Die Verb. $C_{10}H_{13}O_3Br$ ist dann *Bromeugenolhydroxyd*, F. $79-82^\circ$. — Bei Einw. von 3 Gewichtsteilen Br_2 auf eine gut gekühlte, äth. Eugenollsg. erhielten Vff. ein mit dem von CHASANOWITZ und HELL beschriebenen nicht identisches Tetrabromid, $C_{10}H_{10}O_3Br_4$ (ll. in Ä.). Dieses ist *Tribromeugenolbromid*, da es weder mit KOH, noch mit $AgNO_3$, $AgOH$ oder Zn gelang, mehr als $\frac{1}{4}$ des Broms zu entfernen. Beim Erwärmen des Tetrabromids mit verd. KOH entsteht *Tribromeugenolhydroxyd*, $C_{10}H_{11}O_3Br_3$, fast weißes, amorphes Pulver (aus Chlf.), F. 137° , unl. in fast allen Lösungsmitteln aufser Chlf.

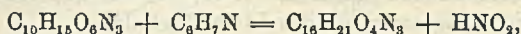
Wird Chlor in eine durch eine Kältemischung gekühlte Lsg. von Eugenol in Chlf. eingeleitet, so wird mehr Chlor absorbiert, als das Gewicht des Eugenols beträgt, und es entsteht ein *Eugenolpentachlorid*, $C_{10}H_9Cl_5O_2$, kristallinische M. Durch Einw. von Zinkstaub auf eine alkoh. Lsg. des Pentachlorids wurde ein *Zinktetrachlorideugenolat* (Zinktrichlordioxyeugenolat? Der Ref.), $C_{20}H_{26}Cl_4O_4Zn$, erhalten (leicht zersetzliche, schwer zu reinigende Substanz). — *Trichloreugenolhydroxyd*, $C_{10}H_{11}Cl_3O_4$, entsteht, wenn das Eugenolpentachlorid mit verd. KOH gekocht wird, amorphes, braunes Pulver. — *Schwefeldichlorid* wirkt auf Eugenol lebhaft, unter vollständiger Zers. ein. Bei Einw. von wenig überschüssigem $SOCl_2$ auf eine gut gekühlte äth. Eugenollsg. wurde eine *Verbindung* von der Zus. $C_{20}H_{24}O_4SOCl_2$, erhalten. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 641—49. Juni. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

S. Ruhemann, *Untersuchungen über ungesättigte Ketoverbindungen*. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 76—78. — C. 1905. I. 1640.) POSNER.

A. Haller und F. March, *Über eine neue Methode zur Synthese von Alkyl-derivaten gewisser gesättigter, cyclischer Alkohole. Darstellung der Mentholhomologen*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 872. 1099.) Nachzutragen ist folgendes. β -Methylcyklohexanol, D_0^4 , 0,9265, D_{25}^{25} , 0,9107. — *Acetat des*

Methyl-1-isoamyl-4-cyklohexanol-3, $C_{14}H_{26}O_2$, schwach riechende Fl., Kp_{13} . 131° (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 695—710. 20/6.) DÜSTERBEHN.

T. Amenomija, *Zur Kenntnis des Terpinennitrosits*. WALLACH (LIEBIGS Ann. 336. 20; C. 1904. II. 1467) beschreibt das Prod. der Einw. von HNO_3 auf α -Phellandrennitrit als ein Trinitrotetrahydrocymol ($C_{10}H_{18}O_6N_3$). Eine isomere, aber strukturverschiedene, wahrscheinlich die leicht abspaltbare Gruppe $\cdot O \cdot NO$ enthaltende Verb. $C_{10}H_{18}O_6N_3$ entsteht, wenn HNO_3 (D. 1,4) auf in Eg. gelöstes Terpinennitrit einwirkt; schwach gelbe, eisblumenartige Kristalle (aus A.), F. 73°, wl. in Ä., kaum l. in h. W.; gibt in äth. Suspension mit in Ä. gelöstem Anilin (2 Mol.) oder mit Anilin und Eg. eine Verb. $C_{18}H_{21}O_4N_3$:



gelbe Nadeln, F. 145°, wl. in Ä. und PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2020—21. 17/6. [11/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Alexander Mc Kenzie u. Herbert Bryan Thompson, *Racemisierungserscheinungen bei der Hydrolyse optisch-aktiver Menthyl- und Bornylester durch Alkali*. Eine Anzahl inaktiver SS. wurde in ihre l-Menthyl- und l-Bornylester übergeführt und diese durch Erhitzen mit ungenügenden Alkalimengen fraktioniert verseift. In manchen Fällen wurden optisch-aktive SS. gleicher Drehung sowohl bei der teilweisen, wie bei der endgültigen Verseifung erhalten. Die Resultate sind folgende:

	S. aus der partiellen Verseifung	S. aus d. endgültigen Verseifung
r-Phenyläthoxyessigsäure-l-menthylester .	—	—
r-Phenyläthoxyessigsäure-l-bornylester .	—	—
r-Mandelsäure-l-bornylester	—	i
r-Milchsäure-l-bornylester	i	—
r-Milchsäure-l-menthylester	+	—
r- α -Äthoxypropionsäure-l-menthylester .	—	+
r- α -Äthoxypropionsäure-l-bornylester . .	+	—

Bei α -Oxybuttersäure-l-menthyl- und -l-bornylester und bei β -Oxybuttersäure-l-menthylester wurde keine Trennung erreicht. (Proceedings Chem. Soc. 21. 184. 9/6.) POSNER.

A. Haller, *Über die alkylierten Thuyone und die Verbindungen des Thuyons mit den aromatischen Aldehyden*. Das zu den Kondensationen mit Jodalkyl oder den aromatischen Aldehyden in Ggw. von Natriumamid benutzte Thuyon zeigte den Kp_{13} . 84°, die D^{15}_4 . 0,9206 und das $[\alpha]_D = +74,30^\circ$; durch Erhitzen der äth. Lsg. mit Natriumamid am Rückfluschkühler ging das $[\alpha]_D$ auf $+45,37^\circ$ herunter. —

Methylthuyon, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CHCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, Fl., Kp_{16} . 90°, D^{15}_4 . 0,9102, $[\alpha]_D = -16,16^\circ$; Semicarbazon, weisse Kristallkrusten aus A., F. 164°, nach dem Wiedererstarren 183 bis 184°. — *Äthylthuyon*, Fl., Kp_{13} . 93—96°, D^{15}_4 . 0,9155, $[\alpha]_D = -48,23^\circ$; Semicarbazon, Nadeln, F. 131°, nach dem Wiedererstarren 171°, wl. in Ä. + PAe. — *Propylthuyon*, Fl., Kp_{16} . 107—110°, D^{15}_4 . 0,9102, $[\alpha]_D = -48,28^\circ$; Semicarbazon, Nadeln, F. 164—166°. — *Allylthuyon*, Fl., Kp_{15} . 108—110°, D^{15}_4 . 0,9254, $[\alpha]_D = -50,47^\circ$; Semicarbazon, Nadeln, F. 130—131°, nach dem Wiedererstarren 150—151°. — In Anbetracht der Wrkg. des Natriumamids auf das $[\alpha]_D$ des Thuyons lassen sich aus den $[\alpha]_D$ -Werten der Alkylthuyone keine Schlüsse ziehen.

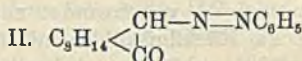
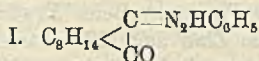
Benzylidenthuyon, $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, gelbliche, zähe Fl., Kp_{13} . 176—178°,

$[\alpha]_D = -590,8^\circ$ (0,5901 g gel. in 20 ccm absol. A.). — *Anisylidenthuyon*, weiße Nadeln aus A., F. 85° , $K_{p_{14}}$ 223—224 $^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -829,3$ (0,5780 g gel. in 20 ccm absol. A.). — *Piperonylidenthuyon*, weiße, am Licht gelb werdende Schuppen, F. 114° , $[\alpha]_D^{16} = -765,0^\circ$ (0,4723 g gel. in 20 ccm absol. A.). Diese $[\alpha]_D$ -Werte sind ein neuer Beweis für die Steigerung des Drehungsvermögens gewisser cyklischer Moleküle infolge der Fixierung aromatischer Aldehyde durch den Kern mittels Doppelbindung.

Dafs bei der Darst. dieser Aldehydverb. sich das Thuyon nicht in das isomere Isothuyon umgelagert hat, geht daraus hervor, dafs das durch Eintragen von Thuyon in 0° k. konz. H_2SO_4 u. Zers. der Reaktionsmasse mit Eis in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnene *Isothuyon*, gelbliche Fl., K_p 229—231 $^\circ$, $[\alpha]_D = +4,32^\circ$, ein völlig inaktives *Piperonylidenisothuyon*, dunkelgelbe Nadeln aus h. A., F. 131—132 $^\circ$, lieferte. Das geringe $[\alpha]_D$ des Isothuyons dürfte auf die Ggw. geringer Mengen von Thuyon zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1626—31. [19/6.*])

DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong u. William Robertson, *Die Bedeutung optischer Eigenschaften für die Erkennung der Struktur. Kampferchinon, Hydrazone, Oxime. Ein Beitrag zur Theorie über den Ursprung der Farbe und zur Chemie des Stickstoffs.* Die Vf. diskutieren die genannte Frage in Bezug auf das Kampferchinon u. seine Hydrazone und Oxime. Sie kommen zu dem Schluss, dafs es keinerlei Beweis für die Hypothese von HANTZSCH und WERNER über die Isomerie von Stickstoffverb. gibt. In der Diskussion spricht LAPWORTH die Ansicht aus, dafs das wahre Hydrazon des Kampferchinons von der Formel I. die Verb. vom F. 180° sei, das Um-



lagerungsprod. dagegen eins der beiden möglichen stereoisomeren „Azone“ (II.). (Proceedings Chem. Soc. 21. 180—81. 2/6.)

POSNER.

William Robertson, *Die Löslichkeit als Mafsstab für die Umlagerung isodynamischer Hydrazone. Kampferchinonphenylhydraxon und Acetaldehydphenylhydraxon.* Die Best. der Löslichkeitsänderung mit der Zeit erwies sich auch bei Hydrazonen als Mittel zur Best. des Verhältnisses isodynamischer Substanzen in Lsg. Für die im Gleichgewicht befindliche Mischung beim Kampferchinonphenylhydraxon erwies sich das Verhältnis als 9 : 1. (Proceedings Chem. Soc. 21. 181. 9/6.)

POSNER.

Martin Onslow Forster u. Hans Eduard Fierz, *Kampforylazoimid. Kampforylazoimid*, $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CHN_3 \\ \diagdown CO \end{array}$, fällt aus einer Lsg. von Kampforyl- ψ -semicarbazidnitrat

durch Natriumnitrit. Prismen aus A., F. 67° . Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Zll. in sd. W. u. k. A., ll. in PAe. u. Aceton. $[\alpha]_D = -351,5$ (0,2608 g in 25 ccm Benzol, —284,2 (0,2602 g in 25 ccm A.). Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure Aminokampfer. α -Iminokampfer,

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup C:NH \\ \diagdown CO \end{array}$, entsteht aus dem Azoimid mit alkoh. NH_3 . Feste, unbeständige

Verb. $[\alpha]_D$ in PAe. $91,5^\circ$. Liefert mit verd. SS. NH_3 und Kampferchinon. Mit H_2O_2 entsteht Isonitrosokampfer. Mit Bornylcarbimid gibt es das beständige Carb-

amid, $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup C:N \cdot CONHC_{10}H_{17} \\ \diagdown CO \end{array}$. (Bornylcarbiminokampfer.) Farblose Nadeln.

F. 205° . Bei 190° Gelbfärbung. $[\alpha]_D = 153,3^\circ$ (0,3332 g in 25 ccm Chlf.), $108,7^\circ$

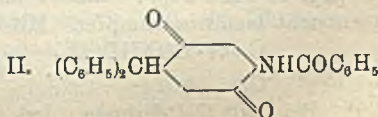
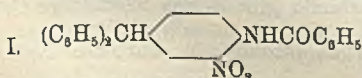
(0,2318 g in 25 ccm A.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Kampforyl- ψ -semicarbazid in Eg. entsteht das ψ -Carbamid. (Proceedings Chem. Soc. 21. 178. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 826—35. Juni. London Royal College of Science.)

POSNER.

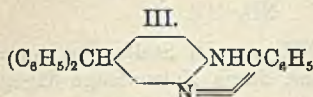
Gerber, *Ätherische Öle und Terpene*. Vf. bespricht eine Reihe von Arbeiten des Gebietes aus den letzten Jahren. (Mon. scient. [4] 19. I. 5—18. 183—93 und 417—27.)

HESSE.

Carl Thomae, *Über einige Derivate des p-Aminotriphenylmethans*. Benzoyl-p-aminotriphenylmethan, $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CHC_6H_4NHCOC_6H_5$. B. 20 g p-Aminotriphenylmethan, bereitet nach BAEYER u. LÖHR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1623) wurden mit 100 g NaOH u. 100 g W. auf dem Wasserbade geschm. u. auf einmal mit 20 g frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. In absolut alkoh. Lsg. ging die B. des Benzoylderivats bereits in der Kälte vor sich. Aus Bzl. sternförmig angeordnete Nadeln, wl. in A., Bzl., Eg., F. 193°. — 3-Nitro-4-benzoylamino-triphenylmethan, $C_{26}H_{20}O_3N_2$ (Formel I.). B. aus 10 g Benzoylamino-triphenylmethan und 90 g Eg. bei 75° auf allmählichen Zusatz von je 10 g roter, rauchender HNO_3 u. Eg. Aus A. unter Tierkohlezusatz kleine, grünlichgelbe Nadeln, F. 138°, l. in Eg., wl. in Bzl., A., Ä. Liefert mit Sn und HCl die unten beschriebene Anhydrobase, ein Beweis für die o-Stellung der Nitrogruppe. In A. suspendiert bildet das Nitroprod., 12,5 g, beim Erwärmen mit 2 g alkoh. KOH neben Kaliumbenzoat das 3-Nitro-4-aminotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(NO_2)(NH_2)^{3,4}$. Aus A. durch W. goldgelbe Kristalle $C_{19}H_{16}O_2N_2$, F. 98°, sl. in A., Ä., Bzl., Eg. und anderen organischen Solvenzien. Gibt in alkoh. Lsg. mit konz. HCl eine dunkelrote Färbung, die auf Zusatz von viel W. verschwindet unter B. gelber Flocken. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. am Rückflusskühler mit überschüssigem Zinn und HCl entsteht durch Zers. des dabei gebildeten, kristallinischen Zinndoppelsalzes mit sd. NaOH das 3,4-Diaminotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(NH_2)_2^{3,4}$, aus Bzl. Kristalle $C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_6$, F. 71—72°, die das Kristallbzl. bei 100° verloren; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., swl. in Lg., ll. in verd. SS., unl. in konz. HCl. Chlorhydrat, lange Nadeln, sich leicht zers. Die Base gab in angesäuerter, wss. Lsg. mit einer konz., wss. $FeCl_3$ -Lsg. einen rotbraunen Nd., mit einer alkoh. Lsg. eine rotbraune Färbung. Diese $FeCl_3$ -, sowie die folgenden beiden Rkk. beweisen die benachbarte Stellung der beiden Aminogruppen. $NaNO_2$ -Lsg. fällt aus der angesäuerten, wss., gut abgekühlten Lsg. einen zunächst gelblichen, dann weissen, aus Bzl. kristallisierenden Nd. Eine trockne Mischung überschüssiger Base mit Benzoin gab im Ölbad bei 200° eine gelbbraune Schmelze, die in alkoh. Lsg. mit Ä. gelbgrün fluoreszierte (B. eines Dihydrochinoxalins). Chloranil gab mit selbst sehr verd. alkoh. Lsg. der Base eine dunkelrote, durch konz. HCl noch verstärkte Färbung. Chlorwasser färbt die alkoh. Lsg. der Base vorübergehend rötlich bis violett, dann grünlich; Jod verhält sich ähnlich, Brom bewirkt in einer CS_2 -Lsg. eine rötliche Fällung. Die Base liefert: a) 10 g mit 15 g frischem Benzoylchlorid ein *Dibenzoylprod.*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(NHCOC_6H_5)_2^{3,4}$, aus A. + Bzl. Kristalle $C_{38}H_{26}O_2N_2$, F. 243°, sl. in Bzl., swl. in A. und Ä., durch h., alkoh. KOH verseifbar, und b) beim Eintragen in Acetanhydrid ein *Diacetylprod.*, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(NHCOCH_3)_2^{3,4}$, aus A. grofse, derbe Kristalle, F. 226°, sl. in Eg., wl. in Alkohol, swl. in Äther und Bzl. — *Diphenyl-p-benzoylaminochinoylmethan*, $C_{26}H_{19}O_3N$ (Formel II.). B. neben Benzamid bei vor-



sichtigem Zutropfen einer mit 20 g Eg. verd. Lsg. von 4 g Chromsäure in 4 g W. zu einer h. Lsg. von 4 g Dibenzoyl-3,4-diaminotriphenylmethan in 100 g Eg. auf dem Wasserbade. Stumpfe, gelbe Nadeln, F. 163°, ll. in Bzl., wl. in A., Ä. und Lg. KOH gab selbst in einer ganz verd. alkoh. Lsg. eine unbeständige, violette Farbenrk. — *Diphenyl-p-benzoylaminohydrochinoylmethan*, $(C_6H_5)_2CHC_6H_4(OH)_2NH \cdot COC_6H_5$. B. Eine h., alkoh. Lsg. von Diphenyl-p-benzoylaminochinoylmethan wurde mit wss., frisch bereiteter, schwefeliger S. und dann noch mit SO_2 -Gas erwärmt. Farblose Kristalle, $C_{26}H_{21}O_3N$, F. etwa 230°; reduziert in fester Form wie auch in alkoh. Lsg. sd., wss., ammoniakalische $AgNO_3$ -Lsg. — *Anhydro-3-amino-4-benzoylaminotriphenylmethan*, $C_{26}H_{20}N_2 + C_6H_6$ (Formel III).

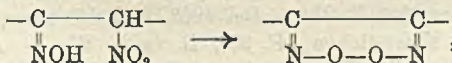


weichend unter Verflüchtigung von Kristallbzl., bei 205° schm., l. in A., Ä., Bzl., Eg. Bildet in Eg.-Lsg. mit konz., wss. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. ein gelbrotes Chromat und in h., alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes mit h., alkoh. $PtCl_4$ -Lsg. das Pt-Salz, $(C_{26}H_{21} \cdot N_2Cl)_2Pt$, dicke, rhombische, braungelbe Täfelchen, unl. in reinem A. — *3-Nitro-4-benzoylamino-triphenylmethancarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_3(NO_2)^3(NHCOC_6H_5)^4$. B. Zu einer sd. Lsg. von 2,5 g 3-Nitro-4-benzoylamino-triphenylmethan in wenig Eg. läßt man langsam eine Lsg. von 1,5 g Chromsäure in Eg. tropfen. Aus A. lange, hellgelbe, leichte Nadeln, $C_{30}H_{20}O_4N_2$, F. 169°. — Wird durch Alkali wohl zu *3-Nitro-4-amino-triphenylmethancarbinol*, goldgelbe Blättchen, F. 129°, ll. in den üblichen Solvenzien, verseift. Dasselbe gab in alkoh. Lsg. mit konz. HCl eine auf Zusatz von viel W. verschwindende blutrote Färbung. (J. f. pr. Chem. [2] 71. 566—76. 12/6. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.)

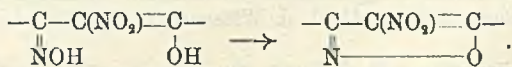
ROTH-Breslau.

Heinrich Wieland und Siegfried Bloch, *Über Pseudonitrosite ungesättigter Ketone*. WIELAND (LIEBIGS Ann. 328. 158; 329. 225; C. 1903. II. 996; 1904. I. 29) hat gezeigt, daß die Addition der höheren Stickstoffoxyde an die Kohlenstoffdoppelbindung der phenylierten Äthylene, $C_6H_5 \cdot CH : CHR$, in gewisser Gesetzmäßigkeit beeinflusst wird. Ist R positiv, so entstehen dimolekulare *Pseudonitrosite*; ist R negativ, wie bei den ungesättigten Ketonen u. Aldehyden, so addieren sich NO und NO_2 zu monomolekularen gesättigten Verb. Diese Wrkg. des negativen Radikals R wird aufgehoben, wenn in den Benzolkern stark positive Substituenten eintreten. So liefert Benzalaceton und Benzalacetophenon keine Nitrosite, die entsprechenden Anisalverb. tun es dagegen.

Die Pseudonitrosite gehen beim Kochen mit A. in die monomolekularen *Nitroxime* über, die sich zu Glyoximperoxyden anhydrieren:

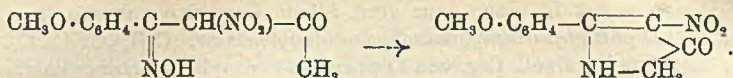


wenn der Benzolkern positiv substituiert ist. Dies wurde bei den vorliegenden Methoxyverb. bestätigt gefunden. Es zeigte sich ferner, daß die Wasserabspaltung der Nitroxime nicht, wie vorher angenommen, mit der Nitrogruppe zu Glyoximperoxyden führt, sondern mit der enolisierten Ketogruppe in folgendem Sinne zu einem β -Nitroisoxazol verläuft:

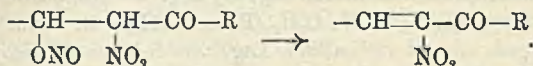


Während die Phenylnitroisoxazole unter Ringspaltung beständige Alkalisalze,

$C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C(NO_2) = C(OK) -$, liefern, wird das Natriumsalz der Anisylverb. schon durch W. zerlegt. Aus dem Anisalacetonepseudonitrosit entsteht durch Wasserabspaltung anscheinend ein Pyrrolderivat, indem die Methylgruppe in Rk. tritt:

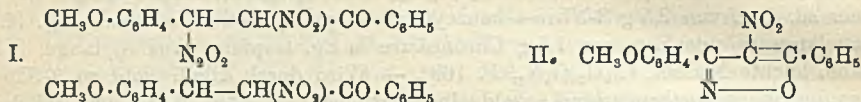


Die Additionsprodd. von N_2O_4 an die beiden ungesättigten Ketone spalten leicht HNO_3 ab unter B. von ungesättigten Nitroketonen:



Die ungesättigten Nitroketone werden durch NH_3 an der Stelle der Doppelbindung gespalten, d. h. in Aldehyde und Nitroketone, durch Natronlauge dagegen in Nitroäthylen und Säure. Die ungesättigten Nitroketone der vorliegenden Arbeit addieren kein Brom, verhalten sich aber gegen $KMnO_4$ normal.

Anisalacetophenonepseudonitrosit (I.) entsteht beim Einleiten nitroser Gase in Anisalacetophenon mit absol. Ä. unter Eiskühlung. Gelbliche Nadelchen, F. 112° unter Zers. In den meisten Lösungsmitteln aufler Bzl. und Chlf. unl. Mit konz. H_2SO_4 mit und ohne Phenol entsteht intensive Rotfärbung. Liefert beim Kochen

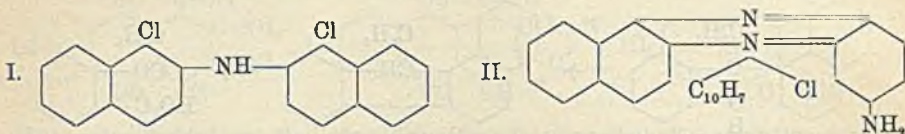


mit A. α -Anisyl- γ -phenyl- β -nitroisoxazol (II.). Feine Nadelchen aus A., ll. in Bzl., wl. in A. Mit alkoh. KOH findet Lag. statt, aus der W. wieder das Isoxazol fällt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Methylalkohol + Eg. entsteht *Anisylphenylaminoisoxazol*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Weißfe Kriställchen aus A., F. 123° , sl. in Bzl. Chlorhydrat (aus äth. Lsg.), F. 185° unter Rotfärbung. Wird durch W. wieder zerlegt. *Anisalacetophenondinitrür*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(ONO) - CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht zugleich mit dem vorstehend beschriebenen Pseudonitrosit. Es wird durch Eindampfen der äth. Mutterlauge als rotgelber Sirup erhalten. Liefert mit äth. NH_3 Anisaldehyd und Nitroacetophenon. Beim Schütteln der äth. Lsg. mit sehr verd. Natronlauge entsteht *Anisal- α -nitroacetophenon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbes, dickflüssiges Öl. Zers. sich im Vakuum bei 115° heftig.

Anisalacetonepseudonitrosit, $C_{22}H_{24}N_4O_{10}$, entsteht analog. Weißes Kristallpulver. Zersetzt sich bei 111° . Beim Kochen mit A. entsteht α -Anisyl- β -nitropyrrolon, $C_{11}H_{10}O_4N_2$ (s. Einleitung). Goldgelbe Nadeln aus A., F. 89° , ll. in A. und Bzl., zwl. in Ä. Gibt mit H_2SO_4 olivgrüne Färbung. Liefert mit Zinnchlorür u. Salzsäure α -Anisyl- β -aminopyrrolon, $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$, das aus äth. Lsg. als Chlorhydrat gefällt wurde. Weißer Nd., F. 214° . Bei 190° Dunkelfärbung, ll. in W. Die freie Base bildet farblose Kriställchen, F. 97° , ll. in h. W. — *Anisal- α -nitroacetos*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, wird aus dem äth. Filtrat des Pseudonitrosits erhalten, wenn man dasselbe mit W. stehen läßt, wobei das vorhandene Dinitrür zers. wird. Vierseitige Prismen aus Methylalkohol, F. 124° , l. in Bzl., zwl. in A. u. Ä. Mit H_2SO_4 entsteht orange Färbung, die in Violett übergeht. Beim Schütteln mit verd. Natronlauge entsteht das schon bekannte α -Anisyl- ω -nitroäthylen vom F. 87° . Mit alkoh. NH_3 entsteht *Nitroacetone*. (LIEBIGS Ann. 340. 63—85. 17/5. [31/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) POSNER.

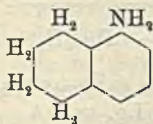
W. Ssaposchnikow und F. Golew, Über das α, α -Dichlor- β, β -dinaphtylamin. Chinondichlordimin bildet mit β, β -Dinaphtylamin nur wenig Farbstoff; die Kon-

densation führt vielmehr zu einem farblosen Prod., welches als α, α -Dichlor- β, β -dinaphtylamin (Formel I.) erkannt wurde. Man löst 1 g Chiuondichlordiimin in 20 ccm Eg. und 1,54 g β, β -Dinaphtylamin in 170 ccm Eg., kühlt die Lsgg. auf 45° ab und fügt die letztere zur ersteren. Nach 24—36 Stdn. sind lange Nadeln auskristallisiert. Man filtriert diese ab, wäscht mit Eg., behandelt das getrocknete u. pulverisierte Prod. mit W., dann mit h. angesäuertem W. u. schliesslich im SOXHLET-App. mit Ä. Aus der äth. Lsg. erhält man das α, α -Dichlor- β, β -dinaphtylamin in weissen Nadeln, F. 145°, ll. in Eg., Bzl.



Aus der essigsäuren Mutterlauge läßt sich ein in Nadeln kristallisierender Farbstoff isolieren, welcher Seide safraninähnlich anfärbt und vielleicht die der Formel II. entsprechende Konstitution besitzt. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 281—83. 15/6. Kiew. Polytechn. Inst. Kaiser Alexander II.) PRAGER.

Gilbert T. Morgan u. F. E. Richards, *Über Azofarbstoffe aus ar-Tetrahydro- α -naphtylamin*. Die Vff. haben eine Anzahl von Azofarbstoffen aus ar-Tetrahydro- α -naphtylamin (s. nebenstehende Formel) dargestellt und mit den entsprechenden



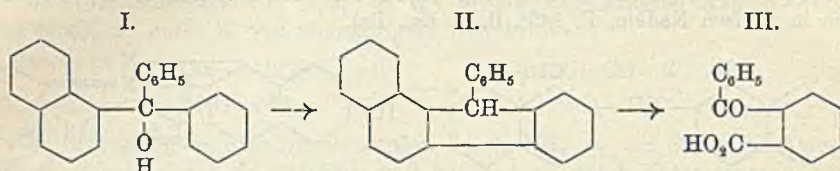
Verbb. der Benzol- und Naphtalinreihe verglichen. Es ergab sich dabei: 1. Das ar-Tetrahydro- α -naphtylamin zeigt das Verhalten eines Naphtalinabkömmlings und Übereinstimmung mit α -Naphtylamin darin, dafs es direkt Aminozoverbb. liefert, welche leicht diazotiert u. mit sulfurierten Aminen oder Phenolen zu Polyazofarbstoffen gekuppelt werden können. — 2. Die Azo- und Disazofarbstoffe aus ar-Tetrahydro- α -naphtylamin, seiner Sulfosäure und seinem Dimethylderivat gleichen in ihren tinktoriellen Eigenschaften den analogen Verbb. der Benzolreihe, weichen dagegen erheblich von denjenigen analogen Verbb. ab, welche an Stelle des Tetrahydronaphtalinrestes den Naphtalinrest enthalten.

α -Naphtalinazo-ar-tetrahydro- α -naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_9 \cdot NH_2$. Rötlich-schwarze Kristalle aus $CH_3 \cdot OH$; in konz. H_2SO_4 violett l. — *p*-Nitrobenzolzoo-ar-tetrahydro- α -naphtylamin, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_9 \cdot NH_2$. Dunkelbraune Krystalle aus Äthylacetat. Chlorhydrat, dunkelroter, kristallinischer Nd. — ar-Tetrahydronaphtalinazo-ar-tetrahydro- α -naphtylamin, $C_{10}H_{11} \cdot N : N \cdot C_{10}H_9 \cdot NH_2$. Orangebraune Nadeln (aus Äthylacetat), F. 135—140°. — *p*-Nitrobenzolzoo-ar-tetrahydro- α -dimethylaminonaphtalin, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_9 \cdot N(CH_3)_2$. Rote Prismen (aus Äthylacetat), F. 150—152°. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 652—54. 30/6. [5/6.*] London.) PRAGER.

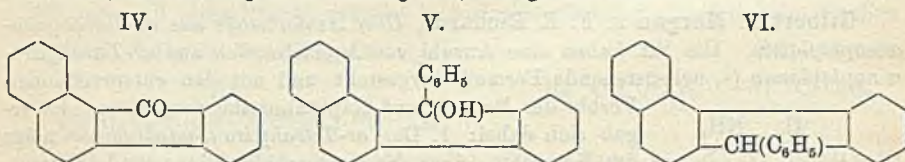
P. J. Montagne, *Über die Pinakon-Pinakolinumlagerung*. Veranlaßt durch die vorläufige Mitteilung von ACREE über die Pinakon-Pinakolinumlagerung (Amer. Chem. J. 33. 180; C. 1905. I. 878) weist Vf. darauf hin, dafs er schon früher nachgewiesen hat, dafs bei dieser Umlagerung Ringbildung unmöglich ist (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 6. 30; 24. 105; C. 1902. I. 1014; 1905. I. 1324). Vf. ist mit weiteren Unterss. über diesen Gegenstand beschäftigt. (Amer. Chem. J. 33. 604—5. Juni. [8/4.] Deventer. Holland.) ALEXANDER.

Fritz Ullmann u. Anna Mourawiew-Winigradow, *Über Phenylchrysofluoren*. Wurden Diphenyl- α -naphtylcarbinol (I.) und Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lsg.

erhitzt zwecks Darst. von Aminotriphenylnaphtylmethan (ULLMANN, MÜNZHUBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 404; C. 1903. I. 585; ULLMANN, SCHLAEPFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2001; C. 1904. II. 224), so entstand ein N- und Cl-freier Körper, ein KW-stoff, *Phenylnaphtylenphenylmethan* oder *Phenylchrysofluoren* (II.); er bildet sich auch in Abwesenheit von Anilin in essigsaurer Lsg. des Carbinols mit rauch. HCl, konz. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ und geht durch Oxydation in o-Benzoylbenzoesäure (III.) über; er läßt sich auch aus dem Chrysofluoren, seiner Stamm-



substanz gewinnen über das Chrysofluoren (IV.) (+ Brombenzolmagnesium \Rightarrow) Phenylchrysofluorenol (V.) (Reduktion \Rightarrow) Phenylchrysofluoren (II.). Auf gleiche Weise, wie oben angegeben, läßt sich Diphenyl- β -naphtylcarbinol in das isomere β -Naphtylenphenylenphenylmethan überführen, wobei, nach Analogiefällen zu schließen, die Bindung in α -Stellung (VI.) erfolgt sein dürfte.

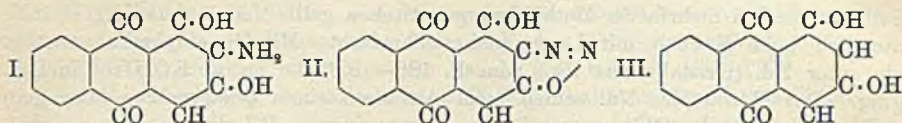


Experimenteller Teil. *Diphenyl- α -naphtylcarbinol* (I.), aus α -Phenylnaphtylketon und Brombenzolmagnesium; ll. in Ä. und Bzl., l. in h. Lg. und A., beim Erwärmen mit Eg. und Zn-Staub (und einem Tropfen $PtCl_4$) entsteht *Diphenylnaphtylmethan*, $C_{23}H_{18}$, F. 150° (aus Eg.). — *Phenylchrysofluoren*, $C_{23}H_{18}$ (II.): man fügt zu einer Lsg. von 2 g des Carbinols in 20 cem Eg. in der Siedehitze 2 cem rauch. HCl; farblose, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. $195,5^\circ$, ll. in Ä., Bzl. und sd. Eg., l. in 1000 Tln. k. A. und in 200 Tln. sd. A.; mit Eg. und $Na_2Cr_2O_7$ in der Siedehitze entsteht eine Verb. $C_{23}H_{14}O_3$, gelbe Prismen (aus Eg.), F. 151° , wl. in A. und Ä., ll. in Bzl. und Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; die essigsaurer Lsg. gibt mit rauch. HCl auch Rotfärbung. Nach Abscheidung dieser Verb. läßt sich der verd. Fl. mittels Ä. o-Benzoylbenzoesäure entziehen. — *Phenylchrysofluorenol*, $C_{23}H_{18}O$ (V.), aus äth. Brombenzolmagnesiumlsg. und feingepulvertem Chrysofluoren; schwachgelbe Prismen (aus Bzl. oder CCl_4 + PAe.), F. $149,5^\circ$, ll. in Ä. und Bzl., wl. in sd. A. und Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Mit rauch. HCl und Zn-Staub in Eisessiglsg. entsteht daraus Phenylchrysofluoren. — *Aminodiphenylchrysofluoren* (VII.), aus Chrysofluorenol, Anilinchlorhydrat und Eg. beim Sd. entsteht das Chlorhydrat (Nadeln, F. 260°); die freie Base bildet farblose Kriställchen, F. 215° , unl. in W., wl. in Lg., A., ll. in Ä. und Eg.

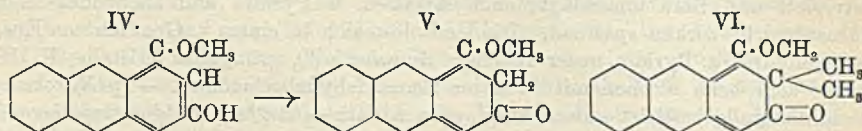
Diphenyl- β -naphtylcarbinol, $C_{10}H_7 \cdot COH(C_6H_5)_2$, aus Brombenzolmagnesium und β -Phenylnaphtylketon; Prismen (aus Ä. + Lg.), F. $115,5^\circ$; ll. in Bzl. und A., wl. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner, trüber Farbe. — Mit Eg. und konz. HCl gekocht, geht es über in β -Naphtylenphenylenphenylmethan, $C_{23}H_{18}$ (VI.); farblose Blättchen (aus Eg.), F. 137° ; ll. in Ä. und Bzl., wl. in A. und Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2213—19. 17/6. [6/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

Friedrich Böck, *Über das Anthragallolamid*. Das Anthragallol gibt mit NH_3 zuerst ein NH_4 -Salz, welches bei höherer Temperatur erst in Anthragallolamid übergeht. Dieses Anthragallolamid hat nicht die ihm von GEORGIEVICS (Monatshefte f. Chemie 6. 754) zugeschriebene Konstitution eines 1-Amino-2,3-dioxyanthrachinons, sondern enthält die Aminogruppe zwischen den Hydroxylen (I.), denn es läßt sich in ein Diazoanhydrid (II.) überführen, welches durch alkal. SnCl_2 -Lsg. zum Xanthopurpurin (III.) reduziert wird. Bei erschöpfender Methylierung des Xanthopurpurins



(III.) nach verschiedenen Methoden können verschiedene Methyläther erhalten werden, teils alkalilösliche, teils alkalilösliche Dimethyläther, teils Trimethyläther(?), was zur Vermutung der Existenz tautomerer Formen des Xanthopurpurins, resp. seiner



Methyläther führt (vgl. IV., V. u. VI.).

Experimenteller Teil. *Anthragallolamid* (I.) entsteht aus Anthragallol, KOH oder NaOH und NH_4Cl oder mittels fl. wasserfreiem NH_3 oder beim Einleiten von NH_3 in Anthragallol, das sich in einem mit Kohlensäureschnee gekühlten Kolben befindet, oder beim Überleiten von NH_3 über feingepulvertes, mit A. benetztes Anthragallol. In letzteren 3 Fällen bildet sich zuerst, wie an Gewichtsänderungen gezeigt wird, das *Ammoniumsalz des Anthragallols*, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONH}_4$, schwarzgrüne M., welche bei 120° — 130° in das *Anthragallolamid* übergeht. Dessen Darst. erfolgt quantitativ so, daß man bei 150° getrocknetes, feingepulvertes Anthragallol mehrere Tage über konz. NH_3 stehen läßt und das entstandene schwarzgrüne NH_4 -Salz so lange auf 130° erhitzt, bis es nicht mehr nach NH_3 riecht und kein W. mehr abgibt, und eventuell den ganzen Vorgang wiederholt. — Kristalle (aus A. oder Pyridin), werden beim Schütteln oder Reiben elektrisch; wl. in organischen Solvenzien, zll. in h. Pyridin, Nitrobenzol und Anilin, wl. mit gelber Farbe in verd. Mineralsäuren; wird durch konz. HCl bei 300° zu Anthragallol verseift; die Alkalisalze (swl. in A.) und Erdalkalisalze dissociieren mit reinem W., die blauen Lsgg. der ersteren werden violett bis rot, die der letzteren bräunlich. Ba-Salz, aus der alkoh. oder Pyridinlsg. des Amids und konz. Barytwasser, wie das Ca-Salz tief dunkelblauer, fast schwarzer Nd., swl. in W. — Chlorhydrat, aus dem Amid und konz. HCl beim Stehen oder Erhitzen, Nadeln, dissociieren bei 120° oder mit W. oder verd. HCl zur freien Base.

Die Diazotierung des Amids gelingt schwierig (zahlreiche Verss. werden beschrieben); Kochen der Diazolsg. mit A. führte in nicht glatter Rk. zu glänzend braunen Nadeln (aus A. + Eg. und Sublimation) vom F. 258° , die Kristallessigsäure enthalten (*Essigsäurepurpurinoxanthin* von PLATH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 615). Bei 120° entweicht die Essigsäure und liefert Xanthopurpurin. Das *Diazoanhydrid*, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ (II.), entsteht aus dem Amid, rauchender HCl und Amylnitrit und bildet goldgelbglänzende, mkr. Plättchen (aus Essigester), zers. sich beim Erhitzen auf 100° , verpufft bei raschem Erhitzen, ist swl. in W. mit schwach rosenroter Färbung, swl. in A., Ä. und Bzl. mit gelber Farbe, l. mit roter Farbe in Alkali, zers. sich in dieser Lsg. unter Gasentw. Behandelt man das mit W. verrührte, feingepulverte

Diazoanhydrid mit alkal. SnCl_2 -Lsg., so entsteht *Xanthopurpurin* (III.), hellbraune bis gelbe, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 270° , ll. in Aceton und h. Eg., l. in A. und Bzl., swl. in sd. Alaunlsg., l. in Ätzalkalien und Na_2CO_3 mit blutroter, in NH_3 mit gelblichroter, in Barytwasser mit roter Farbe; mit Na-Acetat entsteht das Na-Salz. — *Diacetylverb.*, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 179 — 181° . — Von den *Methylverb.* bildet sich mittels KOH und CH_3J bei 120° eine orangerote, in verd. Alkalien unl. Substanz, die mit h. Lauge sich hochrot färbte und wl. war, beim Ansäuern gelb wurde; bei mehrfacher Methylierung entstehen gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 153° , die sich beim Kochen mit Lauge nicht mehr färbt. Mit Dimethylsulfat entsteht ein roter Nd. (Kristalle aus Eg.) vom F. 185 — 187° , der in w. KOH rot in Lsg. ging. Das Filtrat des Nd. schied beim Ansäuern einen orangeroten, dann gelb und grün werdenden Nd. aus.

Vf. hat noch folgende Verbindungen dargestellt: *Benzylidenanthragallolamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_9(\text{OH})(\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{OH})$, aus Anthragallolamid u. Benzaldehyd, braune Prismen (aus Benzaldehyd), F. 257 — 258° , l. in SS. mit roter Farbe, die unter Spaltung in Rotviolett und Blau umschlägt; auch Alkalien, h. Pyridin und kochendes Essigsäureanhydrid wirken spaltend. Die Verb. löst sich in einem k. Gemisch von Essigsäureanhydrid u. Pyridin unter B. einer *Acetylverb.* (?), grüngelbe Kristalle, F. 158° , spaltet sich beim Kochen mit A. unter Benzaldehydabscheidung. — *p-Nitrobenzylidenanthragallolamid* ist unbeständig gegen Alkali. — *Anthragalloldimethylätheramid* (*Dimethoxyaminoanthrachinon*), aus Anthragalloldimethyläther (F. 160°) und NH_3 bei 100° , braunviolette Nadeln (aus Bzl.), F. 231° , unl. in W., wl. in A. mit rotvioletter Farbe, sl. in verd. HCl mit gelber Farbe; beim Erwärmen damit bildet sich Anthragalloldimethyläther zurück; KOH löst erst gelbrot, beim Erwärmen tiefrot und bildet ebenfalls den Ä. zurück. Konz. H_2SO_4 verseift bei 150 — 200° noch nicht. — Chlorhydrat, rostrote Nadeln, spalten sich beim Erwärmen in Anthragalloldimethyläther. (Monatshefte f. Chemie 26. 571—93. 10/5. [19/1.*] Wien. Lab. f. allg. Chemie d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Walther Hausmann, Über die Entgiftung des Saponins durch Cholesterin.

Vf. hat untersucht, an welcher Gruppe des Cholesterins die von RANSOM entdeckte Entgiftung des Saponins durch Cholesterin beruht. Benutzt wurde eine größere Reihe verschiedener Derivate des Cholesterins, die größtenteils J. MAUTHNER dargestellt hat. Es zeigte sich, 1. dafs durch Besetzung des Hydroxyls im Cholesterin, beim Cholesterychlorid, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{Cl}$, beim Cholesteryläther, $(\text{C}_{27}\text{H}_{43})_2\text{O}$, die entgiftende Wrkg. gegenüber Saponin aufgehoben ist. 2. Am Cholesterindichlorid, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{OHCl}_2$, und Koprosterin (Perhydrocholesterin), $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\cdot\text{OH}$, ergab sich, dafs die Lsg. der Doppelbindung die Schutzwrg. erheblich herabsetzt, ohne sie ganz aufzuheben. Oxycholestanon, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2$, ist unwirksam, zweifelhaft ist die Rolle des Cholestanols, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Verschiedene Phytosterine, wie BURIANS Sitosterin und das Paracholesterin sind gleichfalls wirksam, Spongosterin von HENZE nur schwach, Cerin ist unwirksam. — Bisher hat man nahe Beziehungen des Cerins zum Phytosterin angenommen, auf Grund der Saponinreaktion ist eine Verwandtschaft aber wenig wahrscheinlich. Die Saponinprobe scheint für die Cholesterinnatur charakteristisch.

Zu bemerken ist noch, dafs Vf. des vielfach umkristallisierten Koprosterins bei 89 — 90° fand, während BONDZYNSKI und HUMNICKI 96° angegeben haben. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 567—80. Juni. Wien. Lab. der allg. Polyklinik u. des tierphysiolog. Inst. der Hochsch. f. Bodenkultur.) NEUBERG.

J. Herzig und J. Pollak, Über Brasilin und Hämatoxylin. Trimethylbrasilon gibt mit Phenylhydrazin und Eg. beim Kp. des Eg. das Desoxytrimethylbrasilon

von GILBODY und PERKIN (J. Chem. London 81. 1040; C. 1902. II. 748; weiße Kristalle [aus Bzl.], F. 165—168°), mit der 4fachen Menge Phenylhydrazin und der 10fachen Menge Eg. auf dem Wasserbad jedoch die Verbindung $C_{25}H_{22}O_4N_2 = C_{22}H_{18}ON_2(OCH_3)_3$ (gelbe Nadelchen aus Essigester, F. 239—242°), die nicht acetylierbar ist, sich durch Phenylhydrazin nicht zum Desoxytrimethylbrasilon reduzieren läßt u. wahrscheinlich einen Ring enthält; vielleicht existiert das Trimethylbrasilon in 2 Formen, von denen die Enolform sich reduzieren läßt, die Ketoform das Phenylhydrazinderivat bildet. Aus *Tetramethylhämatoxyton* konnte mit Phenylhydrazin und Eg. bis jetzt nur eine N-freie Verb., *Desoxytetramethylhämatoxyton*, $C_{16}H_8O(OCH_3)_4$, erhalten werden, weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 170—175°.

Bei der Nitrierung der mittels konz. H_2SO_4 erhaltenen Prodd. aus Trimethylbrasilon erhielten die Vff. eine Mononitro-, aus Tetramethylhämatoxyton eine Mono- und Dinitroverb., worüber sie später berichten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2166—68. 17/6. [30/5.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Carl Schwalbe, *Über das Dimrothsche Thiophendiquecksilberoxyacetat*. Die Angabe DIMROTHS, daß Thiophendiquecksilberoxyacetat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 759; C. 99. I. 937) zur Best. des Thiophens sich eigne, wurde von LIEBERMANN und PLEUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2461; C. 1904. II. 368) bestätigt. Mit größter Sorgfalt ausgeführte Verss. des Vfs., bei denen das Hauptgewicht auf die Best. des S gelegt wurde, ergaben jedoch stets zu niedrige Werte für S, zu hohe für Hg, so daß die Ndd. mitgerissenes Hg-Salz zu enthalten scheinen. Die Thiophenquecksilberndd. sind übrigens nicht zu konstantem Gewicht zu trocknen, und Vf. hält die n. Existenz eines Thiophendiquecksilberoxyacetats für zweifelhaft; die Ndd. sind vielmehr lockere additionelle Verb. — Vf. gibt noch Winke für die Elementaranalyse des Thiophens und empfiehlt zu dessen Best. seine kolorimetrische Ausgestaltung der Isatinschwefelsäureprobe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2208—10. 17/6. [5/6.] Darmstadt.) BLOCH.

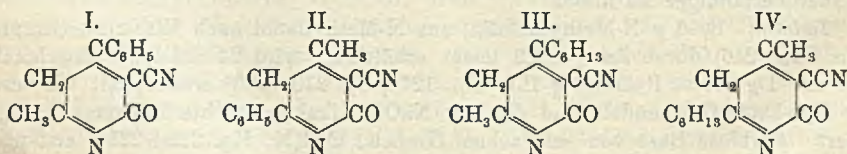
G. Plancher und C. Ravenna, *Über das Indolin*. *Indolin (Dihydroindol)* ist bisher noch nicht dargestellt worden, Vff. erhielten dasselbe aus dem N-Methylindolin durch HJ und P im Einschmelzrohr. Wie nach den Unterss. von CIAMICIAN, BAMBERGER und A. VON BAEYER über die Hydrierung aromatischer Kerne zu erwarten war, ähnelt es in seinem Verhalten und auch Geruch dem Äthylanilin, ist aber beständiger als dieses.

Indolin. B. 1 g N-Methylindolin, aus N-Methylindol nach WENZING (LIEBIGS Ann. 239. 246) durch $Zn + HCl$ leicht erhältlich, wird 24 Stdn. im Einschmelzrohr mit 1 g rotem P und 8 g HJ, Kp. 127°, bei 210—230° erhitzt, mit W. verd., mit H_2O -Dampf behandelt und der mit NaOH alkal. gemachte Rückstand ausgeäthert. Farblose Base von schwachem Geruch, C_8H_9N , Kp. 220—221°, erst nach einiger Zeit sich bräunend. *Pikrat*, $C_{14}H_{13}O_7N_4$. B. Aus der Base durch gesättigte alkoh. Pikrinsäurelsg. Aus absolutem A. feine Kristalle, F. 174°, wl. in k. absol. A. Das zum Vergleich dargestellte, äußerlich ähnliche *Pikrat des N-Methylindolenins*, $C_{15}H_{14}O_7N_4$, schm. bei 165° (WENZING, l. c. 155°). Chlorhydrat des Indolins, aus A. farblose Kristalle. Die wss., salzsaure Lsg. gibt mit $PtCl_4$ ein Pt-Salz, $(C_8H_9N)_2H_2PtCl_6$, gelber, sich bald rosa färbender Nd., gegen 180° sich zers. *Saures Oxalat*, $C_{10}H_{11}O_4N$. B. Auf Zusatz der Base zu einer gesättigten äth. Lsg. von Oxalsäure. Aus A. farblose Kristalle, F. 128°. *N-Benzoylindolin*, $C_{15}H_{15}O_2N$. B. Beim starken Schütteln der in 10%ig. NaOH emulgierten Base mit Benzoylchlorid. Aus Essigester farblose, prismatische Kristalle, F. 118—119°. — *Nitrosoindolin*, $C_8H_9ON_2$. B. Aus einer konz. Lsg. der Base in 10%ig. H_2SO_4 mit KNO_3 in wss., konz. Lsg. Aus PAc. gelbliche Schuppen, F. 83—84°. Dieses Nitrosamin

gibt die LIEBERMANNsche Rk. und reagiert auch mit schwefelsaurer Diphenylaminlösung. Bei 3—4stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Nitrosoindol in konz. alkoh. Lsg. am Rückfluskkühler wird *Indolin* zurückgebildet, identifiziert durch sein Pikrat. — Durch die beschriebenen Derivate wird die Konstitution und sekundäre Natur des Indolins bestätigt. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 632—37. 3/6*. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

A. Robyn, Über einige neue stickstoffhaltige Dinaphthopyrankörper. Durch Einw. von Dinaphthopyrylbromid auf Anilin-, o-, m- und p-Toluidin und α -Naphthylamin erhält man unter Austritt von HBr die nachstehenden Verbb. — *Dinaphthopyrylanilin*, $C_{10}H_8N \cdot CH \langle (C_{10}H_8)_2 \rangle O$, weiße Kristalle, F. 250—253° unter Zers., l. in Bzl. und Toluol, unl. in A. — *Dinaphthopyryl-o-toluidin*, $C_7H_8N \cdot CH \langle (C_{10}H_8)_2 \rangle O$, weiße Kristalle, F. 270—271°, l. in Bzl. und Toluol. — *Bisdinaphthopyryl-m-toluidin*, $C_7H_7N [CH \langle (C_{10}H_8)_2 \rangle O]_2$, F. 275°, weniger leicht l. in Bzl. als die vorhergehenden Verbb. — *Dinaphthopyryl-p-toluidin*, F. 232—233°, l. in Bzl. und Toluol. — *Dinaphthopyryl- α -naphthylamin*, $C_{10}H_8N \cdot CH \langle (C_{10}H_8)_2 \rangle O$, leicht gefärbte Kristalle, F. 255—260°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1644. [19/6.*]) DÜSTERBEHN.

Giovanni Issoglio, Isomere Oxypyridine aus β -Diketonen. β -Diketone kondensieren sich bekanntlich bei Ggw. von NH_3 mit Cyanessigester zu Cyanpyridonen (vgl. GUARESCHI, Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 34; C. 99. II. 118. 439). Bei β -Diketonen mit verschiedenen Radikalen entstehen hierbei zwei isomere Verbb., wie zu erwarten war. So liefert *Benzoylacetone*, $C_6H_5COCH_2COCH_3$, F. 60—61° (10 g) mit 6,85 g Äthylcyanessigester und 16 ccm 20%ig. Ammoniak neben *Benzoylacetoneamin* (*Benzoylacetonimid*), $C_{10}H_{11}ON$, F. 143—144° (vgl. MUTHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2180), ein Gemisch der Isomeren β -Cyan- γ -phenyl- α' -methyl- und β -Cyan- γ -methyl- α' -phenyl- α -oxypyridine (Ausbeute 10,2 g). Dasselbe löst sich durch wiederholte Behandlung mit sd. W. oder besser mit sd. 90—95%ig. A. trennen in a) *Dihydro- β -cyan- γ -phenyl- α' -methyl- α -oxypyridin* (Formel I.) (25% des Rk.-Prod.). Aus konz. sd. A. leichte weiße Nadeln, F. 263—264°, fast unl. in W., A. u. Ä. in der Kälte, wl. selbst in w. Aceton; 1 g löst sich in 1440 Tln. sd. W. und in 44,3 g sd. 90%ig. A. und b) *Dihydro- β -cyan- γ -methyl- α' -phenyl- α -oxypyridin* (Formel II.) (Ausbeute 75%). Aus sehr konz. A. glänzende, weiße, etwas bläulich



fluoreszierende Blättchen, F. 310°, fast unl. in W., A., Ä., Aceton und Bzl. in der Kälte; 1 g desselben löst sich in 3246 ccm sd. W. und in 285 Tln. sd. 90%ig. A. Bei der Dest. mit Zinkpulver im H-Strom entsteht γ -Methyl- α' -phenylpyridin. Die beiden Isomeren sind l. in verd. Alkalien und reduzierenden $KMnO_4$ unter HCN-Entwicklung. — Schwieriger als bei den Cyanphenylmethyloxyopyridinen gelingt die Trennung der bei der Rk. von *Acetylmethylhexylketone*, $CH_3COCH_2COC_6H_{13}$ (9,9 ccm), Äthylcyanessigester (6 ccm) und 13 ccm 20%ig. NH_3 entstehenden Isomeren (Ausbeute 10,4 g). Nach mehrstündigem Rühren mit der RABESchen Turbine wird das getrocknete feingepulverte Reaktionsprod. mit der 20-fachen Menge 60%ig. A. eine Stunde bei 50° gehalten u. auch bei dieser Temperatur filtriert. Von der Reinheit der Isomeren überzeugt man sich am besten durch Prüfung u. Mk. a) α' -Methyl- γ -

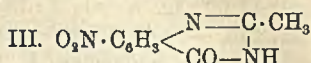
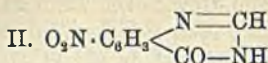
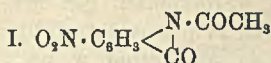
hexyl-β-cyan-α-oxypyridin (Formel III.) (Ausbeute 80%), breite, weiße Blättchen, F. 108°, unl. in sd. W., in dem es schm., sl. in A., l. in Ä., Bzl., Aceton; bei 50° Löslichkeit in 60%ig. A. wie 1 : 18. Mol.-Gew., nach BECKMANN, kryoskopisch gef. 231, ber. 218. — b) *α'-Hexyl-γ-methyl-β-cyan-α-oxypyridin* (Formel IV.) (Ausbeute 20%), feine, weiße Nadelchen, F. 193—194°, wl. in sd. W., l. in A., Ä., Aceton, w. Bzl.; bei 50° Löslichkeit in 60%ig. A. 1 : 144; elektrisiert sich leicht beim Reiben im Mörser. Beide Isomere lösen sich ebenfalls in Alkalien, werden durch schwache SS. wieder gefällt und reduzierten KMnO_4 . — Schliesslich weist Vf. noch darauf hin, dass nach den mitgeteilten Unterss. von den Isomeren der F. um so höher u. die Löslichkeit um so gröfser ist, je näher das Radikal mit dem gröfseren Molekulargewicht dem N steht. Weiter reagieren anscheinend auch mit Cyanessigester, wie mit Disulfit, Phenylhydrazin etc. die Gruppen leichter, die mehr Ketoncharakter tragen, wie z. B. im Benzoylacetone die CH_3CO -Gruppe im Vergleich zu der Benzoylgruppe, woraus sich auch das Überwiegen der einen isomeren Verb. über die andere erklärt. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 40. 16 SS. 19/3.* Turin. Chem. pharmaceut. u. toxikol. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) ROTY-Breslau.

Charles Mouren und Amand Valeur, *Über das Spartein. Stereoisomerie der beiden Jodmethylate*. (Forts. von S. 262.) Die Jodhydrate der beiden isomeren Sparteinjodmethylate zers. sich in der Hitze quantitativ in Jodmethyl und ein und dasselbe Sparteinjodhydrat. Die Einw. von Jodmethyl auf Sparteinjodhydrat führt zur B. der Jodhydrate von zwei Sparteinjodmethylaten. In den beiden isomeren Jodmethylaten wird das Jodmethyl von dem gleichen N-Atom fixiert. Die Isomerie der beiden Sparteinjodmethylate kann also nur eine Stereoisomerie sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1645—47. [19/6.*].) DÜSTERBEHN.

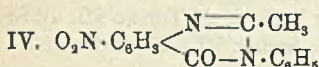
Marston Taylor Bogert und Victor John Chambers, *Die Synthese von 5-Nitro-4-ketodihydrochinazolinen aus 6-Nitro-2-aminobenzoessäure, 6-Nitro-2-acetylaminobenzoessäure und aus den entsprechenden Nitroacetylanthranilen*. Vff. beschreiben die Darst. verschiedener neuer Chinazolinderivate aus 6-Nitro-2-amino- und 6-Nitro-2-acetylaminobenzoessäure und den entsprechenden Anthranilen.

6-Nitro-2-aminobenzoessäure (vergl. KAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3857; C. 1903. I. 153). B. 3-Nitrophthalsäure wurde durch Erhitzen des NH_4 -Salzes in das Imid, dieses durch KOH in die Amidsäure, und diese wiederum, durch Einw. von Brom u. KOH, in 6-Nitro-2-aminobenzoessäure umgewandelt. Bei Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf die Nitroanthranilsäure entsteht *6-Nitroacetylanthranil* (I.). Farblose Prismen oder Platten (aus Essigsäureanhydrid oder Essigester), F. 155—156° (korr.), l. in k. Aceton, sd. Chlf.; wl. in h. CCl_4 , Ä., PAe., Bzl. Ist in trockner Luft beständig, in feuchter Luft wird es langsam hydrolysiert. Reagiert leicht mit primären Aminen unter B. substituierter Anthranilamine, die sich leicht zu Chinazolinen kondensieren. Beim Kochen mit W. geht das Nitroacetylanthranil schnell in *6-Nitro-2-acetaminobenzoessäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{NHCOCH}_3)^2$. (NO_2)⁹, über. Gut ausgebildete, prismatische Kristalle (aus W.), F. 212—214° (unter Zers.), ll. in k. Aceton, h. A., h. Essigester; wl. in h. Chlf., Bzl.; unl. in Ä., PAe. Wird bei langem Kochen mit W. langsam hydrolysiert. — *5-Nitro-4-ketodihydrochinazolin* (II.). B. Gepulvertes, nitroanthranilsaures NH_4 wird mit wenig mehr, als einem Mol. Formamid im Paraffinbade auf 150—160° erhitzt. Feine Nadeln (aus W.), die langsam bei Zimmertemperatur, schneller in der Wärme in kleine Prismen übergehen, F. 255—256° (korr.), zl. in sd. W., A., Aceton; unl. in Ä., Chlf., PAe., Bzl.; ll. in kaust. Alkalien. Chlorid, weisses, mikrokristallinisches Pulver (aus konz. HCl), F. 240—246° unter Zers. Wird beim Kochen mit W. wieder in das freie Chinazolin verwandelt. Pt-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, gelblichrote Kri-

stalle. Nitrat, prismatische Nadeln, F. ca. 218° unter Zers. — *5-Nitro-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin* (III.). Von den vier möglichen Bz-Nitro-2-methyl-4-ketodi-



hydrochinazolinen sind zwei, die 6- und die 8-Nitroverb., bekannt. Die 5-Nitroverb. erhielten Vf. nach folgenden Methoden: 1. 6-Nitro-2-aminobenzoesäure, Essigsäureanhydrid und Acetonitril wurden im Rohr 6 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. 2. Durch Erhitzen von 6-Nitro-2-acetaminobenzoesäurem NH₄. 3. Durch Schütteln von 6-Nitroacetylanthranil mit wenig überschüssigem, verd. NH₃. Feine, farblose Nadeln (aus A.), F. 277—279° (korr.), wl. in h. W., l. in A. und Aceton; unl. in Chlf., Ä., PAe., l. in verd. Alkalien. Beim Kochen mit konz. KOH wird kein NH₃ entwickelt. Chlorid, weißes, amorphes, in konz. HCl unl. Pulver, F. 276



bis 279° unter Zers. Nitrat, warzige MM. nadel-förmiger Kristalle, die bei 205° zu schmelzen beginnen, aber bei 260° erst vollkommen geschmolzen sind. — *5-Nitro-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydro-*

chinazolin (IV.). B. durch Kochen von Nitroacetylanthranil mit überschüssigem Anilin. Kompakte Würfel (aus absol. A.), F. 233—234° (korr.), ll. in warmem Aceton oder sd. Nitrobzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 649—58. Juni. [März.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Chevillard, *Über Kaurigummi*. Kaurigummi findet sich in großen Mengen als fossiles Harz im Bezirk von Auckland auf Neuseeland. Das von Bäumen gernerete Harz ist weniger wertvoll. Die Ausbeute des umfangreichen Geländes wird jetzt planmäßig von slavischen Einwanderern (Dalmatiern, Kroaten) durchgeführt. Die Ausfuhr ist auf 11000 t gestiegen. Das fossile Neuseelandharz wird für Ölfirnisbereitung ganz besonders geschätzt, es wird hierin von Zanzibarharz übertroffen, von Manilaharz jedoch nicht erreicht. Dammarharz ist für Ölfirnisse nicht brauchbar, sondern nur bei Verwendung von A. (Les Corps Gras industriels 31. 340. 1/6. 356—57. 15/6. London.)

WOY.

Frederick Belding Power u. Marmaduke Barrowcliff, *Die Bestandteile der Samen von Hydnocarpus Wightiana und Hydnocarpus anthelmintica*. Die fetten Öle der genannten Pflanzen werden zu medizinischen Zwecken benutzt. Die Samen von H. Wightiana liefern beim Pressen 32,4%, durch Ä.-Extraktion 41,2% Öl. Das ausgepresste Öl zeigte folgende Eigenschaften. F. 22—23°, D₂₀²⁵ 0,958. [α]_D = +57,7° in Chlf. SZ. 3,8, VZ. 207, JZ. 101,3.

Die Samen von H. anthelmintica geben beim Pressen 16,3%, durch Extraktion mit Ä. 17,6% Öl. Das ausgepresste Öl hat folgende Eigenschaften. F. 24—25°, D₂₀²⁵ 0,953. [α]_D = +52,5 in Chlf. SZ. 7,5, VZ. 212, JZ. 86,4.

Die Öle ähneln dem „Chaulmoograöl“ (aus Taraktoganos Kurzii). Sie bestehen, wie dieses, hauptsächlich aus Glycerinestern der *Chaulmoogra-säure*, C₁₉H₃₂O₂ (POWER, GORNALT, J. Chem. Soc. London 85. 838; C. 1904. II. 603. 604) einer S. C₁₆H₂₈O₂, die als *Hydnocarpassäure* bezeichnet wird. Blättchen aus A.; F. 60°. [α]_D = +68° (1,3063 g in 25 ccm Chlf.). Es ist eine ungesättigte S. mit einer Doppelbindung und enthält daher einen Kohlenstoffring. *Methylester*, C₁₅H₂₇·COOCH₃. Farbloses Öl. Kp₁₉, 200—203°; F. 8°. [α]_D = +62,4° (0,9818 g in 25 ccm Chlf.). *Äthylester*, C₁₅H₂₇·COOC₂H₅. Kp₁₉, 211°. [α]_D = +51,6° (0,5087 g in 25 ccm Chlf.).

Amid, $C_{15}H_{27} \cdot CONH_2$. Nadeln aus A.; F. 112—113°. $[\alpha]_D^{20} = +70,2$ (0,6947 g in 25 ccm Chlf.). Außerdem scheinen in den Ölen noch kleine Mengen von SS. der Linol-, bezw. Olein- oder Palmitinsäurereihe zu enthalten. (Proceedings Chem. Soc. 21. 175—76. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 884—96. Juni. London. The Wellcome Research Lab.)

POSNER.

Frederick Belding Power u. Marmaduke Barrowcliff, *Die Bestandteile der Samen von Gynocardia odorata*. Das im Handel abwechselnd als „Chaulmoograöl“ oder „Gynocardiaöl“ verkaufte Öl stammt nicht von *Gynocardia odorata*, sondern von *Taraktognanos Kurzii*, dessen Samen wohl irrtümlich zur *Gynocardia*art gerechnet wurden. Das wirklich aus *G. odorata* gewonnene Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur fl., ist optisch-inaktiv und enthält weder *Chaulmoogra*säure, noch deren Homologe. Es hat folgenden Charakter: D^{25} . 0,925, SZ. 4,9, VZ. 197, JZ. 152,8. Es besteht aus Glycerylestern von Linolsäure oder Isomeren, Palmitinsäure, Linolen- und Isolinolensäuren, sowie wenig Oleinsäure. Außerdem enthält es das Glucosid *Gynocardin*, $C_{18}H_{31}O_9N, 1\frac{1}{2}H_2O$. (Proceedings Chem. Soc. 21. 176—77. 9/6.; J. Chem. Soc. London 87. 896—900. Juni. London. The Wellcome Chem. Research Laboratorium.)

POSNER.

Emanuel Gross, *Ein sprechendes Beispiel für die Stärkevererbung bei der Kartoffel*. Ausgehend von 10 möglichst gleichen Knollen der gleichen Kartoffelsorte, hat Vf. 3 der hiervon gewonnenen Mutterstöcke, die einen höheren, einen mittleren und einen niedrigen Stärkegehalt zeigten, zur Nachzucht (je 5 Knollen gleicher Größe und Ausbildung) verwendet. Hierbei zeigte sich, daß auch der Stärkegehalt der Nachkommenschaft in 2 aufeinanderfolgenden Jahren mit dem Stärkegehalt der Mutterstöcke korrespondierte. Die sorgfältige Auswahl stärkereicher Mutterstöcke ist daher nicht als überflüssig anzusehen. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß auch die Produktionsfähigkeit der Mutterstauden mit der der Nachkommenschaft Hand in Hand ging, ohne daß jedoch gesagt werden kann, daß die größere Produktivität an ein geringeres Stärkeprozent gebunden sein muß. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 553—59. 20/5. Tetschen-Liebwerd. Versuchsfeld. d. landw. Akad.)

MACH.

Christian Bohr, *Absorptionskoeffizienten des Blutes und des Blutplasmas für Gase*. Für eine Reihe biologisch wichtiger Fragen, die mit der Theorie der chemischen Bindung der CO_2 und des O teils im Gesamtblut, teils im Plasma, und in den Blutkörperchen in Beziehung stehen, ist es notwendig, den BUNSENSchen Absorptionskoeffizienten für diese Medien genau zu kennen, um so die Menge des Gases, welche dem Drucke einfach proportional gelöst ist, berechnen zu können. Da ein Teil des Gases dissociabel, chemische Verb. mit Blutbestandteilen bildet, ist eine genaue Bestimmung der Gasabsorption sehr erschwert. ZUNTZ hat, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, den Vorschlag gemacht, den Absorptionskoeffizienten irgend einer Gasart, die mit keinem Blutbestandteil irgend eine chemische Verb. eingeht, zu bestimmen, und hieraus den Koeffizienten für O zu berechnen, indem man davon ausgeht, daß die Proportion zwischen dem Absorptionskoeffizienten des Blutes u. dem des W. für alle Gase konstant ist. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, wenn die genannte Proportion für ein Gas bekannt ist, den Absorptionskoeffizienten für ein anderes Gas zu berechnen, sobald man nur die Absorption des letzteren Gases in W. kennt. Ob diese Voraussetzung korrekt ist, ist nie untersucht worden. Vf. hat direkte Verss. angestellt. Für Serum wählte er als indifferentes Gas O, für das Gesamtblut H. Bei allen Verss. wurde die betreffende Fl. unter fortgesetztem Schütteln bei konstanter Temperatur mit dem betreffenden

Gase gesättigt, worauf eine Probe in eine HAGENSCHE Pumpe ausgepumpt wurde. Es wurden folgende Resultate erhalten: 1. *Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs für Serum und Wasser:*

Temperatur	%iges Verhältnis d. Koeffizienten		
	Wasser	Serum	des Serums zu dem des W.
19°	0,0316	0,0306	97
39°	0,0233	0,0228	98.

Der Unterschied von 1% des Wertes (97 und 98) fällt innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Lsg. von NaCl setzt den Absorptionskoeffizienten stark herab, während Albumosen, Rohrzucker, Dextrin einen geringeren Einfluß haben. — *Absorptionskoeffizient von H in Wasser und Ochsenblut:*

Temperatur	Wasser	Blut	% d. Koeffizienten d. W.
14°	0,0192	0,0179	93
14°	0,0192	0,0175	91
14°	0,0192	0,0177	92.

Aus Kontrollvers. über die Anwendbarkeit der indirekten Berechnung des Koeffizienten geht hervor, daß man die Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Gase für das Serum auf 97,5%, für das Blut auf 92% der bei derselben Temperatur für W. gefundenen Werte ansetzen kann. Für die Blutkörperchen können die Koeffizienten für die Absorption von Gasen auf 81% der Koeffizienten des W. angesetzt werden. Berechnet man auf Grund dieser Befunde die Absorption für die einzelnen Blutbestandteile, dann kommt man zu folgenden Zahlen:

	Sauerstoff		Stickstoff		Kohlensäure	
	15°	38°	15°	38°	15°	38°
Wasser	0,0342	0,0257	0,0179	0,0122	1,019	0,555
Plasma	0,033	0,023	0,017	0,012	0,994	0,541
Blut	0,031	0,022	0,016	0,011	0,937	0,511
Blutkörperchen . .	0,028	0,019	0,014	0,0098	0,825	0,450

(Skand. Arch. Phys. 17. 104—12. 5/4. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Univ.)
ABDERHALDEN.

Olinto Pascucci, *Die Zusammensetzung des Blutscheidenstromas und die Hämolyse. Erste Mitteilung. Die Zusammensetzung des Stromas.* Bequemer als nach älteren Angaben von WOOLRIDGE ist folgender Vers. zur Darst. des Stromas. Der Blutkörperchenbrei aus defibriniertem Blut wird mit dem 15—20fachen Volumen $\frac{1}{10}$ -gesättigter Ammoniumsulfatlsg. versetzt und gut umgerührt. Der Bodensatz wird auf flachen Porzellantellern möglichst rasch getrocknet und dann in viel k. W. verteilt und schließl. mit destilliertem W. möglichst farblos gewaschen. Das Präparat ist nach dem Trocknen, je nach dem Hämatingehalt, graubrau bis aschgrau. Die Zus. ist fast genau gleich der nach WOOLRIDGES Verf. gewonnenen, nämlich = 0,84% Asche gegen 0,87%, 12,5% N gegen 12,3% und 27,4% in Ä., A. u. Chlf. l. Substanz gegen 30,7%. Besonders bemerkenswert ist der hohe Gehalt an in Ä., A. u. Chlf. l. Stoffen, die hauptsächlich aus Lecithin u. Cholesterin bestehen. So reichlich finden sich diese Stoffe nur noch in der Markscheide der Nerven; Vf. sieht in dem Stroma eher eine Membran, die den Blutfarbstoff einschließt, als ein hämoglobindurchtränktes, protoplasmatisches Gerüstwerk. Erstere entspricht sehr annähernd OVERTONS lipoider Protoplasmasschicht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 543—51. Juni. Straßburg i. E. Physiolog.-chem. Inst.)
NEUBERG.

O. Pascucci, *Die Zusammensetzung des Blutscheibenstromas und die Hämolyse*. Zweite Mitteilung. *Die Wirkung von Blutgiften auf Membranen von Lecithin und Cholesterin*. Von einer Reihe hämolytisch wirkenden Substanzen, wie Saponin, Tetanolytin, Kobragift etc. ist bekannt, daß sie in Beziehung zu den Lipoiden Cholesterin und Lecithin stehen, d. h. durch diese in ihrer hämolytischen Fähigkeit gefördert oder gehemmt werden. In der vorausgehenden Mitteilung ist die Auffassung des Blutkörperchenstromas als einen zu beträchtlichen Teil aus Lecithin und Cholesterin gel. Membran begründet, und es ist denkbar, daß die Hämolyse durch Anätzung oder Auflösung der Blutscheibenmembranen zustande kommt. Vf. hat diese Frage an künstlichen Cholesterinlecithinmembranen geprüft, die durch Verschließen dünner Glasröhrchen durch mit Cholesterin oder Lecithin, resp. mit einem Gemisch imprägniertem Seidenstoff bereitet waren. Als Farbstoff diene Hämoglobin oder Cochenille. Verss. mit Saponin, Solanin, Kobragift u. Tetanotoxin, bezüglich deren Details aufs Original verwiesen werden muß, ergaben, daß diese ganz verschiedenen Substanzen die Cholesterinlecithinmembranen durchlässig machen. Das gleichsinnige Resultat wurde erzielt, wenn z. B. Lecithinmembranen mit der Giftlg. und in ihr gelöst befindlichem Cholesterin oder Cerebrin in Berührung gebracht wurden. Organische Solvenzien, sowie Alkalien und Alkalicarbonate lösen gleichfalls die Membranen, dieser Vorgang entspricht dem Lackfarbenwerden des Blutes. Es ist noch festzustellen, ob die zahlreichen Beobachtungen über Hämolyse mit dieser einfachen Deutung der unspezifischen Membrankorrodierung in Einklang zu bringen sind, u. ob dieses Phänomen die Antihämolysinbildung zu erklären vermag. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 552—66. Juni. Straßburg i/E. Physiol.-chem. Inst.)

NEUBERG.

M. Piettre und A. Vila, *Das Oxyhämoglobin des Meerschweinchens. Wirkung der Fluoride*. Das Oxyhämoglobin des Meerschweinchens kristallisiert sehr leicht, ist swl. in W., und läßt sich deshalb leicht von den letzten Spuren von Serum reinigen. Im Spektrum des Oxyhämoglobins findet sich ein Band λ 634. Bei Zusatz einer Spur von Fluorverbb. wandert dieses Band nach $\lambda = 612$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1707—8. [26/6.*].)

ABDERHALDEN.

Ernst Magnus-Alsleben, *Über die Giftigkeit des normalen Darminhaltes*. Zur Frage nach der Toxizität des normalen Darminhaltes hat Vf. folgenden Beitrag geliefert. Im Inhalt des oberen Dünndarmes wie in der Schleimhaut selbst findet man nach Ernährung mit Fleisch, Stärke u. Fett, dagegen nicht nach Milch- u. Kaseinverabfolgung eine giftige Substanz. In den Extrakten der Schleimhaut befindet sich eine schwach blutdruckherabsetzende, thermostabile Verb.; im Darminhalt ist bei jeglicher Art der Ernährung eine stark blutdruckerniedrigende, thermolabile Substanz, während im oberen Dünndarminhalt sowie den Extrakten der oberen Dünndarmschleimhaut ein thermolabiles, lähmendes Nervengift vorhanden ist. Bisweilen tritt während der Lähmungsperiode rasche Erholung ein infolge einer schnell vorübergehenden Immunität. Die Substanz wird durch Kochen in saurer Lsg. vernichtet. Ebenso verhält sich die blutdruckherabsetzende Verb., die im Gegensatz zu dem Nervengift in der Leber nicht entgiftet wird. Unentschieden ist, ob Hetero- und Isotoxizität vorliegt, d. h. ob Inhalt des Hundedarms auch für Hunde oder nur für Kaninchen giftig ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 503—23. Juni. Straßburg i/E. Physiol.-chem. Inst.)

NEUBERG.

Osw. Schwarz, *Zur Kenntnis der Antipepsine*. Im Anschluß an die Verss. von POLLACK (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 95; C. 1905. I. 107), daß durch Erhitzen von Trypsin ein kochbeständiges Antiferment nachweisbar wird, hat Vf. genau das gleiche für Pepsin gezeigt. Der Hemmungskörper für Pepsin ist

kochbeständig bei schwach saurer Rk., er haftet weder an dem Nd., der in einer erhitzten Pepsinlsg. sich bildet, noch an Fällungen, die künstlich in der Fl. erzeugt werden. Im Gegensatz zu Pepsin wird das Antiferment von Eiweiß nicht absorbiert, durch A. ist es fällbar; es hindert die peptische Verdauung von Serumweiß nur wenig, stark die von Ovalbumin, Fibrin und Fleisch. Es besteht Proportionalität zwischen der Menge des zugesetzten erhitzten u. zum Antikörper gewordenen Pepsins u. der Größe der Hemmungswirkung. Der Antikörper gibt keine Biuretrk., ist demnach wohl kein Proteinstoff, bis auf die Fällbarkeit durch A. ist er identisch mit den Antipepsinen von DANILEWSKY, HENSEL u. WEINLAND. Bemerkenswert ist, daß aus fast allen Organen durch analoge Behandlung Hemmungskörper erhalten werden können.

Das durch Erhitzen von Pepsin gelöste Antipepsin ist vorgebildet, wird durch die Erwärmung nur manifest, da die Überkompensation durch Pepsin mit dessen Vernichtung fortfällt; letztere kann übrigens auch durch Alkalien, wie stärkere Lsgg., in der Kälte bewirkt werden. Pepsin und seine Hemmungskörper sättigen einander ähnlich ab, wie es P. EHRLICH für Toxin u. Antitoxin gezeigt hat, jedoch ist die Verb. beider Körper nur eine lockere und leicht dissociierbare, indem nach einiger Zeit sich doch peptische Wrkg. einstellt. Vf. neigt mehr zu der Vorstellung, im Antikörper einen „negativen Katalysator“ zu erblicken. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 524—42. Juni. Straßburg i/E. Physiol.-chem. Inst.) NEUBERG.

Olof Hammarsten, *Zur Chemie des Fischeies*. Vf. untersuchte Barscheier, u. zwar reife und unreife. Die Eier waren von Blut und Zwischenflüssigkeit sorgfältig befreit. Bei der Extraktion der Eier mit verd. NaCl-Lsg. (5—10%) ging reichlich Eiweiß in Lsg., das aber weder durch Verdünnung mit W., noch durch Dialyse als Nd. erhalten werden konnte. Auch mit W. konnte Eiweiß extrahiert werden. Die Eier quollen dabei stark auf. Das Eiweiß des Barscheies besteht zum allergrößten Teil aus einem vitellinähnlichen *Nukleoalbumin*. Zu dessen Reindarstellung werden die Eier in der 20-fachen Menge W. zerrührt. Die Fl. kann ziemlich leicht filtriert werden. Man kann die Filtration auch umgehen u. direkt so viel HCl zusetzen, bis ein Gehalt von 0,05—0,1 erreicht ist. Es tritt eine rötliche Farbe auf, und das Mucin fällt aus. Das Nukleoalbumin ist gelöst und kann nach Entfernung des gefällten Mucins leicht durch Zusatz von Na(OH) bis zur nur noch schwach sauren Rk. reichlich und vollständig ausgefällt werden. Durch Umlösen und Fällen kann die Substanz gereinigt werden. Daß sie kein Nukleoprotein ist, beweist, daß die Substanz keine Purinsubstanzen enthält. Die neutrale Lsg. gerann nicht beim Sieden. Von sehr kleinen Säuremengen wurde sie gefällt, und der Nd. war nicht oder nur sehr wenig in Neutralsalz löslich. Auch im übrigen zeigte die Substanz das typische Verhalten eines Nukleoalbumins. Sie gab alle Eiweißrkk. Die Nukleoalbuminnatur geht aus dem Phosphorgehalt der mit A. + Ä. erschöpften Substanz hervor und dessen Verhalten gegen Pepsin. Eine abspaltbare Kohlehydratgruppe wurde nicht gefunden. — Das *Mucin* der Barscheier. Zu dessen Gewinnung werden Eier mit der 10—20-fachen Menge W. behandelt und das Extrakt mit HCl bis zu 3% versetzt, dabei fällt das Mucin aus. Zur Reinigung kann das Mucin mit Hilfe von Alkali in eine filtrierbare Form gebracht u. wieder mit HCl gefällt werden. Das Prod. zeigt die Eigenschaften eines Mucins. Die Hülle der reifen Eier besteht hauptsächlich aus *Mucinogen* und enthält nur wenig Mucin, in den unreifen Eiern dagegen findet sich hauptsächlich Mucin u. Mucinogen nur in geringen Mengen. (Skand. Arch. Phys. 17. 113—32. 5/4.) ABDERHALDEN.

Czadek, *Ernährungsversuche mit zwei neuen Eiweißpräparaten „Euprotan α und β “*. Euprotan α hat die Zus. N = 14,54; Ätherextrakt 0,70, Asche 1,82,

Phosphorsäure 0,54, Acidität als HCl ber. 1,10; es wird aus Blutkörperchenbrei durch Behandlung mit H_2SO_4 von 0,01%, Neutralisation mit NH_3 und Bleichung mit H_2O_2 gewonnen. Das Euprotan β ist ein fast genau so zusammengesetztes Präparat, das durch Aussalzen der Bluteiweißkörper dargestellt wird. Beide Präparate wurden vom Menschen gut ausgenutzt; mit steigenden Gaben ist eine geringe Depression der Fettausnutzung unverkennbar, der nicht verdaute N ist etwas erhöht. Die Präparate sollen eine eiweißarme Kost verbessern. (Pharm. Post 38. 387—88. 2/7. Wien. Landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutz-Station.) NEUBERG.

O. Loewi (mitbearbeitet von W. M. Fletcher u. V. E. Henderson), *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktion. III. Mitteilung. Über den Mechanismus der Kaffeindiurese.* Unter dem Einfluss von Kaffein kontrahieren die Darmgefäße sich nicht, und es tritt auch beim nicht narkotisierten Tier Diurese ein; deshalb kann die übrigens unbedeutende Blutdrucksteigerung nicht Folge einer Reizung des Vasokonstriktorencentrums sein, wie bisher angenommen wurde. Vielmehr ist sie wohl die Folge einer direkten Herzwirkg., daher muß sie in Fällen von Herzinsuffizienz die diuretische Wirkg. unterstützen. Die Gefäße der völlig entnervten Niere sind nicht maximal ausgedehnt, vielmehr werden sie durch Kaffein noch um ein beträchtliches erweitert; auf die Gefäße anderer Organe ist Kaffein auch nach deren Entnervung ohne Wirkg. Diese Erweiterung der Nierengefäße ist bedingt durch einen direkten Einfluss des Kaffeins auf die Gefäßwand und tritt auch nach Degeneration der Nierenerven noch ein. Mitunter dehnt sich die Niere unter dem Einfluss von Kaffein nicht aus; aber auch in diesen Fällen wird sie stärker durchblutet. Diese Steigerung der Durchblutung ist die Ursache der Kaffeindiurese; sie kann eintreten, ohne daß Diurese ihr folgen muß; niemals aber wird Diurese beobachtet, ohne daß gleichzeitig die Durchblutung gesteigert wäre. Es ergeben sich keine sicheren Anhaltspunkte dafür, daß außer der genannten das Kaffein noch eine andere Wirkg. auf die Niere ausübt. Es läßt sich analog der klinischen auch eine experimentelle Gewöhnung an Kaffein erzielen; sie beruht darauf, daß die Nierengefäße allmählich ihre Anspruchsfähigkeit auf den Reiz des Kaffeins einbüßen; dem des Harnstoffs sind sie dann noch zugänglich. Die gesteigerte Wirksamkeit des Kaffeins beim Nephritiker gegenüber dem Gesunden spricht nach dem angeführten Wirkungsmechanismus des Kaffeins zu Gunsten der TRAUBE-COHNHEIMSchen Nephritistheorie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 15—32. 19/6. Marburg. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

O. Loewi (mitbearbeitet von N. H. Alcock), *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktion. IV. Mitteilung. Über den Mechanismus der Salzdiurese.* Nach Salzinjektion ist lediglich die Blutverwässerung die Ursache der Nierengefäßweiterung, somit die Ursache der Diurese. Bei den Diuresen nach Injektion schwer resorbierbarer Salze der zwei- und mehrbasischen SS. ist auch noch verhinderte Rückresorption mitbeteiligt. Die Konzentration der Salzlsg. ist nur insofern von Bedeutung, als sie mehr oder weniger W. in das Blut treibt. Als letzte Aufgabe bliebe noch die Feststellung der Art und Weise, wie die Hydrämie zur Gefäßweiterung führt. Sicher greift das wss. Blut an einer anderen Stelle an als das Kaffein, denn koffeiner müdete Gefäße werden durch Salz wieder ausgedehnt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 33—48. 19/6. Marburg. Pharmak. Inst.) ABDERH.

V. E. Henderson und O. Loewi, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie der Nierenfunktion. V. Mitteilung. Über den Mechanismus der Harnstoffdiurese.* Harnstoff wirkt nicht infolge irgend welcher chemischer Eigenschaften spezifisch, sondern vielmehr infolge seiner molekular-physikalischen allgemein, wie

die Salze ohne spezifische Ionenwrkg. In allen Verss. wurde analog den Salzverss. (vgl. vorstehendes Referat) gleichzeitig mit der Diurese eine starke Blutverdünnung beobachtet; in die Zellen also, aus denen nach Injektion hyperisotonischer Lsgg. W. in das Blut tritt, dringt demnach der Harnstoff weniger leicht ein als in die roten Blutkörperchen. Die Gefäßerweiterung ist offenbar die Folge der Hydrämie. Nach allem reiht sich die Harnstoffdiurese der der schwer resorbierbaren Salze der mehrbasischen SS. an. — Zum Schlusse geben Vff. eine zusammenfassende Darst. des Wesens der diuretischen Wrkg. des Phlorhizins, Kaffeins, der Salze und des Harnstoffs. Als Ursache der diuretischen Wrkg. genannter Substanzen, auf welchem Wege sie immer dem Organismus einverleibt werden (per os, subkutan oder intravenös), ergeben sich: 1. Steigerung der Blutzirkulation durch die Niere infolge Reizung der peripheren gefäßerweiternden Apparate. Diese kann die Folge sein a) eines chemischen Reizes (Kaffein), b) eines physikalischen Reizes (Hydrämie jeder Art). 2. Einschränkung der n. statthabenden Harnverdickung infolge von Resorption von W. durch die Kanälchenepithelien; sie kann bedingt sein a) durch Steigerung der Blutzirkulation durch die Niere und dadurch bedingte grössere Schnelligkeit des Filtratstromes durch die Kanälchen (Kaffein, Salze); b) durch Passage von durch die Epithelien schwer resorbierbaren Körpern durch die Kanälchen, sei es, daß diese α) durch den Glomerulus getreten sind — intravenöse Injektion von schwer resorbierbaren Salzen, Zucker oder Harnstoff, intrastomachale Einverleibung von entweder den Darm leicht passierenden Salzen der einbasischen Säuren, die innerhalb des Organismus, d. h. auf dem Wege bis zur Niere, in schwer resorbierbare umgewandelt werden (essigsäure Salze), oder den Darm leicht, die Nierenepithelien aber schwer passierenden Substanzen (Harnstoff), oder daß sie β) erst unterhalb des Glomerulus in das Kanälchenlumen treten — Zucker nach Phlorhizinverabfolgung. Die Wrkg. der durch b) verhinderten Rückresorption addiert sich zu a), daher die stärkere Wrkg. der Salze der mehrbasischen SS. Den Schlufs der Arbeit bilden praktische Winke in Bezug auf Diuretika. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 49—55. 19/6. Marburg. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

V. E. Henderson u. O. Loewi, *Über die Wirkung der Vasodilatatorenerregung.* Bei reiner Vasodilatatorenerregung werden nicht nur die Gefäße erweitert in dem Sinne, daß ihr Gesamtdurchmesser anwächst, sondern wahrscheinlich auch derart, daß nur das Lumen sich erweitert bei gleichbleibendem Gesamtquerschnitt. Wird erstere Erweiterung mechanisch verhindert, so kann trotzdem unter dem Einfluß einer Vasodilatatorenerregung infolge der Existenz des zuerst genannten Mechanismus mehr Blut als zuvor in der Zeiteinheit ein Organ durchströmen. So kann z. B. bei der Kaffeinwrkg. trotz gleichbleibendem Nierenvolumen eine stärkere Durchblutung auftreten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 56—61. 19/6. Marburg. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

V. E. Henderson u. O. Loewi, *Über den Einfluß von Pilocarpin und Atropin auf die Durchblutung der Unterkieferspeicheldrüse.* Die Wrkg. der Chordareizung auf die Gefäßerweiterung der Speicheldrüse ist nach vorhergehender Atropinisierung geringer. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich nicht Lähmung vasodilatierender Chordafasern, vielmehr Wegfall der Sekretion. Pilocarpin steigert in der Regel die Durchblutung, immer die Sekretion der Speicheldrüse. Beide Pilocarpinwirkungen werden durch Atropin vereitelt. Die vasodilatatorische Wrkg. des Pilocarpins ist nicht identisch mit der der Chordareizung, bezw. nicht bedingt durch eine Reizung von Chordaendigungen, denn die Vasodilatation durch Chordareizung tritt auch in den Fällen ein, wo sie nach Pilocarpinanwendung versagt, auch wirkt Pilocarpin eher abschwächend auf die Chordaendigungen, ferner wird seine Wrkg. entgegen der der

Chordareizung durch Atropin aufgehoben. Die vasodilatatorische Wrkg. des Pilocarpins ist mithin wahrscheinlich bedingt durch die vasodilatatorische Wrkg. der bei der Drüsentätigkeit entstehenden Prodd. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 62—75. 19/6. Marburg. Pharmak. Inst.)
ABDERHALDEN.

Julius Baer u. Adam Loeb, *Über die Bedingungen der autolytischen Eiweißspaltung in der Leber*. Vf. werfen die Frage auf, ob das Blut ein wahres Antiferment, das gegen autolytische Vorgänge gerichtet ist, enthält. Je 10 g Leber wurden der Autolyse überlassen und dann der nicht koagulierbare N bestimmt u. mit den Werten entsprechender Mengen des frischen Organes verglichen. Serumzusatz bewirkte eine erhebliche Hemmung der Autolyse. Auch das auf 95° erhitze Serum zeigte Hemmung. Ein Antiferment als Ursache der Hemmung kann somit nicht angenommen werden. Säurezusatz verstärkt die Autolyse bei Zugabe von Serum, offenbar wird der hemmende Stoff des Serums überkompensiert. Geringe Mengen von Sodalsg. verlangsamen die Autolyse, gröfsere beschleunigen sie. Vielleicht liegen mehrere, bei verschiedener Rk. wirksame Fermente vor. Verss. mit Eiweißkörpern des Serums ergaben, dafs Globulin die Autolyse beschleunigt, Albumin sie stark hemmt. Beim Kochen verschwindet die beschleunigende Wrkg. des Globulins, dagegen nicht die hemmende des Albumins. Offenbar ist die hemmende Wrkg. des Serums mit dessen Eiweißkörpern, speziell mit dem Albumin, eng verknüpft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 53. 1—14. 19/6. Strafsburg. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Torsten Thunberg, *Der Gasaustausch einiger niederer Tiere in seiner Abhängigkeit vom Sauerstoffpartiardruck*. Aus den umfangreichen Unterss. des Vfs. an *Limax agrestis*, der Raupe von *Tenebrio molitor*, an *Lumbricus terrestris* können nur einige der wichtigsten Befunde hier hervorgehoben werden. Die Sauerstoffaufnahme von *Limax* ist abhängig vom Sauerstoffpartiardruck. Die Mehraufnahme von O ist nicht besonders grofs in reinem O, etwa $\frac{1}{5}$ des Wertes in Luft. Die für *Lumbricus* gefundene durchschnittliche Mehraufnahme von O aus 96% ig. O ist höher als der für *Limax* gefundene Wert. Die an *Limax* und der *Tenebrioraupe* gewonnenen Oxydationskurven zeigen in gewissen Hinsichten Verschiedenheiten, in anderer Übereinstimmung. Die Kurve der *Tenebrioraupe* zeigt bei niederem O-Druck eine viel steilere Steigerung als die Kurve von *Limax*. Die *Tenebrioraupe* kann also besser als *Limax* den O in Gasgemischen niederen O-Gehaltes ausnutzen. Gemeinsam für beide Kurven ist, dafs sie eine anfangs relativ steile Steigerung zeigen, welche allmählich langsamer wird. Bezüglich des Vfs. Erörterungen über den intrazellularen und atmosphärischen Sauerstoffdruck und die Anwendung des GULDBERG-WAAGESchen Gesetzes auf die Oxydationsgeschwindigkeit mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Skand. Arch. Phys. 17. 133—95. Lund. Physiol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Herman Lavonius, *Zur Kenntnis des Stoffwechsels bei Athleten*. Verss. an zwei Ringkämpfern während ihrer „Arbeit“ zeigten einmal eine beträchtliche Abnahme des Körpergewichts und eine bedeutende Zunahme der Pulsfrequenz. Bezüglich der Stoffwechselverss., die den Umständen entsprechend nicht in ganz einwandfreier Weise durchgeführt werden konnten, sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Skand. Arch. Phys. 17. 196—204. 5/4. Helsingfors. Physiol. Lab. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

P. Bergman, *Zur Physiologie der Alkohol-Chloroformgruppe*. A., Chlf. und Ä. verkürzen bei zweckmäfsiger Dosierung die einfache Reaktionszeit (bei Gehörreizung) anfangs, dann tritt Verlängerung ein. Die Verkürzung erklärt Vf. mit einer Er-

regung der nervösen Centra. Diese Resultate stimmen recht gut mit den an isolierten Nerven gemachten Erfahrungen überein. (Skand. Arch. Phys. 17. 60—73. 5/4. Lund. Physiol. Lab. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

P. Bergell und P. F. Richter, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und diuretischer Wirkung in der Purin-Gruppe*. Verss. an nephritischen Kaninchen ergaben, daß Äthyltheobromin, Äthylparaxanthin u. Äthyltheophyllin diuretisch wirken. Äthyltheophyllin wirkt schwächer als Äthyltheobromin. Auch die Doppelsalze der Äthyltheobromine, das Natriumbenzoat u. -salicylat haben diuretische Wrkg., ferner auch Propyl- u. Amyltheobromin. Die Intensität der diuretischen Wrkg. ist bei den Monoäthyl-dimethyl-xanthinen von der Isomerie, bei den homologen alkylierten Theobrominen von der Art des Alkylrestes abhängig. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 655—62. S/5.)
ABDERHALDEN.

L. Camus und E. Gley, *Hämolytische Wirkung und allgemeine Giftigkeit des Aalserums für das Murmeltier*. Auch das Blut des Murmeltieres ist sehr resistent gegen das Aalserum. Aus der Resistenz des Blutes darf nicht auf eine solche des gesamten Organismus geschlossen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1717 bis 1718. [26/6.*])
ABDERHALDEN.

E. Louise u. F. Montier, *Toxikologie des Phenylquecksilbers*. Phenylquecksilber bildet einen festen, gut kristallisierten, geruchlosen Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist. Zur Lsg. wurden Vaselineöl, Olivenöl und Essigester verwendet. Die Lsg. enthielt im allgemeinen in 1 ccm 50 mg Substanz. Die Verss. sind an 5 Hunden ausgeführt worden. Es zeigte sich, daß das verwandte Präparat viel weniger giftig als die Quecksilberverbb. mit Radikalen der aliphatischen Reihe ist. Das eingeführte Hg wird rasch aufgenommen und dann während langer Zeit ganz allmählich wieder ausgeschieden. Der therapeutische Effekt des Hg bleibt erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1703—4. [26/6.*])
ABDERHALDEN.

C. Phisalix, *Über die Anwesenheit des Giftes in den Eiern der Viper*. Im Moment der Entwicklung des Eies der Viper häufen sich die aktiven Giftstoffe an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1719—21. [26/6.*])
ABDERHALDEN.

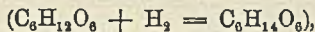
Gärungschemie und Bakteriologie.

K. Panek, *Bakteriologische und chemische Studien über die „Barszcz“ genannte Gärung der roten Rüben*. Im Gegensatz zu EPSTEIN (Arch. f. Hyg. 36. 145; C. 99. II. 1128) gelangt Vf. auf Grund seiner Unterss. zu dem Ergebnis, daß die Barszczgärung keine reine Milchsäuregärung, sondern eine schleimige Gärung ist, die durch einen spezifischen Organismus (*Bact. betae viscosum*) in der Macerationsflüssigkeit der roten Rüben bei Temperaturen von 18—20° verursacht wird. Diese Gärung erfolgt auf Kosten des in den roten Rüben enthaltenen Rohrzuckers; es wird dabei außer Dextran, das dem Prod. die Dickflüssigkeit verleiht, und dessen Menge gewöhnlich von der Menge des vorhandenen Rohrzuckers abhängt, Mannit, sowie Essigsäure und optisch-inaktive Milchsäure gebildet. Bei höheren Temperaturen als 25° unterliegt der Rübenaufguß der Milchsäuregärung, die ihn zwar sauer macht, ohne jedoch einen guten Barszcz zu erzeugen. Im Anfang des Gärungsprozesses nehmen auch esterbildende Bakterien teil, denen der Barszcz seinen eigentümlichen, angenehmen Geruch verdankt. Bezüglich der chemischen Zus. des fertigen Prod., das eine ziemlich viskose Fl. von himbeerroter Farbe,

aromatischem Geruch und eigenem, süßsauerlichem Geschmack darstellt, der Zus. des wss. Rübenauszuges, sowie der Einzelheiten der bakteriologischen Unters. mufs auf die Angaben des Originals verwiesen werden. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 5—49. [Januar.] Lemberg. Hyg. Inst. d. Univ.) MACH.

Arthur Harden u. William John Young, *Der Einfluss von Phosphaten auf die Gärung der Glucose durch Hefesaft*. Die Vf. haben gefunden, dafs der Betrag der vergorenen Hefe beträchtlich ansteigt, wenn gekochter und filtrierter Hefesaft zugefügt wird. Hierbei tritt anfangs eine sehr starke CO₂-Entw. auf, die bald nachläfst und dann einige Stunden konstant bleibt, die länger anhält als sonst. Eine ähnliche starke Anfangsentw. findet auch statt bei Zusatz einer Lsg. von Na- oder K-Orthophosphat, nicht aber die Verlängerung der Gesamtentw. Nach der Gärung ist der Phosphor nicht mehr durch Magnesiummischung oder Silbernitrat fällbar. (Proceedings Chem. Soc. 21. 189—90. 9/6.) POSNER.

Philippe Malvezin, *Die Diastasen bei den Krankheiten der Weine*. Den Mikroorganismen, welche Krankheiten des Weines verursachen, speziell Mycoderma aceti, Micrococcus oblongus und dem Mannitferment, sind nach Vf. aller Wahrscheinlichkeit nach Enzyme eigentümlich, welche die spezifischen Krankheitserscheinungen, bezw. Umsetzungen hervorbringen. Bei den ersten beiden Organismen, durch deren Einw. auf Glucose Gluconsäure und Oxygluconsäure entsteht, ist anzunehmen, dafs das vorhandene Enzym eine oxydierende Wrkg. besitzt. Bei der Milchsäuregärung, bei der aus 1 Mol. Dextrose 2 Mol. Milchsäure entstehen, also eine einfache Umlagerung der Atome und Spaltung im Molekül stattfindet, läfst sich voraussehen, dafs hier ein der Zymase ähnliches Enzym, für das Vf. den Namen „*Pastorase*“ vorschlägt, wirksam ist. Bei der Mannitgärung endlich:



mufs man auf eine Hydrogenase, die Vf. mit *Mannitase* benennt, schliessen. Vf. ist der Ansicht, dafs ein eingehendes Studium der in Betracht kommenden Mikroorganismen in Rücksicht auf ihre spezifischen Enzyme für die Gärungsindustrien von sehr grossem Nutzen sein wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucri. et Dist. 22. 1064—68. Mai.) MACH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Lucius L. Van Slyke und Edwin B. Hart, *Die Eiweissstoffe der Sahne, Butter und Buttermilch in Beziehung zu fleckiger Butter*. Im Anschluss an ihre Unters. über die Einw. von SS. auf Milchkasein (vgl. Amer. Chem. J. 33. 461; C. 1905. I. 1714) haben Vf. Verss. ausgeführt, um zu ermitteln: 1. Ob die beim gewöhnlichen Säuern der Milch auftretenden Verbb., freies Kasein und Kaseinlaktat, Beziehungen zu dem dem Buttermachen vorausgehenden Reifen der Sahne besitzen, 2. welche dieser Verbb. in Butter u. Buttermilch zugegen zu sein pflegen, und 3. ob das Fleckigwerden von Butter mit dem V. einer dieser Kaseinverbb. zusammenhängt. Folgendes sind die Ergebnisse dieser Verss.:

Bei den üblichen Methoden des Reifens der Sahne ist in dieser weder Calciumkasein, noch freies Kasein zugegen, sondern nur Kaseinlaktat, wenn der Milchsäuregehalt auf über 0,5% steigen gelassen wird. Kaseinlaktat ist die als Quark bekannte Substanz. — In aus sogenannter süfser Sahne bereiteter Butter und Buttermilch wurde gewöhnlich Calciumkasein und etwas freies Kasein gefunden. Bei mehrwöchentlichem Stehen gehen diese in ein Gemisch aus freiem Kasein und

Kaseinlaktat oder vollkommen in Kaseinlaktat über. — Es wird gewöhnlich angenommen, daß das V. heller Flecke oder Streifen in der Butter durch eine ungleiche Verteilung des Salzes veranlaßt wird, indem die konzentriertere Lauge die gelbe Farbe des Fettes vertieft, während die helleren Teile ungesalzene oder leicht gesalzene Gebiete darstellen. Vf. fanden, daß immer fleckige Butter entsteht, wenn die Buttermilch nicht genügend entfernt wird. Der Gehalt der fleckigen Butter an Kaseinlaktat ist in den hellen Teilen größer und die Ursache der Flecke. Salzlauge verändert die Farbe des Butterfettes in keiner Weise, hat aber bei der Konzentration, in der sie gewöhnlich in der Butter vorkommt, die Fähigkeit, die Eiweißpartikel zu erhärten und zu lokalisieren, eine Einw., die in einigen Stunden vollendet ist. Butter, die von den Fettkügelchen anhaftender Buttermilch frei ist, erhält beim Salzen keine Flecke, gleichviel, ob das Salz gleichmäßig oder ungleichmäßig verteilt ist. Ungesalzene Butter wird nicht fleckig. In fleckiger Butter enthalten die helleren Teile gewöhnlich weniger Salz als die dunkleren. Das Fleckigwerden der Butter kann vermieden werden, wenn für möglichste Entfernung der Buttermilch vor dem Salzen gesorgt wird. Dies wird erreicht, wenn das Buttern so gehandhabt wird, daß die Butterkügelchen ungefähr die Größe von Reiskörnern haben, und diese zweimal mit W., dessen Temperatur 2—7° beträgt, gewaschen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 679—90. Juni. New-York Agr. Exp. Station.)

ALEXANDER.

A. K. Dambergis, *Die Mineralwässer der Äskulapbrunnen*. Vf. hat die WW. der Heilquellen von Epidaurus und Amphiaraus analysiert. Zum Vergleich dienen die Analysen der Dicarbonatwässer von Andros und Evian:

	Epidaurus	Amphiaraus	Andros	Evian
Na-Dicarbonat	0,132	0,0249	0,0170	0,0094
Ca-Dicarbonat	0,395	0,2840	0,1195	0,2814
Mg-Dicarbonat	0,033	0,0577	0,0383	0,1258
Fe-Dicarbonat	—	—	—	0,0028
K ₂ SO ₄	—	0,0108	—	0,0036
Na ₂ SO ₄	—	0,0067	—	0,0003
CaSO ₄	0,014	—	0,0240	—
NaCl	—	0,0211	0,1119	0,0023
KCl	0,001	—	0,0095	—
CaCl ₂	0,037	—	—	—
MgCl ₂	0,007	0,0542	0,0181	—
NH ₄ Cl	—	—	Spuren	0,0001
Calciumsilikat	—	0,0307	—	—
Natriumsilikat	—	0,0036	—	—
Kieselsäure	0,043	—	0,144	0,0131
Tonerde	0,003	0,0003	0,0060	0,0036

(J. Pharm. Chim. [6] 21. 592—93. 16/6. Athen.)

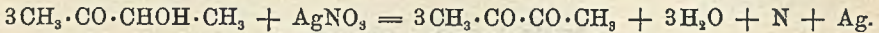
DÜSTERBEHN.

G. Salomone, *Über einen grünen Essig*. Ein reiner Weinessig zeigte auch nach wiederholter Filtration durch Papier eine etwas grünliche Färbung, die bei mehrtägigem Stehen an der Luft mehr ins Braune überging. Diese Färbung wurde durch Zusatz von Essigsäure kaum verändert und auch beim Schütteln mit A., Ä., Bzn. nicht entfernt. Als Ursache dieser Färbung erkannte Vf. einen Eisengehalt des Essigs (0,0047‰ Fe) u. des Bodensatzes (0,0064‰), indem das Tannin des zur Herst. des Essigs benutzten Weines, bezw. der Buchenholzspäne mit Ferrisalzen bekanntlich einen grünlichen Nd. von Ferritannat gibt. Die Richtigkeit seiner Annahme fand Vf. bestätigt, als er aus demselben Wein, der zur Herst. des Essigs

gedient, sich einen solchen selbst bereitet, indem auch der Wein selbst, der 0,0021 ‰ Fe enthielt, besonders nach Zusatz eines Ferrisalzes einen bläulich-schwarzen Nd. gab. Der Essig nahm ganz dieselbe grüne Färbung wie der untersuchte an; doch trat eine solche Färbung nicht ein, als der Wein mit reinem Ferrisalz versetzt, vor Einw. der Luft geschützt gehalten wurde, oder auch einige cem schwefeliger Säure hinzugefügt wurden. (Giorn. Farm. Chim. 54. 241—44. 15/6.)

ROTH-Breslau.

Pastureau, *Über die Gegenwart von Acetylmethylcarbinol in gewissen Weinessigen des Handels*. Vf. hat in einigen Weinessigen die Ggw. von Acetylmethylcarbinol nachgewiesen. Zur Best. des Methylacetols neutralisiert man 50 cem Essig mit Na_2CO_3 , destilliert bis zur Trockne ab, macht das Destillat mit Natronlauge und NH_3 alkal., versetzt es mit 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , füllt nach 24 Stunden auf 100 cem auf, filtriert und bestimmt im Filtrat den Silberüberschuss in üblicher Weise. Die Berechnung erfolgt gemäß der Rk.:



Das Methylacetol ist das Einwirkungsprod. von Bakterien der Gattung *Tartricus* auf die Kohlehydrate. Die methylacetolhaltigen Essige sind Tresteressige. (J. Pharm. Chim. [6] 21. 593—95. 16/6.)

DÜSTERBEHN.

H. S. Grindley und A. D. Emmett, *Die Chemie des Fleisches*. 2. Mitteilung. *Verbesserte Methoden zur Analyse tierischer Substanzen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1086; C. 1904. II. 1335.) Vff. weisen auf Ungenauigkeiten der bisher üblichen Methoden zur Analyse tierischer Substanzen und besonders auf die Fehlerquellen hin, die durch die Verwendung lufttrockener Proben veranlaßt werden. Es werden Modifikationen der Methode der „Association of Official Agricultural Chemists“ mitgeteilt, die im einzelnen an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden können. Aus den Resultaten, die Vff. bei der Analyse frischer Fleischproben unter Anwendung des verbesserten Analysenganges erhalten haben, werden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

1. Ein großer Teil der Trockensubstanz, sowohl des rohen wie des gekochten Fleisches, ist in k. W. l., und zwar bei magerem, rohem Fleisch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ des gesamten trockenen Materials, eine geringere Menge bei fettem Fleisch und gekochtem Fleisch. — 2. Die im Fleisch enthaltenen Eiweißstoffe sind in Charakter und Eigenschaften verschieden. Ein großer Teil vom Eiweißmaterial des frischen Fleisches ist in W. unl., ein beträchtlicher Teil desselben ist aber in k. W. l. Von den l. Proteiden ist die größere Menge durch Hitze koagulierbar. Außer den koagulierbaren Proteiden enthalten die Kaltwasserextrakte des rohen Fleisches aber auch Albumosen, die durch ZnSO_4 gefällt werden, und scheinbar auch geringe Mengen von Peptonen, die weder koaguliert, noch durch Sättigen mit ZnSO_4 gefällt werden, aber durch Tannin und Salz fällbar sind. Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß es nicht Peptone, sondern kleine Mengen N-haltiger Extraktivstoffe sind, die durch Tannin und Salz gefällt werden. Menge und Charakter der Proteide des gekochten Fleisches variieren mit der Art des Kochens, aber in allen Fällen ist der Gehalt an l. Proteiden geringer, der Gehalt an unl. Proteiden größer als beim ungekochten Fleisch. — 3. Die erhaltenen Daten zeigen, daß Fleisch eine beträchtliche Menge sogenannter organischer Extraktivstoffe enthält. Die angewandte Analyse-methode zeigt deutlich, daß diese organischen Extraktivstoffe nicht ausschließlich aus N-haltigen Substanzen besteht. Frisches mageres Rindfleisch enthält 1—1,75 ‰ N-haltiger und 1,4—2,2 ‰ N-freier organischer Extraktivstoffe. Im gekochten Fleisch hängt der Gehalt an organischen Extraktivstoffen von der Art des

Kochens ab. Die übliche Methode zur Berechnung des Eiweißgehaltes durch Multiplikation des Gesamt-N-Gehaltes mit dem Faktor 6,25 gibt einen zu hohen Wert.

Die angegebenen Methoden sind weiterhin dazu benutzt worden, um die verschiedenen Formen, in denen das Element P im Fleische vorkommt, zu bestimmen. Die Resultate sollen später veröffentlicht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 658—78. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

F. H. Storer und George W. Rolfe, *Über den Midzu-ame*. Das von den Japanern direkt als Speise oder zur Zubereitung von Nahrungsmitteln verwendete Prod. wird aus Gersten-, Reis- und Hirsemalz hergestellt und bildet einen dichten, lichtgelben *Zuckersirup*, der 70—71 % Maltose, 29—30 % Dextrin und Spuren von fremden Extraktivstoffen enthielt. Es verdient Beachtung, daß die Japaner seit Jahrhunderten im Stande gewesen sind, ein derartig reines Prod. herzustellen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **22**. 1063—64. Mai.) MACH.

Medizinische Chemie.

Eduard Pflüger, *Das Fett wird als Quelle des Zuckers sichergestellt u. Magnus-Levys mathematischer Beweis, daß das Eiweiß und nicht das Fett den diabetischen Zucker liefert, widerlegt*. Auf Grund von Atemverss. hat jüngst MAGNUS-LEVY (Z. f. klin. Med. **56**. 83) den respiratorischen Quotienten zur Entscheidung der Frage nach dem Ursprung des diabetischen Zuckers zu verwerthen gesucht. Vf. weist nun nach, daß MAGNUS-LEVY seinen Berechnungen zum Teil nicht genügend exakte Zahlen (unrichtiger Mittelwert für $\frac{D}{N}$) zu Grunde gelegt hat, zum Teil auch von unrichtigen Vorstellungen ausgeht. (PFLÜGERS Arch. **108**. 473—80. 17/6. Bonn. Physiol. Lab.) ABDERHALDEN.

Einar Therman, *Zur Frage von der Zuckerausscheidung im Diabetes mellitus bei Verfütterung mit verschiedenen Eiweißsubstanzen*. Ausgedehnte Verss. an Diabetikern ergaben, daß verschiedene Eiweißkost einen verschiedenartigen Einfluss auf die Größe der Zuckerausscheidung ausübt. Sowohl absolut genommen, als im Verhältnis zu der in derselben Zeit ausgeschiedenen Stickstoffmenge ist die Harnzuckermenge regelmäßig am größten bei Käsekost. Die Zuckerausscheidung ist bei Fleischkost größer als bei Eiernahrung. Eine Stütze für die Annahme, daß der in einigen Eiweißstoffen enthaltene Kohlehydratkomplex von wesentlicher Bedeutung für die Zuckerbildung im Organismus ist, liefern die Verss. des Vfs. nicht. (Skand. Arch. Phys. **17**. 1—59. 5/4. Helsingfors. Med. Klinik.) ABDERHALDEN.

W. Herzberg, *Catgut*. Die zum Vernähen von Wunden und Abbinden von Gefäßen benutzten Catgutproben des Handels verhalten sich recht verschieden. Von 2 dem Amt eingesandten Proben war die eine als besser bezeichnete Probe um rund 20 % fester als die zweite Probe, die sich in der Praxis nicht bewährt hatte. Auf die Festigkeit ist daher wohl auch die Verschiedenheit der Catgutproben bei der Benutzung zurückzuführen. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West **22**. 294. 1904.) ROTH-Breslau.

Th. Budde, *Über Untersuchungen von entfetteten Watteproben*. Vf. hat zunächst festzustellen versucht, ob Beziehungen zwischen dem Gehalt der Watte an freien Fettsäuren und ihrer Fähigkeit, zu saugen und zu knirschen, bestehen. Die Fettsäurebestst. wurden in der Weise ausgeführt, daß 5 g Watte im Soxhletapp.

6 Stunden mit säurefreiem Ä. extrahiert, die äth. Lsgg. mit annähernd dem gleichen Volumen neutralem absol. A. versetzt und in Ggw. von Phenolphthalein titriert wurden. Die Schlusfolgerungen des Vfs. waren folgende. Watte, die völlig frei von Fettsäuren ist, kommt im Handel überhaupt nicht vor. Der Gehalt der Verbandwatten an freien Fettsäuren schwankt zwischen 0,2 und 0,4%. Dieser Fettsäuregehalt verursacht den sogenannten knirschenden Griff; ein Fettsäuregehalt bis zu 1% in sonst entfetteten Watten steigert die Saugfähigkeit derselben, ein solcher bis zu 5% schädigt die Saugfähigkeit der Watte nicht merklich. Da die in der Watte enthaltene freie Fettsäure auf das $HgCl_2$ der Sublimatwatten keinerlei schädigenden Einfluss ausübt, hält es Vf. für gerechtfertigt, die freien Fettsäuren in mäßigen Grenzen (0,35—0,4%) zu dulden. — Bei den Verss. zur Best. des unzers. Fettes wurde die Beobachtung gemacht, daß die entfetteten Watten des Handels teilweise eine weit größere Menge von Nichtzellulose enthalten, als im allgemeinen angenommen wird. (Veröffentl. aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1905. Heft 29; Pharm. Zeitung 50. 432. 24/5.; Apoth.-Ztg. 20. 421. 27/5.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. Lagatu, *Klassifizierung und Nomenklatur der Ackererden nach ihrer mechanischen Konstitution*. Für die mechanische Beschaffenheit eines Bodens kommt in erster Linie die mechanische Konstitution der „Feinerde“, die durch ein Sieb mit 10 Faden auf 1 cm erhalten wird, in Betracht, und zwar lassen sich die einzelnen Böden nach dem Verhältnis der 3 nach SCHLOESINGS Schlämmmethode gewonnenen Fraktionen der Feinerde: grober Sand, feiner Sand und Ton, klassifizieren. Vf. gruppiert und benennt die Böden je nach dem Verhältnis dieser 3 Konstituenten unter Verwendung eines rechtwinkligen, gleichschenkligen Dreiecks (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 669; C. 1905. I. 1271), in dem die einzelnen Gruppen eingetragen und durch rechtwinklige Linien getrennt sind. Die Übergänge sind in Wirklichkeit naturgemäß unscharf. Nach den bisherigen Erfahrungen hat sich die Klassifizierung der Böden nach diesen Gruppen als zuverlässig erwiesen. Eine Ausnahme bilden die Kalkböden, die gewöhnlich sehr viel feine, bei der Vorbehandlung in k., verd. SS. l. Bestandteile enthalten, u. infolgedessen sehr plastisch sind, ohne die Kohäsion der tonigen Böden im trocknen Zustande zu besitzen. Auch der Humus beeinflusst die mechanische Beschaffenheit der Böden, jedoch läßt sich sein Einfluss erst dann richtig würdigen, wenn man die Zus. der Mineralbestandteile kennt. Die vorgeschlagene Klassifikation kann nach Vf. jedenfalls als erste Grundlage für die Deutung der durch die mechanische Bodenanalyse gewonnenen Daten dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1358—61. [15/5*].)

MACH.

A. Delage und H. Lagatu, *Über die Resultate, die durch die Beobachtung der Ackererden in dünnen Platten gewonnen werden*. Der von CAYEUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1270; C. 1905. I. 1729) ausgesprochenen Kritik ihrer früheren Mitteilung (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1233; C. 1905. I. 624) halten Vff. entgegen, daß sie in ihren Veröffentlichungen das V. von epigenisierten Mineralien in der Ackererde mehrfach erwähnt, es jedoch als nicht erwiesen hingestellt haben, daß die Epigenie sich noch nach der Zertrümmerung der Gesteine fortgesetzt habe. Alle Fälle von Epigenie in den Gesteinstrümmern der Böden erklären sich leicht durch die Zertrümmerung eines bereits im Urgestein epigenisierten Minerals; die Annahme, daß im Boden aktive Epigenie stattfindet, wird durch nichts gerechtfertigt. Vff. sind daher der Ansicht, daß alle Umsetzungen in der Ackererde Folgeerscheinungen der reinen und einfachen Auflösung sind. Das von den Vff.

angegebene Verf. (Constitution de la terre arable, Montpellier, COULET, 1905) ermöglicht die Erkennung aller Mineralien eines Bodens und die annähernde Ermittlung ihres quantitativen Verhältnisses in kurzer Zeit und auf billige Weise, so daß die einzelnen Böden leicht vergleichbar werden. Auch folgendes ist von praktischem Wert: Zeigt die mkr. Unters., daß ein Boden nur wenig oder keine K_2O -haltigen Mineralien aufweist, obwohl die chemische Analyse einen hohen Gehalt an K_2O anzeigt, so läßt sich schließen, daß das K_2O nur absorptiv festgehalten und leicht assimilierbar ist, und eine K_2O -Düngung wenig wirksam sein wird. Bezüglich der Phosphorsäure scheinen analoge Folgerungen möglich zu sein. Vf. hoffen, daß ihr Verf. eine wertvolle Ergänzung der bisherigen Analyse des Bodens bilden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1555—58. [5/6.*]) MACH.

Alexandre Hébert und Georges Truffaut, *Chemische Studie über die Kultur der Chrysanthenen. II.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 619; C. 1903. II. 519.) Bei den älteren Kulturverss. von Chrysanthenen, welche fast ausschließlich unter Verwendung von natürlichem Dünger ausgeführt wurden, beobachtete man oft im Frühjahr ein fehlerhaftes Wachstum u. ziemlich häufige parasitäre Erkrankungen. Infolgedessen haben Vf. die Ernährung der Chrysanthenen studiert, indem sie die im freien Lande ohne Düngerzusatz kultivierte Varietät „Madame Gustave-Henry“ einmal Ende Juli (nach 178 Tagen), das andere Mal Anfang Oktober (nach weiteren 64 Tagen) analysierten. Hierbei stellte sich heraus, daß die Pflanzen in den letzten 64 Tagen täglich 3mal mehr N und Kali, 7mal mehr Phosphorsäure, 16mal mehr Kalk, 20mal mehr Magnesia und 5mal mehr Schwefelsäure aufnahmen als in den ersten 178 Tagen. Es folgt hieraus, daß eine Förderung des Wachstums der Chrysanthenen bis Ende Juli keinen großen Wert hat, daß vielmehr von August ab kräftig gedüngt werden muß.

Die genannte Chrysantheme entzog dem Boden auf 1 Teil N in der ersten Vegetationsperiode 1,42 Teile Kalium und 0,28 Teile Phosphorsäure, in der zweiten Vegetationsperiode 1,23 Teile Kalium und 0,47 Teile Phosphorsäure. Da der natürliche Dünger auf 1 Teil N die von der Pflanze verlangte Kali- und Phosphorsäuremenge nicht enthält, so sind die eingangs erwähnten Störungen auf eine zu N-reiche Ernährung zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 661—64. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

S. Küttner und Chr. Ulrich, *Über Futterkalk (Präzipitat).* Vf. teilen das Ergebnis einer Umfrage mit, die sie unter Einsendung eines Musters Präzipitat an landwirtschaftliche Versuchstationen und öffentliche Untersuchungslaboratorien über die Frage angestellt hatten, ob hoch- oder niederprozentiges Präzipitat empfehlenswert sei, wann sie jeweilig zur Anwendung kommen sollen, wie ein Gehalt an Arsen u. freiem Chlor zu beurteilen sei. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 189—95. 15/6. [24/5.] Leipzig.)

WOY.

C. L. Beach, *Erörterung des erforderlichen Gehalts an Protein in der Ration für Milchkühe.* Mehrjährige Unterss. über die in der Praxis übliche Fütterungsweise und die Wrkg. einer Änderung dieser Fütterungsweise auf die Milchleistung haben ergeben, daß die abgeänderten Rationen durchschnittlich an Stelle der n. Verringerung infolge vorschreitender Laktation eine positive Zunahme des Milchtrages bewirkten, wodurch mit Einrechnung der geringeren Futterkosten und des höheren Wertes des Stallmistes ein erheblicher Gewinn erzielt wurde. Hierbei erscheinen des weiteren folgende Folgerungen gerechtfertigt: 1. Der Gewinn ist zum Teil durch eine verstärkte Körnerfütterung verursacht. — 2. Eine Verringerung der Kalorien beeinträchtigte, wenn die Originalration mehr als den n. Gehalt an Kalorien besaß, die Wrkg. der Ration nicht, vielmehr trat das Gegenteil ein. —

3. Eine Zulage von Protein erwies sich am vorteilhaftesten in Bezug auf den Milchertrag, wenn die Originalration weniger als 1,5 Pfd. Protein enthielt. Da jedoch gleichzeitig auch die Körnergabe gesteigert wurde, kann die Steigerung der Milchmenge zum Teil auch hierdurch veranlaßt sein. — 4. Die Annahme, daß die für die ursprüngliche Fütterung berechnete Laktationsdepression durch die Zugabe von Protein aufgehoben wurde, ist nicht sichergestellt; Herden, die eine Zulage von 0,68 Pfd. erhielten, zeigten eine stärkere Depression, als Herden, die nur 0,17 Pfd. zugelegt erhielten. — 5. Die Verringerung der Futterkosten rührte daher, daß eine geringere Menge von Kalorien verfüttert werden konnte. — 6. Die Annahme erscheint nicht gerechtfertigt, daß die Futterkosten für die gleiche Milchmenge wesentlich verschieden waren für die ursprünglichen und die abgeänderten Rationen, obwohl die letzteren mehr Protein enthielten. — 7. Die Nettokosten für die gleiche Milchmenge waren in den abgeänderten Rationen geringer, infolge des höheren Wertes des zu erwartenden Stallmistes. — 8. Die vom Vf. vertretene Ansicht, daß Rationen, die mehr Protein enthalten als die gewöhnlich verfütterten (im Durchschnitt von 40 Herden wurden 1,92 Pfd. Protein pro Kuh und Tag gegeben), die ökonomischeren sind, ist im ganzen von den Ergebnissen der vorliegenden Unterss. bestätigt worden. (STORRS Agric. Experim. Stat. Connecticut. Bull. 34. 3—22. 27/5. Sep. v. Vf.)

MACH.

Analytische Chemie.

Theodor Lohnstein, *Demonstration eines neuen Apparats zur Milchfettbestimmung, nebst Bemerkungen zur quantitativen Feststellung des Milchzuckers und des Milcheiweißes.* Über den ersten Teil der vorliegenden Abhandlung, den Galaktolipometer, ist bereits C. 1905. I. 1334 referiert worden. — Zur Bestimmung des Milchzuckers hydrolysiert Vf. diesen durch verd. HCl und vergärt den abgespaltenen Traubenzucker durch Prefshefe. Die Gärung der Galaktose beginnt erst nach 10—20 Stunden und erfordert 2—3 Tage bis zu ihrer Beendigung, während die Gärung des Traubenzuckers bei 32—38° in höchstens 2—3 Stunden abgelaufen ist. Man bringt 5 ccm Milch in einen 10 ccm-Meßcylinder, setzt 0,4 ccm 25%ig. HCl hinzu, erhitzt etwa 30 Minuten im sd. Salzwasserbade, kühlt durch Einstellen in k. W. rasch ab, neutralisiert die Fl. durch 1 ccm 15%ig. Kalilauge und füllt mit W. auf 10 ccm auf. Diese Fl. unterwirft man, unbeschadet des vorhandenen Kaseingerinnsels, in bekannter Weise der Best. im Gärungssaccharometer. Versuchsdauer 2—2½ Stunden, Temperatur 32—38°. Die abgelesene Zahl gibt, mit 4,33 multipliziert, den Milchzuckergehalt an. — Die Bestimmung des Milcheiweißes erfolgt durch Rechnung aus der D., dem Fett- und Milchzuckergehalt, bei Kuhmilch nach Formel I., bei Frauenmilch nach Formel II.:

$$\text{I. } e = \frac{d - d w}{0,0028} - 2,29 - 1,34 z + 0,277 f;$$

$$\text{II. } e = \frac{d - d w}{0,0028} - 1,2 - 1,34 z + 0,277 f.$$

d bedeutet die D. der Milch, bezogen auf W. von 4°, $d w$ die D. des W. bei der Versuchstemperatur, z den Milchzucker- und f den Fettgehalt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 98—107. [2/3.*] Berlin.)

DÜSTERBEHN.

B. North und W. Blakey, *Zur Herstellung von Normallösungen aus Schwefelsäure.* Nachdem Verss., aus Na-Dicarbonat durch Erhitzen ein Carbonat bestimmter Zus. zu erhalten, fehlgeschlagen waren, benutzten Vf. als Urmaß ein Na-Dicarbo-

nat, das sie sich wie folgt darstellen: Man wäscht 400 g Na-Dicarbonat in einem Trichter auf der Saugpumpe aus, breitet sie bis zur völligen Chlorfreiheit, dann in einem Exsikkator aus, der mit W. beschickt ist, saugt die Luft aus, läßt für sie feuchte CO_2 aus einem KIPPSchen App. einströmen u. läßt die M. so lange stehen, bis mit Phenolphthalein keine Rötung mehr erfolgt. Alsdann trocknet man das Salz über H_2SO_4 oder P_2O_5 . In trockener Luft hält sich das Na-Dicarbonat ohne jede Zers. in Carbonat. Normallogg., die nach dem Vorschlage von MARSHALL durch Verdünnung von H_2SO_4 bekannter D. hergestellt werden, waren ausnahmslos zu schwach. Das nach der angegebenen Methode der Vff. rein dargestellte Na-Dicarbonat ist ein sehr zuverlässiges Urmaß. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 395—97. 29/4. [20/3.] Bradford.)

WOY.

John Albert Newton Friend, *Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Kaliumpersulfat*. Unter gewöhnlichen Umständen läßt sich Wasserstoffsperoxyd bei Ggw. von Persulfat nicht durch Permanganattitration bestimmen. Die Best. gelingt aber, wenn man schnell einen Überschufs von Permanganat zugebt und den Überschufs jodometrisch mit Thiosulfat bestimmt. Wenn die Persulfatmenge 0,08 g nicht übersteigt, werden die Resultate sehr genau. (Proceedings Chem. Soc. 21. 185. 9/6.)

POSNER.

J. Howard Graham, *Die Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen*. WILLIAMS will (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 658; C. 1902. II. 609) bei der Best. von S in Ggw. von Fe_2Cl_6 durch Löslichkeit des BaSO_4 in letzterem erhebliche Verluste festgestellt haben. Diese Behauptung erschien dem Vf. so unwahrscheinlich, daß er eine genaue Nachprüfung der S-Best. in Ggw. verschiedener Salze anstellte. Bei seinen Verss. bestimmte er genau bekannte Mengen SO_2 als BaSO_4 nach Zugabe der betreffenden Salze. NH_4Cl erwies sich auch in großen Mengen zugesetzt als gar nicht lösend, es beförderte vielmehr die gute Ausfällbarkeit des BaSO_4 . Dagegen übt HCl ganz augenscheinlich einen lösenden Einfluß auf BaSO_4 aus. Doch befördert HCl andererseits die gute Filtrierbarkeit des BaSO_4 , während in fast neutraler Lsg. der Nd. sehr schlecht klar filtrierbar wird. Fe_2Cl_6 hebt die lösende Wrkg. von HCl auffällig auf. Bei Ggw. von Eisen fällt die Best. ein wenig höher aus, als in Ggw. nur von NH_4Cl , offenbar weil ersteres die Lösungswirkung der HCl mehr ausgleicht, während NH_4Cl in dieser Beziehung indifferent ist. Im Nd. waren die mitgerissenen Eisenmengen nur ganz geringfügig, im Durchschnitt einer größeren Reihe = 0,0003% S entsprechend.

Es wurden sodann vergleichende S-Bestst. in einem Eisenerze nach dem Verf., wie es WILLIAMS vorschlägt, und nach der üblichen Fällungsweise ausgeführt. Scheidet man nach WILLIAMS erst Fe und Al als Hydroxyde ab, so werden sehr merkliche Mengen SO_2 mit niedergeschlagen. Die gewöhnliche Fällungsweise ist durchaus genau, wenn man die HCl -Zugabe eine gewisse Höhe nicht überschreiten läßt. Auf 150 ccm Fl. u. 0,6 g Fe (= 1 g Erz) sollen nicht mehr als 10 ccm HCl zur Ansäuerung genommen werden. (Journ. Franklin Inst. 159. 441—53. Juni. [16/2.] Philadelphia. Dep. f. Chem. Central High School.)

WOY.

Giovanni Pellini, *Quantitative Bestimmung des Tellurs durch Elektrolyse*. (Gaz. chim. ital. 35. I. 514—16. 29/6. — C. 1904. II. 1253.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Piñerúa Alvarez, *Beobachtungen über das Diphenylamin als Reagens auf Nitrite, Nitrate, Chlorate und seine Anwendung im Gemisch mit Resorcin und β -Naphthol*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 717—19. 20/6. — C. 1905. I. 1434.)

DÜSTERBEHN.

J. W. Leather, *Zur Bestimmung geringer Mengen Eisen*. Bei Gelegenheit der Best. von Fe im Teichwasser prüfte Vf. die kolorimetrischen Verff., die sich des Ferrocyankaliums u. des Thiocyanats bedienen. Bei der Ferrocyankaliummethode hängt die Stärke der Bläuung sehr wesentlich von der Höhe des Ferrocyankaliumzusatzes u. des Gehaltes an freier HCl ab. Am günstigsten wirken für die Entw. des Blauen bei 0,001 g Fe_2O_3 u. weniger in 20 cem Fl. 0,05 g Ferrocyanid + 0,05 g HCl. Das entstehende Blau hat im Tintometer von LOVIBOND (J. Soc. Chem. Ind. 13. 308; C. 94. II. 1902) die Zus. Blau 9 + Gelb 1 — Rot 3. Die Nuance des Blauen wird bei der genannten Konzentration der Reagenzien auch durch weniger Eisen nicht geändert. Man gibt, um die Konzentration zu erhalten, 1 Tropfen konz. HCl u. 1 Tropfen 10% Ferrocyankaliumlg. zu. Die Rk. mit Thiocyanat ist noch empfindlicher u. läßt noch 0,01 mg Fe mit großer Sicherheit bestimmen. Die Rotfärbung erreicht ihre größte Stärke bei Ggw. von mindestens 0,09 g Thiocyanat, weshalb 2 Tropfen einer gesättigten Lsg. von Ammonium- oder K-Thiocyanat zu 20 cem Fl. zuzugeben sind, 1 Tropfen konz. HCl genügt. Die entstehende Rotfärbung läßt sich im Tintometer durch Rot u. Gelb allein darstellen. Die Färbung tritt fast momentan ein, während die Farbe der Ferrocyankaliumprobe 5—10 Min. zur Entw. braucht. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 385—87. 29/4. [3/4.] London.) Woy.

P. Jannasch und O. von Mayer, *Über die quantitative Trennung des Goldes von anderen Metallen durch Hydrazin-, bzw. Hydroxylaminsalze*. (Vorläufige Mitteilung.) Au wird durch Hydrazinsalze (Chlorhydrat, Sulfat etc.) in neutraler, saurer und alkal. Lsg., durch $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ in salzsaurer Lsg. quantitativ gefällt und durch letzteres von Metallen getrennt, wo Hydrazin infolge von Mitfällungen versagt. Jedoch verläuft die Rk. mit $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ erst oberhalb 80° und viel träger, so daß längeres Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich ist. Die Au-Ndd. haben je nach dem angewandten Reduktionsmittel, der Temperatur u. Ggw. von anderen Elementen verschiedenes Aussehen und verschiedene Farben, obwohl sie ganz rein sind. Mit bestem Erfolg wurde durch Hydrazinchlorhydrat, eventuell durch Hydroxylaminchlorhydrat in salzsaurer Lsg. Au von K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Cr, Zn, Mn, Fe, U, Ni, Co, Cd, Hg, Pb und Cu getrennt. Sn wurde jedoch immer mitgerissen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2129—30. 17/6. [26/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

HAHN.

P. Jannasch und O. von Mayer, *Über das Verhalten der Metalle der Platin-Gruppe zu Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen und einige quantitative Trennungen derselben von Gold*. (Vorläufige Mitteilung; vgl. vorst. Ref.) 1. Die Trennung des Au von Palladium gelang durch Hydroxylaminchlorhydrat in salzsaurer Lsg., welches nur Au fällt, während Pd aus dem Filtrat durch Hydrazinchlorhydrat abgeschieden wurde. Letzteres fällt in saurer Lsg. außer Au nur Pd. — 2. Die Trennung des Au von Platin in saurer Lsg. durch Hydrazin mißlang infolge von Mitfällung. Sie ist nur durch Hydroxylaminchlorhydrat in saurer Lsg. möglich. Das Pt wurde aus dem Filtrate mit Hydrazinchlorhydrat und überschüssigem NaOH beim Erwärmen ausgefällt. In saurer Lsg. fallen auch die Hydrazinsalze das Pt allein nicht. — 3. Verhalten des Iridiums in salzsaurer Lsg. gegen Hydrazin. Dieses wird allein nicht niedergeschlagen, in Ggw. von Au jedoch mitgerissen. — 4. Die Trennung des Ir von Gold ist mittels $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ in salzsaurer Lsg. durchführbar, indem nur Au fällt. — 5. Die Trennung des Au von Rhodium glückte in salzsaurer Lsg. durch Hydroxylaminchlorhydrat. Rh wird im Filtrat in natronalkal. Lsg. mit Hydrazin bestimmt, während in salzsaurer Lsg. die Rh-Verbb. nicht ausfallen. Die Trennung des Rh von Pd durch Hydrazinchlorhydrat in saurer Lsg. mißlang wegen Mitfällung des Rh. Os wird durch Hydrazinchlorhydrat in saurer Lsg. nicht, in natronalkal. teilweise gefällt

Ähnlich verhalten sich die Ru-Salze. Au konnte von Os und Ru quantitativ in salzsaurer Lsg. durch Hydroxylaminchlorhydrat getrennt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2130—31. 17/6. [26/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HAHN.

G. Fendler, *Über Lecithine des Handels*. (Vgl. C. 1905. I. 564.) Vf. hat in Gemeinschaft mit Blell folgende Lecithinpräparate des Handels untersucht: Lecithol RIEDEL (I.), Eierlecithin BLATTMANN (II.), reines Pflanzenlecithin BLATTMANN (III.), rohes Pflanzenlecithin BLATTMANN (IV.), Lethalbin BLATTMANN (V.). Das Lethalbin BLATTMANN ist kein eigentliches Lecithin, sondern ein Lecithalbumin. Die Ergebnisse waren folgende (a = in der ursprünglichen, b = in der Trockensubstanz gefunden):

	Feuchtigkeit etc.	Organisch gebundener P		Gesamt-N	
		a	b	a	b
I. . . .	4,35%	3,76%	3,93%	2,21%	2,32%
II. . . .	2,19 „	3,83 „	3,92 „	1,93 „	1,97 „
III. . . .	2,55 „	1,11 „	1,14 „	0,97 „	0,99 „
IV. . . .	8,85 „	0,47 „	0,52 „	0,57 „	0,62 „

Lethalbin (V.): 7,88% W., 5,37% Mineralbestandteile, 17,14% Ätherextrakt, 32,62% Alkoholextrakt, 1,51% Gesamt-P, 0,196% in Ä. l. P, 0,79% in A. l. P. 9,11% Gesamt-N, 0,45% in A. l. N; hieraus berechnen sich: 12,92% Fett, 54,12% Eiweiß, 4,22% freies, 16,83% gebundenes Lecithin.

Für die Wertbest. der Lecithine des Handels schlägt Vf. folgenden Gang vor. Man prüft zunächst, ob 0,5 g Lecithin in 15 ccm absol. A. klar l. sind. Ist dies nicht der Fall, so behandelt man 0,5 g Lecithin in der gleichen Weise mit 15 ccm Ä. Löst sich auch mit Ä. keine klare Lsg. erzielen, so erhitzt man 2 g des Präparates mit 60 ccm absol. A. eine Stunde am Rückfluskühler, gießt die Fl. durch ein glattes Filter ab, spült Kolben und Filter sofort mit 30—40 ccm Ä. nach, vereinigt das äth. mit dem alkoh. Filtrat und dampft die Fl. in einer Platinschale ein. Diesen Rückstand, bezw. bei alkohol- und ätherl. Lecithinen 1,5—2 g des direkt abgewogenen Präparates dampft man mit 10 ccm alkoh. Kalilauge unter Umrühren zur Trockne, verkohlt die M. so weit, daß sie keinen gefärbten Auszug mehr gibt, laugt die Kohle mit verd. HNO₃ aus, filtriert, gibt das Filter nebst Inhalt in die Schale zurück, trocknet, verascht nunmehr vollständig, nimmt wiederum mit w. HNO₃-haltigem W. auf, filtriert und vereinigt das Filtrat mit dem ersteren Auszug. Im vereinigten Filtrat fällt man nach Zusatz von überschüssigem NH₃ die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat u. rechnet das erhaltene Magnesiumpyrophosphat durch Multiplikation mit 0,278377 auf P um. — Für die Wertbest. der Lecithalbumine ist in erster Linie die Best. des in alkoholl. Form vorhandenen, bezw. durch A. in l. Form abspaltbaren P heranzuziehen. Man kocht zu diesem Zweck 3 g des Präparates 1 Stde. mit 50 ccm absol. A. am Rückfluskühler, filtriert h., behandelt das Filter nebst Inhalt nochmals in der gleichen Weise filtriert wiederum, wäscht mit 50 ccm h. absol. A. nach, dampft die vereinigten Filtrate ein und bestimmt im Rückstand den P in der angegebenen Weise. — Lecithin ist in gut verschließbaren Gläsern, vor Licht geschützt, aufzubewahren. — Der Lecithin-gehalt der Handelspräparate sollte in der Weise deklariert werden, daß der Prozentgehalt an organisch gebundenem P angegeben wird. (Apoth.-Ztg. 20. 488—90. 21/6. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Gustave W. Thompson, *Bestimmung der Essigsäure in Bleiweiß*. In Bleiweiß, bei dessen Herst. irgend einmal Essigsäure zur Verwendung kam, verbleibt be-

kanntlich etwas Essigsäure so fest gebunden zurück, daß sie sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt. Bei Best. dieser Essigsäuremenge, über deren Bindung noch keine Klarheit herrscht, versagt das Verf., das auf Zers. mit Soda, Filtration und Dest. des Filtrats nach Ansäuern mit H_2SO_4 beruht, ebenso das von LUNGE in seinen „Methoden“ angegebene Verf.: Zers. des Bleiweisses durch verd. H_2SO_4 u. Dest. In beiden Fällen erhält man zu wenig Essigsäure. Vf. führt die Best. in folgender Weise aus: Man bringt 18 g trocknes Bleiweiß in einen 500 ccm-Kolben, der mit einem LIEBIGSchen Kühler u. einem Wasserdampfentwickler verbunden ist, gibt 40 ccm sirupöse P_2O_5 zu, 18 g Zinkstaub u. etwa 50 ccm W., destilliert direkt bis auf einen geringen Rest ab, läßt dann Dampf ein, bis das Kondenswasser die Flasche halb füllt, stellt den Dampf ab u. destilliert wieder bis auf einen geringen Rest ab. Dieses Verf. wiederholt man zweimal. Zum Gesamtdestillat gibt man 1 ccm P_2O_5 , destilliert bis auf etwa 20 ccm ab, läßt Dampf wie oben ein, destilliert das Kondensierte wieder ab und wiederholt dieses Verf., bis 10 ccm des Destillats einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, Phenolphthalein als Indikator, nicht mehr entfärben. Alsdann titriert man das gesamte Destillat. Man fängt es am besten in Anteilen von je 200 ccm auf, die man je für sich titriert. Bei Ggw. von Chloriden in Bleiweiß gibt man bei der wiederholten Dest. des ersten Destillats etwas Silberphosphat zu. Vor der Unters. von Bleiweiß in Pasten hat man die Fettsäuren sorgfältig zu entfernen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 487—88. 15/5. [19/4.] New-York.) WOX.

E. Piñerúa Alvarez, *Farbenreaktionen der Brenztraubensäure mit α -u. β -Naphтол in Schwefelsäurelösung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 716—17. 20/6. — C. 1905. I. 1743.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Die Prüfung des Benzonaphthols auf β -Naphтол.* Schüttelt man das zu untersuchende Präparat einige Male mit verd. 10% ig. Natronlauge, in der β -Naphтол I., Benzonaphтол unl. ist, und filtriert sofort ab, so wird beim Ansäuern des Filtrats bei Ggw. erheblicher Mengen von β -Naphтол ein Nd., bezw. eine Trübung erscheinen. Bei einem Gehalt von 1% β -Naphтол trat eine Trübung im Filtrat nicht mehr auf, wohl aber zeigte die alkal. Lsg. eine vom β -Naphтол herührende bläuliche Fluoreszenz, u. beim Kochen mit Chlf. eine grünliche Färbung. (Pharm. Central-H. 46. 489. 22/6.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Aconitin (pur. amorph).* Erwärmt man etwas Aconitin vorsichtig mit einem Stückchen glasiger Phosphorsäure u. einem Tröpfchen W., so erscheinen zunächst am Rande, später auch in der Mitte des Tropfens schwarzviolette Streifen; bei weiterem Erwärmen tritt eine violett-braunschwarze Mischfarbe auf. Metaphosphorsäure verhält sich wie die Orthosäure. — In einem Tropfen der mit HCl angesäuerten, stark konz. Antimontrichloridlsg. ruft Aconitin eine tiefdunkle bis schwarze Färbung hervor, die durch HCl nicht verändert wird. — Löst man etwas Aconitin zusammen mit einem Kriställchen Natriumorthoarseniat in einem Tropfen konz. H_2SO_4 und bringt in die gelbliche, halbflüssige M. ein durchsichtiges Kriställchen von gelbem Blutlaugensalz, so färbt sich dasselbe nach einigen Minuten blau. Die gleiche Blaufärbung erzielt man auch durch ein Gemenge von Aconitin, konz. H_2SO_4 und gelbem Blutlaugensalz, doch verblaßt hier die Farbe rasch. — In k. konz. H_2SO_4 löst sich das amorphe Aconitin allmählich zu einer klaren, hellgelben Fl., die beim Erwärmen eine tiefdunkle Färbung annimmt, welche der oben beschriebenen Phosphorsäurerk. gleicht. — Ein Gemisch von Aconitin mit Ammoniummolybdat wird durch konz. H_2SO_4 in der Kälte dauernd schön blau, ein solches von Aconitin mit $K_2Cr_2O_7$ dauernd schön dunkelgrün gefärbt. Bringt man zu dieser dunkelblauen, bezw.

dunkelgrünen Fl. einige Körnchen Ammoniumpersulfat, so geht bei gelindem Erwärmen die blaue Farbe in eine prachtvoll gelbe, die grüne in eine blaue bis blaugrüne über. — In einer Lsg. von Quecksilberoxydulnitrat erzeugt Akonitin sofort einen schwärzlichen Nd. HgCl_2 reagiert nicht. — In konz. HNO_3 löst sich das amorphe Akonitin nahezu farblos auf. — Ein Gemisch von Akonitin, Ammoniumpersulfat und konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen zunächst tiefbraunschwarz, aber schon nach Verlauf weniger Minuten wird die Fl. völlig farblos unter Entw. eines Ozongeruchs. — Kupfersulfat und Kupferoxychlorid werden durch Akonitin nicht reduziert, aus Kaliumjodat u. H_2SO_4 wird im Gegensatz zum Morphin durch Akonitin kein Jod in Freiheit gesetzt. In einer konz. Ferrichloridlsg. löst sich das Akonitin, ebenfalls im Gegensatz zum Morphin, welches Blaufärbung hervorruft, ohne Farbenänderung auf. Auf Zusatz von einem Tropfen konz. H_2SO_4 zum Rückstand dieser Lsg. entsteht eine dunkelbraune Färbung. (Pharm. Centr.-H. 46. 479 bis 486. 22/6.)
DÜSTERBEHN.

A. Trillat und Sauton, *Nachweis von Ammoniak in der Milch; Anwendung zur Charakterisierung ihrer Reinheit.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 719—23. 20/6. — C. 1905. II. 77.)
DÜSTERBEHN.

Julius Bence, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Blutkörperchenvolumens in geringen Blutmengen. Vorläufige Mitteilung.* Vf. arbeitet mit ABBES Refraktometer. Es sei „ S “ die Menge eines beliebigen Serums, „ R “ dessen Refraktationsindex, „ K “ die Menge einer 0,9 %ig. NaCl-Lsg., deren Refraktationsindex bei 18° 1,3342 beträgt, wenn der des W. 1,3328 ist. Wird nun „ S “ mit „ K “ vermennt, so liegt der Refraktationsindex des Gemisches zwischen 1,3342 und „ R “. Derselbe betrage „ R_x “. Vf. fand nun, daß

$$S (R - 1,3328) + K (1,3342 - 1,3328) = S + K (R_x - 1,3328)$$

ist. Sind R , K , R_x bekannt, so kann S berechnet werden:

$$S = \frac{K (R_x - 1,3342)}{R - R_x}.$$

Wird also 100 Teilen Blut eine bekannte Menge 0,9 %ig. NaCl-Lsg. zugefügt, so kann die in 100 Teilen Blut enthaltene Serummenge berechnet werden, sobald R u. R_x ebenfalls bekannt sind. Daraus ergibt sich eine neue Methode der Blutkörperchenvolumenmessung. Die Vorteile der neuen Methode sind, die ganz geringe Blutmenge, welche in kalibrierten Kapillaren mit der NaCl-Lsg. vermennt, nach Abscheidung des Serums zur Best. des Refraktationsindex genügt, und die wenigen Augenblicke, welche zu dieser Best. beansprucht werden. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 198—200. 1/7. Budapest. Diagnost. Inst. d. k. Univ.) ABDERHALDEN.

P. Soltsien, *Bestimmung des Fettes, Nichtfettes und Wassers in der Butter.* (Vgl. Vf., Pharm. Zeitung 50. 398; C. 1905. I. 1745.) Etwa 10 g Butter aus einer Durchschnittsprobe werden in einem gewogenen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel u. breitem Kragen mit 50—75 ccm eines Gemisches gleicher Teile Aceton u. absol. Ä. im Wasserbade unter Aufsetzen eines Kühlrohres gelinde erwärmt. Nach eingetretener Lsg. setzt man noch 10—15 ccm absol. Ä. hinzu und filtriert die eben abgekühlte Lsg. durch ein gewogenes, aschefreies Filter in einen gewogenen Destillierkolben. Erlenmeyerkolben u. Filter wäscht man mit etwa 50 ccm Aceton-Ä.-Gemisch unter gelindem Erwärmen und schließendlich mit ca. 25 ccm absol. Ä. Man wägt den Destillierkolben zweckmäßig unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen, destilliert auf dem Wasserbade das Aceton-Ä.-Gemisch ab, das man zu neuen

Bestst. verwenden kann, öffnet den Kolben, erhitzt das W. zum lebhaften Sieden und entfernt die Wasserreste aus dem Fette mittels Blasebalges, worauf man den Kolben bis zum konstanten Gewicht trocknet u. so den Fettgehalt ermittelt. Der Erlenmeyerkolben wird in ähnlicher Weise ausgetrocknet u. nebst Filter, auf dem sich bei richtigem Arbeiten kaum mehr als 0,01 g Nichtfett befinden, gewogen. Das W. ergibt sich aus der Differenz. Im Nichtfett können leicht noch Einzelbestandteile, wie Kochsalz, bestimmt werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 125. Juni. Görlitz.)
ROTH-Breslau.

T. A. Gerard, *Die Zusammensetzung von Waschseifen*. Waschseifen für die Textilindustrie werden meist nach dem Gehalte an Fettsäure gekauft, wobei vielfach auf einen Gehalt an freier Fettsäure nicht Rücksicht genommen wird. Ein derartiger Gehalt ist aber nicht immer gleichgültig. Vf. hat Seifen mit 2,7% freien Fettsäuren angetroffen. Bei mehr als 0,6% freier Fettsäure besteht die Gefahr einer Fleckenbildung. Auch sollte in der Seife nicht mehr als 1% Unverseifbares enthalten sein. Vf. hat in weißem Talg 0,02—0,03% Unverseifbares gefunden, in braunem Talg 0,20—0,65, in Knochenfett 0,40—2,42, in Hautfett 1,45—7,10, in Olein 1,20—8,60%. Wiedergewonnene Fette enthielten 7—50% Unverseifbares. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 488. 15/5. [22/3.] Nottingham.)
Woy.

R. Peters, *Der Nachweis von Denaturierungsholzgeist in Essenzen, Branntweinen, Tinkturen, Fluidextrakten*. In einem rohen *Methylalkohol (Holzgeist)*, wie er zur Denaturierung von Branntwein zu gewerblichen Zwecken aller Art verwendet wird, sind mindestens 25% *Aceton* enthalten. Darauf gründet Vf. den Nachweis von Denaturierungsholzgeist in Essenzen etc. unter Anwendung der LÉGALSchen Rk. zur Erkennung von Aceton. Vf. verfährt in der Weise, daß 10 ccm des alkoholhaltigen Fabrikats mit W. verd., 20 ccm davon bei kleiner Flamme abdestilliert, 10 ccm des gut durchgemischten Destillats mit 1 ccm einer frisch bereiteten, vor Licht geschützten, 1%ig. Nitroprussidnatriumlsg. und mit 2 ccm, eventuell auch etwas mehr, einer etwa 4%ig. NaOH versetzt werden. Farblose Erzeugnisse, wie Kampfer-, Ameisenspiritus etc., können natürlich ohne Dest. geprüft werden. Bei Ggw. von Aceton tritt eine mehr oder minder starke, nach einiger Zeit in Gelbbraun übergehende Rotfärbung auf, bei Abwesenheit von Aceton dagegen nur eine Gelbfärbung. Bei gleichzeitiger Ggw. von *Acetaldehyd* versetzt man 10 ccm des Destillats mit 20 ccm 25%ig. NaOH und etwas W., erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade, gießt durch Watte und destilliert das Filtrat. Bei Ggw. von *Fuselöl* erwärmt man das Destillat mit gekörntem Zink, 1 Tropfen PtCl₄-Lsg. und verd. H₂SO₄ 1 Stunde auf dem Wasserbade. Bei beiden Verf. wird der Aldehyd, bzw. das Fuselöl zerstört, während die Hauptmenge des Acetons unangegriffen bleibt. Nach den vom Vf. mitgeteilten Untersuchungsergebnissen an 36 Proben (Essenzen, Branntweinen, Tinkturen und Extrakten) ist die LÉGALSche Rk. durchaus verläßlich. Natürlich kann man sie auch sehr bequem zum Nachweis des allgemeinen Denaturierungsmittels (Holzgeist und Pyridin) verwenden, indem man 10 ccm des Destillats von Branntwein direkt mit LÉGALS Reagens prüft. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Pharm. Centr.-H. 46. 521—26. 6/7. Prüfungsstelle der sächs. Zoll- und Steuerverwaltung.)
ROTH-Breslau.

W. Herzberg, *Holzschliffnachweis*. Es kommen immer noch Fälle vor, in denen holzfreie Papiere als holzhaltig beanstandet werden, lediglich wegen ihres Gehalts an Farbstoffen, z. B. an *Metanilgelb*. Vf. beschreibt daher die verschiedene Art der Färbungen bei Ggw., bzw. Abwesenheit von Holzschliff. Im ersteren Falle entsteht mit Phloroglucinlsg. eine ganz allmählich an Tiefe zunehmende Rot-

färbung, wobei einzelne dickere Fasern besonders hervortreten und durch ihre dunklere Färbung auffallen; der Fleck erscheint gewissermaßen faserig gefärbt. Bei Ggw. eines Farbstoffs, wie z. B. Metanilgelb, entsteht der Fleck erheblich schneller, das Papier zeigt eine gleichmäßige Färbung. Der Fleck verblasst ziemlich bald und umgibt sich mit einem violetten Hof, während Holzschlifflecken diese Erscheinung nicht zeigen und auch langsamer verblasen. In Zweifelsfällen, besonders bei holzschliffhaltigen und gleichzeitig gefärbten oder getönten Papieren, befeuchte man das Papier noch mit HCl allein. Entsteht hierdurch keine Färbung, so rührte die Rotfärbung bei Behandlung mit Phloroglucinlg. von verholzten Fasern her. Färbt sich das Papier schon durch die S. allein rot, so muß man noch u. Mk. prüfen, da die Farbstoffrk. unter Umständen die Holzschliffrk. verdecken kann. Überhaupt kann nur die Prüfung u. Mk. ein zweifelsfreies Ergebnis liefern, da es auch darauf ankommt, welcher Art die verholzten Fasern sind, ob Holzschliff, Jute u. a. Enthält das Papier z. B. unaufgeschlossene Jute, so verursacht Phloroglucinlg. Rotfärbung, aber man kann nicht kurzer Hand von einem holzhaltigen Papier sprechen, da in der Praxis hierunter nur ein holzschliffhaltiges Papier verstanden wird. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 22. 293—94. 1904. Abt. 3 [papier- und textiltechn. Prüf.]) ROTH-Breslau.

A. B. Macallum, *Über das Wesen der Silberreaktion tierischer und vegetabilischer Gewebe*. Vf. führt die Rk. tierischer u. vegetabilischer Gewebe auf AgNO_3 (gel. in verd. HNO_3) auf Halogenverbb., auf *Taurin* und *Kreatin* zurück u. weist nach, daß Eiweißkörper und Gelatine bei völliger Freiheit von Halogen keine Spur einer Rk. mit AgNO_3 geben. Da Taurin u. Kreatin nur in geringen Mengen vorkommen, kann man die Silberrk. direkt als ein Mittel zur Ermittlung der Verteilung der Halogene in den Geweben benutzen. Das interzelluläre Material (Zement von Recklinghausen) ist reich an Chloriden, die normalen Kerne dagegen absolut frei. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 217—29. 28/6. [6/4.*])

ABDERHALDEN.

Technische Chemie.

W. H. Coleman, *Ein Regulierungsventil zur Kontrolle des in Schwefelsäurekammern eingelassenen Dampfes*. Für den Betrieb von Schwefelsäurekammern ist die geregelte Zufuhr von Wasserdampf von bekannter Wichtigkeit. Vf. hat ein Ventil gebaut, dessen Bewegungen durch ein Zahnrad auf eine gradierte Scheibe übertragen werden, an der man leicht die eingelassene Menge des durch ein Reduktionsventil auf einen bestimmten Druck gebrachten Dampfes ablesen kann. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 482—83. 15/5. [7/4.] Manchester.) Woy.

Walter M. Gardner und L. L. Lloyd, *Zur Wasserenthärtung*. Bei der Berechnung der Enthärtungskosten von W. für Kesselspeisezwecke ist zu berücksichtigen, daß ein W. von 20° Härte einen Mehrverbrauch von 15—20% Kohlen verursacht. Alle Betriebe, in denen Seifen verwendet werden, erleiden durch hartes W. große Seifenverluste, die mit den Kosten der Enthärtung in keinem Verhältnis stehen. Für Färbereien ist die bleibende Härte nicht so gefährlich wie die Carbonathärte, so daß man sich meist mit Beseitigung der letzteren begnügen kann. Der Einfluß der Neutralsalze, namentlich von Na-Sulfat, wird meist unterschätzt. Die Gleichung $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$ ist aber teilweise umkehrbar. In Färbereien kann ein hoher Na-Sulfatgehalt zu großen Störungen Anlaß geben, so daß hier der Gebrauch von Ätzbaryt beachtenswert ist.

Bei der Enthärtung selbst ist jede Erwärmung von Vorteil, ebenso auch starke

Bewegung. Zur Berechnung der zuzusetzenden Mengen Ätzkalk u. Soda hat sich das Verf. von PFEIFER-WARTHA (Z. f. angew. Ch. 15. 198; C. 1902. I. 895) im allgemeinen bewährt. Nur bei Ggw. großer Mengen Neutralsalze ziehen Vff. eine empirische Best. der zuzusetzenden Kalkmenge vor. Sie geben in geschlossener Flasche zu 210 cm W. einen reichlichen Überschuss von Kalkwasser bekannter Stärke, schütteln 2 Stdn., dekantieren dann oder filtrieren und titrieren 70 cm mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl, erst Phenolphthalein, dann Methylorange als Indikator. Der Unterschied beider Titrationen ist ein Maß für die noch in Lsg. befindlichen Mengen CaCO_3 und MgCO_3 , er ist von der Phenolphthaleintitration in Abzug zu bringen, um den Überschuss an freiem CaO, bzw. die nötige CaO-Menge zu erhalten. Zur Best. der nötigen Sodamenge verdampfen Vff. 70 ccm W. mit einem Überschuss von $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. fast zur Trockne, waschen mit luftfreiem W. aus und bestimmen im Filtrat den Sodaüberschuss mit $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 . Bei der direkten Best. der Härte ziehen Vff. Methylorange oder Lakmoid dem Alizarin vor, um das Kochen zu umgehen. Der Gebrauch von Ätzbaryt wird sich wegen seines Preises auf Ausnahmefälle beschränken, er beseitigt aber MgSO_4 vollständig. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 392—95. 29/4. [20/3.] Bradford.) Woy.

Gilbert John Fowler und Edward Ardern, *Die suspendierten Stoffe in Siel- und Abwässern*. Die in Sielwässern vorhandenen, suspendierten Stoffe kann man in 3 Klassen verteilen: Grobe schwimmende Stoffe u. Detritus, fein verteilte, feste Körper (wie Kalksalze, Ton etc.), Stoffe in Emulsion oder kolloidaler Form. Vff. führen an der Hand der Sielwässer von Manchester aus, wie diese einzelnen Gruppen auftreten, wie sie behufs Beseitigung zu behandeln sind, und wie ihr Verhalten im Verlaufe der Wasserreinigung ist. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 483—87. 15/5. [7/4.] Manchester.) Woy.

E. Wiss, *Arsenfreier verdichteter Wasserstoff zum Bleilöten*. Selbst bei Verwendung sogenannter arsenfreier Materialien (Zn und H_2SO_4) ist eine Vergiftung keineswegs unter allen Umständen ausgeschlossen (vgl. LUNGE, Chem.-Ztg. 28. 1169; C. 1905. I. 278). Vff. empfiehlt daher für Lötzwecke den verdichteten arsenfreien H, der von der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron, Frankfurt a. M., in ihren ausgedehnten elektrolytischen Alkalizersetzungsanlagen gewonnen wird. Derselbe kommt in handlichen Versandflaschen, mit 150 Atm. gefüllt, in den Handel, die bei dieser Füllung 5,4 cbm H bei etwa 60 kg Eigengewicht der Flasche enthalten. Der Preis des verdichteten arsenfreien H stellt sich auf nur 0,75 Mark pro cbm, während bei der Selbsterzeugung 1 cbm H aus 3 kg Zn und 6 kg H_2SO_4 auf mindestens 2,25 Mark zu stehen kommt. (Die Chem. Ind. 28. 375—78. 1/7. Frankfurt a. M.) ROTH-Breslau.

H. Seger u. E. Cramer, *Hochofenschlacke und Portlandzement*. Schlackensand aus Dortmund, der dort als Sandzuschlag für Mörtelherst. Verwendung findet, wurde zementfein gemahlen und in einer Menge von 25% einem Handels-Portlandzement beigemischt. Vers. ergaben, daß die Zumischung von gemahlenem Schlackensand nicht nur einen nennenswerten Teil des Portlandzementes ersetzen kann, sondern sogar auch günstigere Festigkeitsergebnisse sowohl bei der Luft-, wie der Wassererhärtung liefert. — In einer Anmerkung weist die Redaktion von „Stahl u. Eisen“ darauf hin, daß die von den Vff. mitgeteilte Tatsache an sich nicht neu ist. Die Mischung von Portlandzement und Hochofenschlacke verbürgt aber nur dann gute Erfolge, wenn dieselbe in den Portlandzementwerken selbst u. nicht erst auf der Baustelle erfolgt. Fein gemahlener Schlackensand ist übrigens

bisher noch kein Handelsartikel, und wird es auch kaum jemals werden können. (Stahl u. Eisen 25. 711. 15/6. Lab. f. Tonind. Berlin.) ROTH-Breslau.

Maximilian Toch, *Das Verhalten von Anstrichfarben in den Tunnels der Untergrundbahn von New-York*. Die Eisenkonstruktionen hatten als Rostschutz erst eine dicke Lage Mennige und Leinöl, dann einen Deckanstrich von Bleiweifs und Leinöl erhalten. Auf Reinheit der verwendeten Materialien war ganz besonders geachtet worden. Schon nach $2\frac{1}{4}$ Jahren blätterte der Anstrich ab, das Eisen war stark angerostet, u. zwar deutlich schichtenweise. Es wechselten papierdünne rotbraune und schwarzbraune Schichten miteinander ab. Erstere hatten die Zus. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, letztere $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Vf. hat schon früher darauf hingewiesen, dafs eine Leinölmilch mit W. eine halbste Lsg. ähnlich einer Seife eingeht, und dafs das W. die Leinölmilch durchdringt. Wie eine sechswöchentliche Beobachtung der Feuchtigkeitsverhältnisse der Untergrundbahn von Januar bis März erwiesen hat, findet eine reichliche Betauung der Eisenteile statt. Ein Leinölanstrich bietet somit für derartig der Feuchtigkeit ausgesetzte Eisenteile nicht den geringsten Rostschutz. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 527—28. 31/5. [19/4.] New-York.) Woy.

Richard Moldenke, *Die Prüfung von Gußeisen*. Dadurch, dafs in den letzten Jahren die empirischen Verff. der Gußeisenbereitung streng wissenschaftlichen, chemisch-analytischen Arbeitsweisen weichen mußten, hat sich die Güte der Erzeugnisse ganz wesentlich verbessert. Vf. gibt einen Abrifs des jetzigen Standes der Gußeisentechnik. (Journ. Franklin Inst. 159. 405—22. Juni.) Woy.

Oskar Simmersbach, *Die Herdofenstahlerzeugung aus flüssigem Roheisen*. Die Beschaffung des zum THOMAS-Prozefs nötigen Phosphorgehaltes von 2% im Roheisen begünstigt Schwierigkeiten zu machen. An Stelle des THOMAS-Prozesses werden daher in Zukunft andere Verff. treten, und zwar haben von den bisher bekannten Prozessen — DUPLEX-Verf., DAELLEN-PSCHOLKA-Prozefs, KERNOHAN-Prozefs, Erzprozefs, MONELL-Verf., SURZYCKI-Prozefs, BERTRAND-THIEL-Prozefs und TALBOT-Prozefs — die beiden letztgenannten am meisten Aussicht. Der BERTRAND-THIEL-Prozefs eignet sich besonders für Herst. von Qualitätsmaterial und einen Betrieb auf wechselnde Qualitäten, der TALBOT-Prozefs für Massenstahlfabrikation, doch sind beide Prozesse noch sehr der Entw. fähig. Erwiesen ist aber, dafs Herdofenstahl vorteilhafter aus flüssigem als aus festem Roheisen erzeugt wird; auch ist die Qualität eines solchen Stahles eine bessere infolge seines geringeren Sauerstoffgehaltes. Daher wird in Zukunft ein Stahlwerk stets zweckmäfsig mit einem Hochofenwerk verbunden sein. (Stahl u. Eisen 25. 699—703. 15/6. und 769—73. 1/7.)

ROTH-Breslau.

H. und L. Pellet, *Die unbestimmten Verluste bei der Diffusion und im Laufe der Fabrikation*. Den eingehenden Darlegungen der Vff. zufolge sind bei der Diffusion unbestimmbare Zuckerverluste nicht anzunehmen; die Verluste, die man glaubte festgestellt zu haben, sind auf fehlerhafte Probenahme, bzw. Unters. zurückzuführen. Vff. beschäftigten sich ferner mit den bestimmbar und nichtbestimmbar Verlusten im Laufe der Fabrikation. Als eine bisher nicht beachtete Verlustquelle hat sich auch das Mitreissen von geringen, aber chemisch leicht nachweisbaren Zuckermengen mit den Dämpfen herausgestellt. Wie grofs die hierdurch entstehenden Verluste sind, ist durch weitere Verss. zu ermitteln. Im Anschluß an die erwähnten Erörterungen, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen, wird auch über eine Reihe von Unterss. berichtet, die sich mit dem bei genauen Unterss. zu berücksichtigenden Einflufs verschiedener Faktoren auf die Polarisation befassen: 1. Einflufs des Ansäuerns (mittels Essigsäure) der mit Bleiessig geklärten Fll. auf

die Polarisation, 2. Einfluss des Bleind. auf die Polarisation der rohen und saturierten Säfte, 3. Polarisation der Fll. ohne Zugabe von Bleiessig, 4. Einfluss der Temperatur auf die Polarisation der zuckerhaltigen Fll. u. auf die Reinheit, 5. die unbekannteren Verluste in der Fabrikation, bezüglich derer sich Vf. der von HANUS und HRUSKA (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 28. 348; C. 1904. I. 1676) ausgesprochenen Vermutung nicht anschließen, 6. die Best. des Zuckers in der Rübe durch direkte Analyse und nach CLERGET und 7. Analyse des Rübensaftes u. des Diffusionsaftes nach der gewöhnlichen Methode und nach CLERGET. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22. 993—1026. Mai.) MACH.

H. Pellet, *Die Ausscheidungen in den Verdampfapparaten der Rohrzuckerfabrik.* Die Ergebnisse neuerer Unterss. von PRINSEN-GEERLIGS über die Inkrustationen der Verdampfapp. stehen im vollen Einklang mit dem vom Vf. früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 1900/1901. 123) erhaltenen Resultate. Doch kann Vf. nicht der Ansicht beipflichten, dass Ca-Phosphat in schwach alkal. zuckerhaltiger Lsg. wl. ist. Es verbleiben vielmehr bei Ggw. von Zucker eine Anzahl Substanzen in Lsg., wie Ca-Oxalat, Ca-Phosphat, Ca-Sulfat, MgO und SiO₂, die zum großen Teil erst bei Erhöhung der Alkalität ausgeschieden werden. Die nach dem Filtrieren noch in Lsg. bleibenden Verbb. scheiden sich mit zunehmender Konzentration nach dem Grade ihrer Löslichkeit aus; die so entstehenden Inkrustationen wechselnder Zus. erfordern daher auch eine verschiedene Behandlung. Nach den Analysen von PRINSEN-GEERLIGS scheidet sich bei dem Defekationsprozefs zunächst das Ca-Phosphat und zuletzt SiO₂ aus. Wird saturiert, so setzt sich das Carbonat, wird mit SO₂ behandelt, so setzt sich das Sulfid zu Beginn der Konzentration ab. Am längsten bleibt das Oxalat in Lsg. Nach PRINSEN-GEERLIGS spielen auch die vom Dampf mitgeführten Ölpartikelchen bei der B. von Inkrustationen an den Röhren der Verdampfapp. eine wichtige Rolle. Ein Teil verbindet sich mit dem Eisen, auch findet sich in diesen Inkrustationen Pb, Cu, Zn etc. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22. 1056—60. Mai.)

MACH.

Nathaniel J. Lane, *Das fette Öl der Dattelpflaume.* Das Öl ist halb trocknend und bräunlichgelb, in Geruch und Geschmack wie h. gepresstes Erdnussöl, aber frei von Arachinsäure. Das Öl hatte D¹⁵. 0,9244, E. —11°. F. —6°, VZ. 188, Jodzahl nach HÜBL 115,5, nach HANUS 114,5, nach WIJS 116,8, RMZ. 0,0, Hehnerzahl 95,9, Acetylzahl nach LEWKOWITSCH 7,15. Die Fettsäuren hatten D¹⁶. 0,9033, F. 23,8°, Titer nach DALICAN 20,2°, SZ. 192,7, Mol.-Gew. 291,5. Sie bestanden aus 9,11% festen SS. und 85,5% fl. SS. Erstere hatten SZ. 183,4, Mol.-Gew. 293,0, letztere VZ. 196,7, Mol.-Gew. 285,0, Jodzahl nach HÜBL 134,2, nach WIJS bei 1/2stündiger Einw. 133,5, bei 2stündiger Einw. 134,5. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 390. 29/4. [24/3.] New-York.)

WOY.

G. Arends, *Technische Fortschritte in der Extrakt- und Tinkturenbereitung.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Fortschritte auf dem genannten Gebiet u. sagt, dass mit der althergebrachten, schematischen Extrakt- u. Tinkturenbereitung mehr und mehr gebrochen werden müsse. Eine durchgehende Gleichartigkeit könne nur in Bezug auf den Gehalt an wirksamen Stoffen erzielt werden. Im übrigen bedürfe jede Droge eine ihrer chemischen u. physikalischen Eigenart angepassten Behandlung. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 15. 124—35. [4/5.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

A. Binz, *Über Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe, insbesondere im Jahre 1903.* Ausser dem in der Überschrift genannten Gegenstande enthält der Bericht eine Inhaltsangabe des in Broschürenform erschienenen

„Report on the Cultivation and Manufacture of Indigo“ von CHR. RAWSON. (Die Chem. Ind. 28. 321—27 u. 347—54. 1/6. u. 15/6.) PRAGER.

L. E. Andés, *Tetrachlorkohlenstoff als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackfabrikation*. Der von der Fabrik Griesheim-Elektron jetzt in Massen hergestellte CCl_4 , farblose Fl., Kp. 77° , D. 1,6, ist, da er im Gegensatz zu Ä., Aceton und Bzn., nicht brennbar ist, brauchbar zum Lösen von Harzen und als Verdünnungsmittel für Lacke und Anstrichfarben. Obwohl sein Lösungsvermögen für Harze nicht groß ist, löst er in Verb. mit auch nur geringen Mengen anderer Lösungsmittel, wie Terpentinöl oder Spiritus, fast alle Harze leicht auf u. klärt sie schnell, so daß man damit sehr verschiedenartige Lacke herstellen kann. CCl_4 ist mit trocknenden Ölen, Firnissen, Anstrichfarben und fetten Lacken mischbar, so daß er hier Terpentinöl, Kienöl und Bzn., in der Fabrikation von Leder- und Wachs-tuch etc. jedenfalls auch das feuergefährliche Naphta u. Bzn. zu ersetzen vermag. (Seifensiederzeitung 32. 498. 28/6.) HAHN.

L. E. Andés, *Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel in der Lackfabrikation*. (Kurzes Ref. nach Seifensiederzeitung 32. 498; vgl. vorst. Ref.) Nachzutragen ist folgendes: CCl_4 mischt sich in allen Verhältnissen auch mit nichttrocknenden Ölen, Bzn., Ä., A., Kienöl und Bzl.-Destillaten und löst Fette. Die Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Harze und Rohstoffe der Lackfabrikation werden einzeln angegeben. Auch fette Lacke sind mit CCl_4 herstellbar und leicht zu klären; so z. B. ein prachtvoller schwarzer Emaillelack, farblose Überzugslacke aus Kopalen etc. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 157—58. Juli.) HAHN.

J. Katz, *Die Zusammensetzung des photographischen Entwicklers „Rodinal“*. Nach einer vom Vf. ausgeführten Analyse setzen sich 100 cem Rodinal wie folgt zusammen: 8,2 g p-Aminophenolchlorhydrat, 52,2 g Kaliumsulfid, $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 24,7 g KOH und 57,4 g W. (Pharm. Zeitung 50. 516. 21/6. Leipzig-Reudnitz.) DÜSTERBEIN.

W. Herzberg, *Flachsgarnprüfungen*. Da bei den bisherigen Unterss. sich ein klares Bild über den Einfluß der Düngung auf die Qualität des Flachses nicht gewinnen liefs (vgl. Vf., Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 20. 311; 21. 91; C. 1903. I. 1273; 1904. I. 832), wurde durch planmäßige Feldverss., Düngung mit verschiedenen Gemischen von Kaliumsalzen und Superphosphaten, Material in so großen Mengen verschafft, daß die Verarbeitung zu Garn auf der Spinnmaschine erfolgen konnte. Aber auch bei diesen natürlich weit gleichmäßigeren (7) Garnen, als die beiden früher untersuchten handgesponnenen Proben es waren, liefs sich ein Einfluß der künstlichen Düngung auf die Festigkeit der Flachsfaser in irgendwie gesetzmäßiger Weise nicht erkennen. Doch sollen die Kulturverss. noch fortgesetzt werden, um noch mehr Material für die Beurteilung des Einflusses der Düngung zu gewinnen. (Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West 22. 262 bis 268. 1904. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfung.]) ROTH-Breslau.

J. Merritt Matthews, *Über den Einfluß alkalischer Waschmittel auf die Festigkeit des Wollgarns*. Vf. untersuchte den Einfluß von h. W., Sodalsg., Natron-lauge, Ammoniak und Boraxlg. auf Zugfestigkeit, Elastizität, Glanz und Reinheits-grad des Wollgarns. Bezüglich der im einzelnen erhaltenen Resultate, welche tabellarisch dargestellt sind, sei auf das Original verwiesen. Die Verss. führten zu der Erkenntnis, daß das Waschen der Wollgarne am besten durch bloße Seifen-lsg. ohne Zusatz von Alkalien bewirkt wird. Seifenlsgg. bewirken eine vollständige Emulgierung des Fettes, sie entfernen Fett, Schmutz und Eisen vollständig

aus der Wolle, und zwar gelingt die völlige Entfernung des Eisens nur durch Seifenslg. Die Ansicht, daß das zum Ölen der Wolle zu verwendende Öl oder Fett leicht verseifbar sein muß, ist irrig; es muß nur leicht emulgierbar durch Seifenslg. von 60° C. sein. Mineralöl und Wollfett sind unverseifbar, aber leicht emulgierbar u. können mit Vorteil zur Herstellung von Wollölen verwendet werden. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 659—62. 30/6. [19/5.*] New-York.) PRAGER.

F. W. Richardson und Adolf Jaffé, *Olivenöl und seine freie Ölsäure in der Wollkammererei*. Man hat sich in den letzten 20 Jahren fast allgemein daran gewöhnt, die Oxydierbarkeit u. Verharzung eines Olivenöles als direkt dessen Gehalt an freier Ölsäure entsprechend anzusehen u. infolgedessen Olivenöle verschiedenster Herkunft lediglich nach ihrem %-Gehalt an freier Ölsäure zu bewerten. Nach Verss. der Vf. ist diese Anschauung ganz irrig. Bei der Prüfung im MACKEYSCHEN App. zeigte eine Olive mit 97% freier Ölsäure auf Baumwolle wie auf Seidenabfall eine geringere Erhitzung als ein Olivenöl mit 1% freier Ölsäure. Olivenöle verschiedener Herkunft verhielten sich im App. sehr verschieden, ohne jedoch eine Beziehung zum Gehalt an freier Ölsäure erkennen zu lassen. Die aus Olivenöl hergestellten freien Fettsäuren gaben starke und wechselnde Erhitzungen.

Nach diesen Beobachtungen prüften Vf. mehrere Olivenölsorten direkt hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wolle. Sevillaöl mit geringer Menge freier Ölsäure war am schlechtesten brauchbar, verdickte sich auf der Faser und ging in einen halbflüssigen Zustand über. Gallipoliöl mit 6-mal höherem Gehalt an freier Ölsäure war vorzüglich brauchbar. Nach dem Verf. von RICHARDSON und HANSON (J. Soc. Chem. Ind. 24. 315; C. 1905. I. 1513) in dünner Schicht einem h. Luftstrom ausgesetzt, zeigte ersteres Öl eine Zunahme der Viskosität von 32,6%, letzteres aber von nur 10,5%. Die Behandlung des Öles nach diesem Verf. bringt im Öl offenbar die gleichen Veränderungen hervor, die es im Betriebe der Wollkammererei durchmacht. Ein reines Olivenöl hatte die Jodzahl 83,0, nach Behandlung mit einem h. Luftstrom 50,4, während das aus Wolle zurückgewonnene Öl die Jodzahl 52,0 hatte.

Vf. schlossen aus ihren Verss., daß der Gehalt an freier Ölsäure für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Olivenöles in der Wollkammererei nicht die ihnen bisher zugemessene Bedeutung hat, vielmehr der Gesamtcharakter des Öles in Betracht komme, u. das Verhalten des Öles bei Behandlung mit einem h. Luftstrom in dünner Schicht ein sicheres Urteil über den technischen Wert des Öles zulasse. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 534—36. 31/5. [20/3.] Bradford.) WOX.

W. Herzberg, *Normalpapiere*. Unter Hinweis auf die früheren Angaben (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 21. 200; C. 1904. I. 1304) teilt Vf. das Ergebnis der im Jahre 1904 vom Amt ausgeführten Unterss. von Papieren mit. Wie eine Gegenüberstellung mit den in früheren Jahren untersuchten Papieren lehrt, hat sich das Verhältnis der vorschriftsmäßig gelieferten Papiere zu den nicht ausreichenden, besonders gegenüber 1903, kaum geändert und betrug bei den verschiedenen Papieren 87—90%. (Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West. 22. 251—62. 1904. Abt. 3. [papier- u. textiltechn. Prüfung-].) ROTM-Breslau.

C. Bartsch, *Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren*. Fettdichte Pergamentpapiere prüft man in der Praxis vielfach mit der sogenannten *Blasenprobe*, indem fettdichte Pergamentpapiere beim Erhitzen über einer Flamme stellenweise blasenartig aufgetrieben werden. Die Blasenbildung wird dadurch erklärt, daß die äußeren Schichten des Pergamentpapieres infolge ihrer Undurchlässigkeit die beim Erhitzen sich im Inneren bildenden Wasserdämpfe nicht schnell genug hindurchlassen u. so

unter Sprengung der Schichten zur Blasenbildung führen. Ferner gelten als fett-dicht auch diejenigen Pergamentpapiere, die beim Verreiben von einigen Tropfen Terpentinöl nichts durchschlagen lassen. Im Amte selbst werden zur Prüfung auf Fettdichtigkeit kleine Proben von Schmalz, Butter u. Speck in etwa 10×15 cm großen Stücken von Pergamentpapier briefartig verpackt u. diese, um das Durchschlagen der Fette leichter erkennen zu können, nochmals in derselben Weise in gewöhnliches Schreibpapier eingeschlagen und flach gedrückt. Nach 24-stündigem Liegen der Päckchen bei $18-20^\circ$ wurde festgestellt, ob u. in welchem Maße Fettflecke auf dem Schreibpapier entstanden waren. Diese Arbeitsweise wurde mit der Terpentinölprobe — 4—5 Tropfen Terpentinöl wurden auf einem Stück Pergamentpapier von etwa Quartbogengröße mit dem Finger kräftig verrieben und auf der Unterlage von gewöhnlichem Schreibpapier das Auftreten etwaiger Fettflecke beobachtet — und mit der Blasenprobe verglichen. Bei dieser wurde ein Stück Pergamentpapier kurze Zeit in die Flamme eines kleingestellten Bunsenbrenners gehalten. Bei Vergleichsversuchen ergab sich: Die Blasenprobe läßt im allgemeinen auf die Fettdichtigkeit eines Papierses schließen. Allerdings zeigen Pergamentpapiere auch dann Blasenbildung, wenn sie vereinzelte Löcher haben. Die Terpentinölprobe ergab große Übereinstimmung mit der Einschlagsprobe. Diejenigen Papiere, die für Terpentinöl durchlässig sind, sind es auch stets für Speck, in vielen Fällen auch für Schmalz u. Butter. Diese beiden letzteren Fette stellen geringere Anforderungen an die Fettdichtigkeit eines Pergamentpapiers als Speck, weil dieser bereits bei $18-20^\circ$ leicht flüssige, ölige Bestandteile absondert. Ein Pergamentpapier kann daher für das eine Fett durchlässig, für das andere aber undurchlässig sein. Jedenfalls sind die bei der Prüfung mit Terpentinöl nicht durchschlagenden Pergamentpapiere sicher fett-dicht für Speck, Schmalz u. Butter. Einen besonderen Vorteil gegenüber den anderen beiden Prüfungsmethoden bietet die Terpentinölprobe noch insoweit, daß sie die im Pergamentpapier enthaltenen Löcher, welche die Ursache des häufig vorkommenden punktwweisen Durchdringens sind, deutlich anzeigt. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 22. 290—91. 1904. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüf.]) ROTH-Breslau.

Wilhelm Wagner, *Prüfung von afrikanischen Hölzern*. Das Probematerial bestand aus einer großen Anzahl von Rund- und Halbholzabschnitten, die, vom Antragsteller bezeichnet, nach seinen Angaben einer eigenen Anpflanzung in Johannesburg (Transvaal) entstammten und 16 Arten *Eucalyptus*, 2 Arten *Acacia* u. eine Art *Casuarina* darstellten. Die Prüfung erstreckte sich auf a) Feststellung des Aussehens durch photographische Aufnahmen, b) Beobachtung des Verhaltens beim Bearbeiten, c) Best. des Raumgewichts im lufttrockenen Zustande, d) Best. der Druckfestigkeit und e) Best. der Biegefestigkeit. Dabei ergab sich, daß diese afrikanischen Hölzer bei ihrem vom Antragsteller angegebenen geringen Alter verhältnismäßig hohe Festigkeitszahlen zeigten. Die gefundenen Werte sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt und mit anderen bisher untersuchten Hölzern, insbesondere mit dem in Deutschland gebräuchlichsten Bauholz, der Kiefer — Druckfestigkeit derselben nach 310 im Materialprüfungsamt ausgeführten Versuchen $498 \text{ kg/qem} = 100$ gesetzt — verglichen. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 22. 269—89. 1904. Abt. 1 [Metallprüfung].) ROTH-Breslau.

Alan A. Claflin, *Schnellgerbung von Sohlleder*. Vf. bespricht die Entw. der Schnellgerberei bei Sohlleder, die bereits eine derartige Höhe erreicht hat, daß ihre Prodd. in jeder Beziehung mit den Durchschnittsledersorten der alten Verff. einen Vergleich aushalten können. Probleme, die noch nicht gel. sind, sind die Verwendung des Formaldehyds bei der Schnellgerbung, der Ersatz von Quebracho

durch Kastanienholzextrakt, die Vermeidung von Tanninverlusten bei der Bleiche. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 387—90. 29/4. [20/1.] New-York.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 160102 vom 31/1. 1902. [4/7. 1905].

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid*. Beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid entweichen gasförmig schweflige S. und Salzsäure, die auch bei sorgfältigster Kühlung einen hohen Gehalt an Sulfurylchlorid mit sich führen, so daß z. B. beim Chlorieren von überschüssigem Toluol (2 Mol.) mit Sulfurylchlorid (1 Mol.) die unmittelbare Ausbeute, auf letzteres berechnet, nur etwa 60% der Theorie beträgt. Das entweichende Gasgemisch läßt sich aber in vorteilhafter Weise wiederum in Sulfurylchlorid überführen, wenn man es in rauchende Schwefelsäure einleitet. Dabei geht sowohl die Salzsäure, als mitgerissenes Sulfurylchlorid in Chlorsulfosäure über, und letztere kann bekanntermäßen leicht in Sulfurylchlorid verwandelt werden.

Kl. 12o. Nr. 161512 vom 17/4. 1903. [29/6. 1905].

Rudolph Koepp & Co., Östrich i. Rheingau, *Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten*. Die Darst. von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten kann man glatt mit fast theoretischer Ausbeute durchführen, wenn man die Rk. in Ggw. einer verhältnismäßig sehr geringen Menge (etwa 1%) von Alkali ausführt; das Formiat wird hierbei schnell in dünnfl. Zustand versetzt, und es findet anscheinend auch eine katalytische Wrkg. des Alkalis statt, denn beim Erhitzen eines Gemisches von 10 kg Natriumformiat mit 100 g Ätznatron beginnt die Wasserstoffentw. schon bei 290°, es findet ein allmähliches Festwerden statt, und bei 360° enthält das Gefäß technisch reines Oxalat von poröser Form und weißer Farbe. Als Ersatz für Ätznatron sind in der Patentschrift noch Alkali-superoxyd, -plumbat, -amid, -alkoholat und -phenolat erwähnt.

Kl. 22a. Nr. 160816 vom 15/4. 1904. [22/5. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152373 vom 12/6. 1903;

vgl. das frühere Zus.-Pat. 160790, S. 284.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs*. Ersetzt man weiter in dem Verf. des Pat. 152373 das dort verwendete Trioxyphenylosindulin durch diejenigen Prodd., welche man durch Verschmelzen von Benzolazomonoaryl- α -naphtylamin mit p-Aminophenol gemäß Pat. 160815 (vgl. vorstehend) gewinnt, so erhält man gleichfalls Schwefelfarbstoffe mit im allgemeinen gleichen Eigenschaften, doch färben sie die Baumwolle in wesentlich reineren und blauerem Tönen an, die auch anscheinend noch etwas besser einer Seifenwäsche widerstehen.

Kl. 22a. Nr. 161515 vom 25/2. 1903. [22/6. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle klar gelb färbenden Schwefelfarbstoffs*. Ein in Schwefelnatriumlsg. mit gelber Farbe löslicher und aus dieser Lsg. ungebeizte Baumwolle klar gelb färbender Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn man Mono-

acet-1:2:4-triaminobenzol, erhalten durch Reduktion von *1:2:4-Dinitroacetanilid*, mit Schwefel über den F. dieser beiden Körper erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 161665 vom 20/8. 1902. [27/6. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung blauer Schwefelfarbstoffe. Blaue Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man *Dialkyl-p-amino-p'-oxy-m'-m'-dichlordiphenylamin* mit Schwefel und Schwefelalkali mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf Temperaturen von etwa 90° und darüber erhitzt. Das Dialkyl- beispielsweise das Dimethyl-p-amino-p'-oxy-m'-m'-dichlordiphenylamin wird erhalten, wenn man das aus Dimethyl-p-phenylendiamin und o-o-Dichlorphenol erhaltene Indophenol in Schwefelnatriumlg. löst (reduziert) und die Lsg. mit Bicarbonat fällt. Das Dimethyl-p-amino-p'-oxy-m'-m'-dichlordiphenylamin scheidet sich dabei fast weiß in Form kleiner Kriställchen aus. Dieselben oxydieren sich sehr leicht an der Luft zu grünen Kristallen des entsprechenden Indophenols. Man kann auch die Darst. des o-o-Dichlorphenols mit derjenigen des Indophenols zu einer einzigen Operation vereinigen, indem man nämlich Phenol in Alkali löst, hierzu die für o-o-Dichlorphenol berechnete Menge Chlorkalk- oder unterchlorigsäure Natriumlg. (2 Mol. NaOCl auf 1 Mol. Phenol) zufließen läßt, sodann nach beendigter Einw. die berechnete Menge Dimethyl-p-phenylendiaminlg. hinzufügt, mit unterchlorigsäurem Salz, Ferricyankalium oder einem anderen Oxydationsmittel zum Indophenol oxydiert, dieses isoliert und zur Leukoverb. mit Schwefelnatrium reduziert. Man erspart hierdurch die lästige und kostspielige Isolierung des Dichlorphenols. Zweckmäßig nimmt man einen Überschufs an Dichlorphenollauge.

Kl. 22a. Nr. 161463 vom 8/6. 1902. [19/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149989 vom 29/5. 1902; vgl. C. 1904. I. 910.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man an Stelle von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren verdünntere Halogenwasserstoffsäuren verwendet mit der Maßgabe, daß man bei zunehmender Verdünnung der S. deren Menge verringert, um die B. von Bromisatin nach Möglichkeit einzuschränken.

Kl. 80b. Nr. 160780 vom 22/6. 1901. [22/5. 1905].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, Verfahren zur Herstellung von Tonwaren aller Art. Korund ist bereits mit Vorteil als Zusatz bei Herst. von Tongefäßen für die chemische Industrie nach Pat. 168336 (vgl. C. 1905. I. 911) verwendet worden. Auch *künstlicher Korund* (*geschmolzenes Aluminiumoxyd*), der sich als Abfallprod. des „*Thermitverfahrens*“ ergibt, ist bereits bei der Herst. von Schleifscheiben benutzt worden. Es hat sich nun ergeben, daß sich dieser künstliche Korund vorteilhaft überhaupt als Ersatz des in der Keramik bereits benutzten natürlichen Korunds und überhaupt als Zusatz bei Herst. keramischer Gegenstände derart verwenden läßt, daß das künstlich hergestellte, geschmolzen gewesene Aluminiumoxyd (künstlicher Korund) in erforderlicher Menge und in geeigneter Korngröße mit tonigen Bindemitteln gemengt, geformt und gebrannt wird. Hierbei vollendet sich die Volumenänderung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, und beim Erhitzen über diesen Punkt treten, selbst wenn dasselbe wiederholt geschieht, weitere Volumenveränderungen nicht ein.