

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 18.

1. November.

Apparate.

Paul Schlippe und Th. Lutz, *Reagierglasgestell mit Tafelfläche und einer zweiseitig bemalten auswechselbaren Rückwand*. Das Gestell trägt vorn eine matte Glasscheibe für Bleistiftnotizen, hinten eine verschiebbare Rückwand, welche auf der einen Seite hell, auf der anderen dunkel bemalt ist, was die Farbe der Rkk. deutlicher hervortreten läßt. — DRGM. — Zu beziehen von WARMBRUNN, QUILTIZ & Co., Berlin. (Chem.-Ztg. 29. 1088. 11/10.) BLOCH.

H. Vollers, *Filtrieren mit Goochziegeln*. Der neue Filtriertiegel aus Porzellan oder Platin hat einen cylindrisch nach innen eingedrückten, seitlich durchlöcherten Boden. Hierdurch können nicht Teilchen des Asbests aus den Löchern des Bodens herausfallen, auch wird das Asbestfilter derartig festgehalten, daß eine Lockerung ausgeschlossen ist, selbst bei teilweise bis ganz nach unten hin abgebrochener äußerer Porzellanwandung. Das Asbestfilter kann kräftig in den Tiegel hineingeprefst werden. Bei zu langsamem Filtrieren ist es nötig, mit einer gebogenen Nadel in die seitliche Durchlöcherung hineinzustecken. — DRGM. — Zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. (Chem.-Ztg. 29. 1088. 11/10.) BLOCH.

Berthelot, *Durchlässigkeit glasiger Stoffe für Gase*. 1. *Gläser aus Kieselsäure oder geschmolzenem Quarz, ihre Anwendung in der Chemie und ihre Permeabilität*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 817. 1159; C. 1905. I. 1201. 1578.) Nachzutragen ist, daß Vf. KW-stoffe im geschlossenen Quarzglas erhitzt hat. Nach dem 1-stdg. Erhitzen von Naphtalin bei 1300° bleibt nur Kohle zurück, der Wasserstoff ist langsam hindurchdiffundiert. Beim Erhitzen von Formaldehyd auf 1300° scheidet sich zuerst ebenfalls Kohle ab; bei weiterem Erhitzen verschwindet diese jedoch vollständig. Das Gas im Innern enthält O₂, CO₂ u. N₂. Es ist also Luft während des Vers. hindurchdiffundiert. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 145—64. Oktober.)

2. *Permeabilität von Glasgefäßen*. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 164—73. Oktbr. — C. 1905. II. 1.) SACKUR.

E. Grimsehl, *Voltameter*. Nach Angaben des Vfs. gefertigten A. KRÜSS, Hamburg, und E. SEYBOLDS Nachf., Köln a. Rh., 2 Apparate zur Messung des Stromes durch Elektrolyse des W., von denen der eine die entstehenden Gase H₂ und O₂ getrennt, der andere sie gemeinsam auffängt, und die beide vor allem zum Gebrauch im Schülerpraktikum dadurch zweckmäßig eingerichtet sind, daß man die Klemmschrauben der Stromzuleitung an Metallringen angebracht hat, die fest um die Röhren liegen, in denen die Elektroden eingeschmolzen sind. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 283—84. Sept. Hamburg.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Kobaltieren der Zinkgranalien für die Wasserstoffentwicklung*. Zinkgranalien, die man einige Zeit in Chlorkobaltlsg. hat liegen lassen, der man einige IX. 2.

Tropfen H_2SO_4 zugefügt hat, geben schon mit wenig konz. H_2SO_4 eine gleich zu Anfang kräftige H_2 -Entw. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 290. Sept. Dresden.)
LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lord Blythwood und H. S. Allen, *Dewars Methode zur Erzeugung hoher Vakua*. Durch fl. Luft gekühlte Holzkohle absorbiert Gase so vollständig u. rasch, daß man mit ihrer Hilfe ohne Luftpumpe Röntgenröhren herstellen kann. Quantitative Unterss. über die anfängliche Absorptionsgeschwindigkeit bei einem Überschuss von Luft führten zu dem Ergebnis, daß der Logarithmus des Druckes zunächst linear mit der Zeit abnimmt. Die Geschwindigkeit der Absorption $\frac{dx}{dt}$ ist dann $\frac{dx}{dt} = \lambda(\xi - x)$, worin x die zur Zeit t , ξ die nach Beendigung der Absorption aufgenommene Luftmenge bedeutet. Bei Anwesenheit von viel Holzkohle und wenig Luft ist die Absorption fast vollständig. In jedem Zeitmoment ist der Druck p gegeben durch die Gleichung: $\log p = A - \lambda t$. Bei sehr geringen Drucken geht diese über in die Gleichung: $\log(p - p_0) = A - \lambda t$, weil dann der Enddruck p_0 nicht mehr vernachlässigt werden darf. Die in der Zeiteinheit aufgenommene Gasmenge ist daher nicht von der absoluten Größe des Gasdruckes, sondern nur von der schon vorher aufgenommenen Gasmenge abhängig. Jedes Oberflächenelement der Holzkohle scheint daher ein ganz bestimmtes Quantum Gas aufnehmen zu können. Zur raschen Erzielung hoher Vakua empfiehlt es sich, das betreffende Gefäß erst mit der Luftpumpe zu evakuieren und dann die letzten Spuren von Luft durch die gekühlte Holzkohle absorbieren zu lassen. (Philos. Mag. [6] 10. 497—512. Oktober. BLYTHSWOOD Lab. Renfrew.) SACKUR.

Geoffrey Martin, *Über die Bedingung, welche die chemische Ähnlichkeit von Elementen und Radikalen bedingt*. Chemisch ähnliche Elemente üben auf die gleichen Elemente oder Radikale proportionale Affinitätskräfte aus, chemisch ungleiche Elemente dagegen nicht. Übt A auf die Stoffe $A, B, C \dots$ die Kräfte $f_1, f_2, f_3 \dots$ und B entsprechend $f'_1, f'_2, f'_3 \dots$ aus, so ist, wenn A und B einander chemisch ähnlich sind: $\frac{f_1}{f'_1} = \frac{f_2}{f'_2} = \frac{f_3}{f'_3} \dots = K$. So gelten z. B. für die Verbb. von Cl und F mit H und Si die thermochemischen Beziehungen:

$$\begin{aligned} (F, \frac{1}{4}Si) = f_1 = 67,3 & - (Cl, \frac{1}{4}Si) = 39,4 = f'_1; \\ (F, H) = f_2 = 37,6 & - (Cl, H) = 22,0 = f'_2 \text{ und} \\ \frac{f_1}{f'_1} = 1,71, \frac{f_2}{f'_2} = 1,70. \end{aligned}$$

Die obige Gleichung gilt nicht ganz exakt, weil die Elemente einander nicht völlig ähnlich und die Wärmetönungen kein genaues Maß für die Affinitätskräfte sind. Daß sie für chemisch unähnliche Elemente auch nicht annähernd zutrifft, wird an den Verbb. von H und Cl mit Li, Na, C, Si, N, P, As, Sb, O, S und von J und O mit den Metallen gezeigt. Die Werte $\frac{f_n}{f'_n}$ sind von verschiedenen Vorzeichen und völlig verschiedener Größe. Als Beispiele für chemisch ähnliche Elemente werden die Verbb. von Cl und Br mit den Metallen, von Cl und F, ferner von Na und K, von K und Cs, von Zn und Cd, von B und Si, von Ca und Sr, von Sr u. Ba, von Ni u. Co und Sb u. Bi durchgerechnet. Die Abweichungen

der Werte $\frac{f_n}{f'_n}$ voneinander betragen für diese Elementenpaare niemals mehr als wenige Prozente. (The Journ. of Physical Chem. 9. 562—72. Oktober. Kiel, Univ.) SACKUR.

Paul Saurel, *Indifferente Punkte*. Am indifferenten Punkt eines bi- oder multivarianten Systems ist die Temperatur ein Maximum oder Minimum aller Temperaturen, bei dem das System unter gegebenem Druck im Gleichgewicht bestehen kann, und ebenso ist der Druck bei gegebener Temperatur ein Maximum oder Minimum. In manchen Fällen läßt sich jedoch zeigen, daß die Temperatur ein Maximum und in andern, daß der Druck ein Minimum sein muß. (The Journ. of Physical Chem. 9. 556—57. Oktober. [15/4. 1904.] New-York.) SACKUR.

Wilder D. Bancroft, *Indirekte Analyse in mehrfach zusammengesetzten Systemen*. Eine einfache Methode der indirekten Analyse kann man an Verss. von MOROZEWICZ klar legen (TSCHERMAKS Mitt. [2] 18. 1; C. 99. I. 54). MOROZEWICZ schmolz Mineralien und versuchte, die Schmelze in HCl zu lösen. Die Differenz in der prozentischen Zus. der Schmelze u. der Mutterlauge ergibt die Zus. des unl. Teiles. An der Hand von 2 Mineralien wird die Bedeutung dieser Analysenmethode erläutert. (The Journ. of Physical Chem. 9. 558—61. Oktbr. Cornell Univ.) SACKUR.

P. Ewers, *Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen*. Vf. rekapituliert die früheren, zahlreichen Arbeiten ausführlich u. beschreibt seine Apparatur. Auf die eingehende Beschreibung der Darstellungs- und Reinigungsweise der Gase He, A, H₂, N₂ sei ausdrücklich hingewiesen. Die Entladungsvorgänge in Gasen sind gegen Spuren von Verunreinigungen außerordentlich empfindlich. Auf den physikalischen Inhalt der Arbeit (Best. des Minimumpotentials und der Stromcharakteristiken bei positiver und negativer Entladung, bei verschiedenen Drucken und bei Temperaturen, die zum Teil bis —190° heruntergehen) kann nicht näher eingegangen werden. Vf. resümiert, daß bei n. Spitzenentladung bei gegebener disponibler Spannung die erhaltenen Stromstärken für die untersuchten einatomigen u. zweiatomigen Gase bei Druckänderungen einfach der mittleren freien Weglänge des Gasmoleküls proportional sind. (Ann. der Physik [4] 17. 781—860. 26/9. 1905. [30/11. 1904.] Phys. Inst. Kgl. Techn. Hochsch. München.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Warburg und S. Williams, *Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen*. (Ann. der Physik [4] 17. 977—85. — C. 1905. I. 1625.) W. A. ROTH-Berlin.

J. M. W. Slater, *Emission negativer Elektrizität von Radium- und Thoriumemanationen*. J. J. THOMSON hat gezeigt (Proc. Cambr. Phil. Soc. 13. I. 49; C. 1905. I. 1206), daß Polonium und Radium auch β -Strahlen von geringer Geschwindigkeit aussenden. Die Verfasserin untersucht, ob solche langsame Kathodenstrahlen auch von Ra- und Th-Emanation ausgesendet wurden, die nach allgemeiner Auffassung nur α -Strahlen entsenden. Ein Goldblattelektroskop stand durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einem Behälter von Radiumbromid in Verb. und wurde unter Benutzung von Holzkohle und fl. Luft gut evakuiert. Bei einer Anfangsladung von ± 200 Volt fielen die Blätter bei positiver Ladung um 6 Skalenteile pro Stunde, bei negativer um 1,7 pro Stunde zusammen. Die Entladung wurde in beiden Fällen beschleunigt durch Entfernung des Gefäßes mit Holzkohle, wenn also mehr Emanation in das Innere des Elektroskops dringen konnte. Es findet daher eine beträchtliche Emission von negativen Strahlen statt. Um zu entscheiden, ob diese von der Emanation oder der induzierten Aktivität herrühren, wurde eine andere Versuchsanordnung gewählt, derart, daß die seit längerer Zeit

angesammelte Emanation plötzlich das Elektroskop treffen und dann rasch durch Absaugen mittels Holzkohle und fl. Luft entfernt werden konnte. Es zeigte sich, daß die Abnahme der Ladung durch die Ggw. der Emanation selbst verursacht wird. Zu dem gleichen Ergebnis führten Verss. über den zeitlichen Verlauf der Entladungsfähigkeit der Emanation, wenn das Elektroskop vom Radium durch Abschmelzen getrennt wurde. Die entladende Wrkg. der Emanation nahm nach einem Exponentialgesetz ab und sank in etwa 4 Tagen auf den halben Wert.

Ähnliche Verss. wurden mit Th-Emanation ausgeführt. Auch diese sendet langsame negativ geladene Strahlen aus. Bei beiden Emanationen ist der Betrag der abgegebenen negativen Elektrizität beträchtlich größer als der in den α -Strahlen enthaltene an positiver. Dann müssen die sogenannten induzierten Aktivitäten positiv geladen sein, und es wird erklärlich, daß sie sich im elektrischen Felde an der negativen Elektrode festsetzen. (Philos. Mag. [6] 10. 460—66. Okt. Cambridge. CAVENDISH-Lab.) SACKUR.

G. A. Blanc, *Radioaktive Bestandteile der Sedimente von Echaillon und Salins Moutiers*. Vf. hat über diese Quellen in Savoyen eine vorläufige Mitteilung erscheinen lassen (Philos. Mag. 9. 148; C. 1905. I. 324). Vf. beschreibt die chemische Behandlung der Sedimente ausführlich. Das gefällte Sulfat nimmt nach der Fällung nur sehr wenig an Radioaktivität zu, im Gegensatz zu anderen Ra-Präparaten. Vielleicht ist in den unl. Sulfaten neben Ra noch ein anderes aktives Element enthalten. Der Ammoniaknd. ist mehrere 100-mal stärker aktiv als Thoriumhydroxyd. Der Aktivitätsabfall der Emanation und der induzierten Aktivität entspricht vollständig dem der Thoriumsalze. Die Radioaktivität ist keine Eigenschaft des Th selbst, sondern eines beigemengten, stark aktiven Elementes, das bisher noch nicht isoliert ist, und von dem man noch nicht weiß, ob es ein Umwandlungsprod. des Th ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 322—28. 17/9. Inst. f. pharm. Ch. Kgl. Univ. Rom.) W. A. ROTH-Berlin.

Hugo Kauffmann, *Über die Erforschung der Fluoreszenz*. Die Erscheinung der Fluoreszenz hat bisher bei den Chemikern weit weniger Beachtung gefunden, als sie verdient, trotzdem aus dem Auftreten oder Ausbleiben dieses Phänomens häufig ebenso sichere Schlüsse auf die Reinheit einer Substanz gezogen werden können, wie z. B. aus der Feststellung des F. — Das *Wesen der Fluoreszenz* besteht darin, daß unter Anregung durch das Licht manche Stoffe das Vermögen erlangen selbststrahlend oder selbstleuchtend zu werden. Die Farben des erregenden u. des ausgestrahlten Lichtes sind im allgemeinen verschieden; im Sinne des STOKESSchen Satzes hat das erregende Licht meist eine kleinere Wellenlänge als das ausgestrahlte. Ist einmal das Umgekehrte der Fall, so pflegt das Fluoreszenzlicht außerordentlich schwach zu sein. — Bei Lagg. ist die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes abhängig von der Konzentration, da die Fl. einen Teil dieses Lichtes selbst absorbieren, u. zwar im allgemeinen um so mehr, je konzentrierter sie sind. Von der Absorption wird in der Regel der dem Violett zu gelegene Teil des bei der spektroskopischen Unters. zutage tretenden hellen Bandes am stärksten betroffen; es erscheint deshalb das Maximum der Intensität mehr nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben; *Methylnaphthakridin* z. B. fluoresziert in sehr verd. Lagg. violett, in konz. blau.

Auf Grund des von ihm in den letzten Jahren gesammelten Tatsachenmaterials ist Vf. zu der Überzeugung gelangt, daß die Fluoreszenz zweifellos eine ausgeprägt konstitutive Eigenschaft ist. Die sich in der Fluoreszenz kundgebende besondere Art des *Lumineszenzvermögens* kann nicht nur durch das Tageslicht, sondern auch durch Teslaströme oder Radiumstrahlen angeregt werden; von

letzteren sind vor allen die magnetisch leicht ablenkbaren β -Strahlen wirksam, während γ - u. Röntgenstrahlen nur geringen Einfluss haben. — Wie hauptsächlich das Studium des Verhaltens der Dämpfe gegen Teslaströme gezeigt hat, sind in aromatischen Verbb., welche Fluoreszenz aufweisen, neben den *luminophoren* auch *fluorogene Gruppen* vorhanden. Zu ersteren gehört in erster Linie der *Benzolring*, der jedoch nur unter bestimmten Zustandsbedingungen (vgl. Vf., S. 965) wirksam ist. Eine der letzteren, die sich durch das Auftreten magneto-optischer Anomalien kundgibt, bedingt speziell die violette Lumineszenz. — Als fluorogen funktioniert vor allem die *Carboxylgruppe*, so wird z. B. violett lumineszierendes Anilin durch Übergang in Anthranilsäure fluoreszierend. Ähnlich wie der COOH-Rest verhalten sich auch die *Carboxäthyl-, Carbonamid- und Cyangruppe*, ferner die *Acetylgruppe*; eine der am häufigsten vorkommenden fluorogenen Gruppen ist die *Äthylenbindung*, die auch in Form der *Vinylgruppe* vorhanden sein kann (vgl. KAUFFMANN, BEISSWENGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2941; 38. 789. 793; C. 1904. II. 1211; 1905. I. 864. 865; KAUFFMANN, GROMBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 794; C. 1905. I. 866). — Die Fähigkeit, fluorogen zu wirken, läßt sich bei vielen Gruppen durch cyclische Verkettung mit leuchtfähigen Benzolringen verstärken, bezw. erst hervorgerufen. — Zum Schluss erinnert Vf. an die Verss. von TAPPEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3035; C. 1903. II. 928) und RAAB (Z. f. Biolog. 44. 16; C. 1903. I. 184) über die Einw. des Fluoreszenzlichtes auf Enzyme u. Toxine, sowie an die für das Pflanzenleben gewifs nicht bedeutungslose Fluoreszenz des Chlorophylls, und deutet an, daß die eingehendere Unters. dieses Gebiets nicht nur für die chemischen und physikalischen, sondern voraussichtlich auch für die biologischen Wissenschaften von großer Wichtigkeit werden dürfte. (Chem.-Ztg. 29. 1032—34. 30/9. [25/9.*] Meran. 77. Versamml. Deutscher Naturforscher u. Ärzte.) STELZNER.

Harold A. Wilson, *Elektrisches Leitvermögen von Flammen*. In einer nicht-leuchtenden, 20 cm langen und 4 cm hohen Leuchtgasflamme waren 2 parallele Pt-Scheiben von je 1 cm Durchmesser als Elektroden angebracht. Die Stromstärke wurde mit einem Galvanometer, die Spannung elektrostatisch gemessen. Bei Spannungen zwischen 2 u. 600 Volt stieg die Stromstärke mit wachsender Spannung bei konstantem Elektrodenabstand, mit wachsendem Abstand u. konstanter Spannung nahm sie nur wenig ab. Mit Hilfe einer dritten Elektrode wurde der Potentialfall zwischen den beiden Elektroden gemessen. Derselbe ist sehr stark in unmittelbarer Nähe der beiden Bleche, im übrigen Zwischenraum ist er gleichförmig. Die gesamte Potentialdifferenz V ist sonach aus drei Gliedern zusammengesetzt, den Spannungsgefällen an den Elektroden V_1 und V_2 und einem dritten Gliede, das dem Abstände d und der Stromstärke C proportional ist: $V = V_1 + V_2 + A \cdot C \cdot d$. Es ergibt sich aus den Verss., daß C der Quadratwurzel aus $V_1 + V_2$ proportional ist, daß also $V = \frac{C^2}{B^2} + A C d$ ist. Beim Einbringen von Salzdämpfen in die Flamme wurde ein starkes Anwachsen des Stromes erst dann beobachtet, als die Dämpfe in Berührung mit der negativen Elektrode kamen. Durch 2 mit einem Quadrantenelektrometer verbundene Pt-Drähte konnte die Spannungsdifferenz zwischen beliebigen Punkten gemessen werden. Bei 700 Volt Spannung zwischen den Elektroden betrug die Potentialdifferenz in der Mitte 1,6 Volt pro cm. Durch Einbringen von K_2CO_3 fiel dieselbe auf einen kleinen Bruchteil von 1 Volt. Daraus wird berechnet, daß die Stromstärke nur um $\frac{1}{400}$ ihres Betrages durch den Dampf vermehrt wird, eine Größe, welche sich der Beobachtung entzieht. Wenn die Kathode mit K_2CO_3 bedeckt wird, so nimmt die Stromstärke bei Entfernung der Anode zunächst sehr rasch, dann langsam ab. Ist die Kathode mit NaCl bedeckt, so sinkt die Stromstärke mit wachsender Entfernung fast linear. Es scheint, daß der Dampf von

NaCl überall in der Flamme ionisiert ist und nicht nur in der Nähe der Kathode. Die früher vom Vf. geäußerte entgegengesetzte Ansicht scheint irrtümlich zu sein. Bei keinem der angestellten Verss. war der Sättigungsstrom erreicht. (Philos. Mag. [6] 10. 476—85. Okt. Cambridge.)
SACKUR.

Peter Bergell, *Vergleich zwischen den organischen und anorganischen Fermenten*. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Fermentgruppen ist nur möglich hinsichtlich ihrer Wirkungsweise; wir haben Rkk. zu vergleichen, keine Materien. Der erste, der den Begriff der Katalyse kombinatorisch definiert hat, war BERZELIUS; OSTWALD verdanken wir die heutige Definition der Katalyse als Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Katalysatoren sind Substanzen, welche an und für sich verlaufende chemische Rkk. beschleunigen. BREDIG hat zuerst Vergleiche zwischen organischen Fermenten und anorganischen Katalysatoren angestellt. Vf. geht näher auf die von BREDIG an seinem idealen Ferment, den Platinsolen, festgestellten Gesetze der chemischen Kinetik des Fermentvorganges ein und auf den Vergleich derselben nicht mit der H_2O_2 -Katalyse durch organische Enzyme, sondern mit dem Emulsin und dem Invertin. Vf. zählt nun wesentliche Gruppen von Vergleichsmomenten auf, welche BREDIG schliesslich zu dem Resultat geführt haben, daß die Platinsolen mit Recht als anorganische Fermentlsgg. zu bezeichnen sind.

Die Platinsolen sind, ebenso wie die organischen Fermente kolloidal, d. h. sie sind keine echten Lsgg., sondern Suspensionen feinsten mkr., nicht sichtbarer Teilchen. Enzyme und kolloidale Metalllsgg. sind daher heterogene Katalysatoren. Die H_2O_2 -Katalyse durch kolloidales Pt ist eine Rk. erster Ordnung, sie ist monomolekular, und ihre Geschwindigkeit ist bestimmbar. Die Inversion des Rohrzuckers und die Glucosidhydrolyse nähern sich dem logarithmischen Gesetze der Platin-katalyse, ohne ihm zu folgen. Diese unvollständige Übereinstimmung erklärt BREDIG dadurch, daß man die gewöhnlichen Gleichungen der chemischen Kinetik nicht direkt auf die Enzyme übertragen kann. Die letzteren werden ungleich mehr beeinflusst durch die Änderung des Mediums, und es kommt zu einer Disproportionalität zwischen Geschwindigkeit und Katalysatormenge. Die Platinsolen sind ein Ferment, bei dem sich alle Fehlerquellen (Vorbehandlung der Metalle, Vorwärmen derselben — die sogen. Hysteresis —) ausschliessen oder als Fehlerquellen dosieren lassen. Ein Gleichgewichtszustand tritt nicht ein oder ist nicht nachweisbar, dagegen tritt bei den Enzymen ein solcher ein. Man trifft auf kompensierende Bedingungen, der Prozeß kann sogar Reversionen zeigen, und ein falsches Gleichgewicht tritt ein. Die Änderung des Mediums hat hier einen unbedingten Einfluss, auch ein Zerfall der Enzyme scheint vorhanden zu sein. Bei Berücksichtigung des labilen, mikroheterogenen, kolloidalen Zustandes der Enzyme aber findet man, was die chemische Kinetik anlangt, die Enzymwrkg. nicht wesentlich von der Kontaktwrkg. anderer Katalysatoren unterschieden.

Für organische wie anorganische Fermente existieren Hilfsstoffe, *Zymoexcitatoren*. Bei den Platinsolen ist dies am exaktesten die geringe Menge Alkali, welche enorm steigert und zum Geschwindigkeitsmaximum führt, bei den organischen Fermenten je nachdem Alkali oder SS.

Bei beiden Gruppen gelten für Temperatur und Konzentration analoge Gesetze. Eine auffällige Analogie besteht ferner in der Existenz der gleichnamigen Fermentgifte. Auch die interessanten Erscheinungen der Erholung des Fermentes nach Wegnahme des Giftes, soweit dies gasförmig ist, ist bei beiden beobachtet, ebenso der Einfluss der Mischungsreihenfolge. Diese Summe von Vergleichsmomenten berechtigt dazu, den Satz aufzustellen, daß organische und anorganische Fermentprozesse nach analogen Gesetzen im wesentlichen verlaufen, mithin der Vergleich ein berechtigter ist. Es gilt dies naturgemäß nur für die Fermente, die zur Unters.

dienten, bzw. für die zu der gleichen Gruppe gehörenden. Bezüglich der Unterschiede ist in erster Linie die strenge Spezifität der sog Fermente hervorzuheben. Es spielen dabei sterische Momente eine Rolle, die organischen Enzyme wirken nur auf die eine Hälfte des Racemkörpers, und zwar auf die in der Natur vorkommende. Ein 2. wichtiges Moment ist die Reversibilität der Prozesse mancher Enzyme, die Synthese durch Fermente (Amygdalin, Isomaltose, Butyryn). Der Prozess besteht in der chemischen Verb. des Substrates mit dem Enzym und Aufg. in demselben, unter Berücksichtigung der Oberflächenenergie und der Adsorption. Man müßte daher die organischen Fermente derart gruppieren, daß man den Mechanismus der Fermentwrkg. im chemischen Vorgang am Substrat in erster Linie berücksichtigt. „Die Chemie des Substrats differenziert die Enzyme.“

Würde man unter den organischen Fermenten diejenigen untersuchen, welche im Substrat C vom N trennen, andererseits solche, welche C von C direkt oder durch O verknüpft trennen, so würden auch für den Vergleich mit den anorganischen Fermenten neue Gruppierungen auftreten. Es wäre dann möglich, diesen Vergleich weitgehender und eindeutiger durchzuführen, als man dies heute im Stande ist. Es hat sich jetzt schon ergeben, daß das tryptische Ferment, welches das Tyrosin aus Peptonen und Peptiden abspaltet, kein Antiferment erzeugt und nicht durch manche Fermentgifte, z. B. HgCl_2 , beeinflusst wird. (Z. f. klin. Med. 57. 381—84. I. Med. Univ.-Klin. Berlin.)

PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

P. J. Kirkby, *Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei niedrigen Drucken durch Erhitzen von Platin*. Ein elektrisch erhitzter dünner Pt-Draht ruft auch bei niedrigen Drucken eine Vereinigung von H_2 und O_2 hervor. Die Wrkg. tritt beim allmählichen Erwärmen plötzlich auf und verschwindet ebenso plötzlich beim Abkühlen. Ein 20 cm langer, 0,112 mm dicker Pt-Draht wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen, dessen Boden mit P_2O_5 bedeckt war. Das Rohr wurde mit getrocknetem, elektrolytisch entwickeltem Knallgas gefüllt und mit einer MC LEODSchen Pumpe bis zu einem bestimmten Drucke evakuiert. Die Temperatur wurde aus der Stromstärke und der Spannungsdifferenz berechnet. Bei Drucken von 40—2 mm Hg trat die Druckverminderung, die die beginnende Vereinigung anzeigt, unabhängig vom Druck bei etwa 275° ein. Bei Wiederholung eines Vers. kurz nach erfolgter Abkühlung ist die Temperaturgrenze etwas niedriger. Ein erhitzter Ag-Draht ruft keine Veränderung hervor. Diese ist daher keine Wirkung der Temperatur, sondern eine spezifische des Pt. Erhitztes Pt sendet von 160° an negative Ionen aus; Vf. hat früher gezeigt (Philos. Mag. [6] 9. 171; C. 1905. I. 331), daß die Vereinigungsgeschwindigkeit von verdünntem H_2 u. O_2 beim Durchgang elektrischer Entladung proportional der Anzahl der gebildeten Ionen ist. Daher ist auch im vorliegenden Falle die katalytische Wirkung des Pt eine Folge der Ionisation u. der ihr folgenden Dissociation der Molekeln. (Philos. Mag. [6] 10. 467—76. Okt. Oxford. Lab. v. Prof. TOWNSEND.)

SACKUR.

F. Haber und G. Van Oordt, *Bildung von Ammoniak aus den Elementen*. PERMAN hat in seiner Mitteilung über die Synthese des NH_3 (S. 202) behauptet, die Vff. hätten bei ihren Arbeiten über die NH_3 -B. u. Zers. die Wrkg. von Feuchtigkeitsspuren übersehen. Hierzu bemerken die Vff., daß sie lediglich das B- und Zersetzungsgleichgewicht des NH_3 als trockenes Gas studiert haben, und zwar in Ggw. von Fe und Ni. Der Nachdruck ihrer Verss. fällt darauf, daß mit den über Kalk getrockneten Gasen derselbe Zustand bei derselben Temperatur und Zus. von

beiden Seiten erreicht wurde. PERMANS Ablehnung der Ableitung des Gleichgewichts aus einer Temperatur für andere Temperaturen durch die Vf. geschah ohne jede Begründung. (Z. f. anorg. Ch. 47. 42—44. 3/10. [8/8.] Karlsruhe und Mannheim.) MEUSSER.

William Crookes, Diamanten. Vf. gibt eine ausführliche Übersicht über das natürliche V. der Diamanten u. die mutmaßliche Art ihrer Entstehung; er erörtert die Möglichkeiten, Graphit in Diamanten umzuwandeln, und beschreibt einige neue Verss., durch welche dies gelungen ist (cf. S. 1153). Schliesslich bespricht er die physikalischen Eigenschaften des Diamanten, seine Kristallform, Härte, Lichtbrechung, Absorption, Phosphoreszenz, Tribolumineszenz und seine Verbrennungstemperatur. Im elektrischen Lichtbogen wird Diamant in Graphit verwandelt. (Chem. News 92. 135—40. 22/9. 147—50. 29/9. 159—63. 6/10. [5/9.*]) SACKUR.

Julius Meyer, Atomgewicht des Siliciums. II. Vf. hat vor einiger Zeit über eine Neubestimmung des At.-Gew. des Si berichtet (Z. f. anorg. Ch. 43. 251; C. 1905. I. 657). Darauf hin hatte E. JORDIS brieflich mitgeteilt, dass auch nach seiner Ansicht der bisher angenommene Wert des At.-Gew. zu hoch sei, und hatte gleichzeitig darauf verwiesen, dass SiO_2 , HCl außerordentlich festzuhalten vermag, wodurch möglicherweise der vom Vf. und BECKER ermittelte Wert von 28,21 noch etwas zu hoch ausgefallen sei. Vf. hat diese Möglichkeit als solche anerkannt und deswegen durch seine Unterss. festzustellen versucht, ob zwischen HCl und SiO_2 eine glühbeständige, durch W. verseifbare Verb. vorliegt oder eine Absorptionserscheinung, und bei welchen Temperaturen im letzteren Falle HCl ausgetrieben wird. JORDIS glaubte, durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen zu haben, dass eine Verb. vorliege, indem die den Widerstand zuerst verringernde HCl allmählich anscheinend gebunden wurde, da der Widerstand bald wieder wuchs. Vf. konnte diese Erscheinung dadurch erklären, dass bei grossen Pt-Mohroberflächen durch die HCl-Absorption der Widerstand wieder grösser wird. Es tritt beim Vermischen von Kieselsäurelsg. mit HCl keine Rk. unter B. einer SiO_2 -HCl-Verb. ein, sondern man muss mit VAN BEMMELEN adsorptive Anlagerung an die Solteilchen annehmen. Vf. geht nun auf die von JORDIS angewandte Methode der Cl-Best. im SiO_2 ein u. hält es für wahrscheinlich, dass die gefundene Cl-Menge etwas zu hoch ausgefallen ist, da die Kieselsäure nicht ganz unl. in W. ist. Die Beobachtung von JORDIS, dass Kieselsäure, längere Zeit bei 150° getrocknet, etwas HCl und W. zurückhält, konnte Vf. bestätigen. Der Einfluss der Temperatur äussert sich so, dass mit steigender Temperatur der Cl-Gehalt zurückgeht, dass aber durch kurzes Glühen auch bei Temperaturen von 1280° ein vollständiges Austreiben des Cl nicht möglich ist. Setzt man aber das Glühen längere Zeit fort, z. B. 4 Stunden lang bei 1000°, dann ist die Kieselsäure absolut frei von Cl. In der analytischen Praxis bleibt jedoch mehrmaliges Abdampfen mit W. vorzuziehen. Nach diesen Vorarbeiten untersuchte Vf. nun die Frage, ob das SiO_2 unter den von ihm und BECKER angewandten Bedingungen chlorfrei erhalten wird. Er kommt zu dem Resultate, dass in Übereinstimmung mit JORDIS das At.-Gew. des Si kleiner ist, als man bisher angenommen hat, und dass das von ihm benutzte SiO_2 chlorfrei war. Durch die Revision des At.-Gew. von Cl durch RICHARDS und WELLS erleidet die Zahl eine kleine Änderung und ist in Bezug auf O = 16 und Cl = 35,47 für Si = 28,25. (Z. f. anorg. Ch. 47. 45—55. 3/10. [14/8.]) MEUSSER.

R. W. Wood, Die magnetooptischen Eigenschaften von Natriumdampf und die Rotationsdispersionsformel. Na-Dampf ist ein idealer Stoff zur Unters. der Wirkung eines starken Absorptionsbandes auf die magnetische Drehung der Polarisationsene.

Der hierzu benutzte App. war der folgende: Ein durch Glasplatten verschlossenes Stahlrohr wurde so in einen Elektromagneten geschoben, daß die Kraftlinien des Feldes parallel seiner Längsachse sich befanden. Das Rohr enthielt ein Stück metallisches Na, konnte durch einen herumgewickelten Fe-Draht elektrisch geheizt u. mittels eines Ansatzrohres evakuiert werden. Vor den Enden des Rohres waren NICHOLSche Prismen angebracht; als Lichtquelle dienten die parallel gemachten Strahlen eines Lichtbogens. War die Röhre kalt und die Prismen gekreuzt, so war nach dem Evakuieren in jedem Falle das Gesichtsfeld dunkel. Wurde jedoch die Röhre angeheizt, so erschienen bei Einstellen des Feldes im Gesichtsfelde die D-Linien. Mit Verstärkung der D. des Na-Dampfes verändern sie ihre Abmessungen und Anordnung; die entstehenden Bilder werden durch Photogramme erläutert. Beim raschen Abkühlen der Röhre verschwinden und erscheinen die Linien mehrmals, ein Beweis, daß die Polarisationssebene um ein Vielfaches von 2π gedreht worden ist. Als Maximalwert wurde eine Drehung um 1440° gefunden. Bei stärkerer Erhitzung der Röhre erscheinen auch im roten u. blauen Ende des Spektrums helle Linien, welche den schwarzen Linien des Absorptionsspektrums entsprechen; doch sind einige der stärksten Absorptionslinien im Spektrum der magnetischen Rotation nicht vertreten. Die Rotation der Polarisationssebene für jede einzelne Wellenlänge wurde dadurch gemessen, daß eines der Nichols um verschiedene Winkel gedreht und die Lage der schwarzen Streifen gemessen wurde, von denen der eine sich im Spektrum aufwärts, der andere abwärts bewegte. Das austretende Licht wurde durch ein großes ebenes Gitter spektral zerlegt.

Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben; die D. des Dampfes wurde so weit variiert, daß die Drehung für die Mitte zwischen D_1 u. D_2 von 30 auf 960° wuchs. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den nach einer Formel von DRUDE berechneten Werten ist befriedigend.

Das helle Linienspektrum, das bei gekreuzten Nichols sichtbar wird, erscheint nur, wenn die Röhre völlig luftfrei ist. Zur Vergrößerung der Dispersion wurde ein großes Konkavgitter benutzt und mit ihm das grünblaue Ende photographiert. Das rotgelbe Gebiet wurde mit einem kleinen Gitter aufgenommen. Der Unterschied dieses Rotationspektrums vom Absorptionsspektrum beruht möglicherweise darauf, daß die Linien des ersteren den negativen Ionen, die in ihm fehlenden des letzteren den positiven Ionen zuzuschreiben sind. Sehr auffällig ist es, daß das Rotationspektrum nur auftritt, wenn keine Spuren fremder Gase anwesend sind. (Philos. Mag. [6] 10. 408—27. Oktober. JOHN HOPKINS-UNIV.) SACKUR.

J. A. Harker, *Spezifische Wärme von Eisen bei hohen Temperaturen*. Die spez. Wärme von Fe ist bei hohen Temperaturen nur von PIONCHON 1886 bestimmt worden, doch kommt seinen Angaben wegen der ungenauen Temperaturmessung keine Zuverlässigkeit zu. Vf. erhitzt Eisenbarren mit nur $0,01\%$ C in einem vertikalen, elektrischen Ofen u. mißt die Temperatur mit dem Thermoelement. Dann fällt das erhitzte Eisen mittels einer sinnreichen Vorrichtung senkrecht in ein

T	S	T	S
200	0,1175	800	0,1597
300	0,1233	850	0,1647
400	0,1282	900	0,1644
500	0,1338	1000	0,1557
600	0,1396	1100	0,1534
700	0,1487		

Wasserkalorimeter, wie es Vf. früher zur Best. der spez. Wärme von Dampf benutzt hat. Zur Verhütung von Oxydation muß das Eisenstück von einem Rohr

aus glasiertem Porzellan eingeschlossen sein. Die Resultate für die spez. Wärme zwischen 0° und T° sind im Auszug die obigen.

Oberhalb 900° sinkt also die spez. Wärme mit steigender Temperatur. (Philos. Mag. [6] 10. 430—38. Oktober. National Phys. Lab. Teddington.) SACKUR.

F. Giolitti, *Die Stabilitätsbedingungen einiger Suspensionen*. Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Verss. über die verschiedenen Arten von *Koagulation* beziehen sich hauptsächlich auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lsgg. Doch zeigen auch andere Lsgg., je nach der Herstellungsweise, ganz ähnliche Erscheinungen. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lsgg. kann man durch Kochen von frischem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Essigs. herstellen (ziegelrot, opalesziert im reflektierten Licht) und durch Dialyse von Lsgg. von $\text{FeCl}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ (Lsg. rotbraun, klar). Eine auf die erste Art hergestellte Lsg. läßt auf Zusatz von wenig H_2SO_4 , SO_2 , H_2SeO_3 , HJO_3 , HJO_4 , H_3BO_3 , H_3PO_4 und von Salzen ein in W. unl., gelatinöses Hydrogel fallen. Wenig HCl , HBr , HJ , HNO_3 , HClO_4 , HBrO_4 fällt kaum, größere Mengen schlagen ein feines, ziegelrotes, nicht filtrierbares, in W. l. Pulver nieder. Die SS. der ersten Gruppe wirken alle ungefähr gleich schnell, auch wenn die zugesetzte Menge minimal ist. Bei den SS. der zweiten Gruppe kann man die Konzentration, von der ab vollständige Fällung eintritt, ziemlich scharf bestimmen; z. B. eine 0,116%ige Eisenhydroxyd-Lsg. wird durch HNO_3 vollständig gefällt, wenn deren Konzentration zwischen 0,730 u. 0,773% liegt. Etwas verdünntere HNO_3 -Lsgg. fallen nach einiger Zeit einen Teil des Gel., ein anderer bleibt unverändert in Lsg. Auch der Nd. hat ganz die Eigenschaften des Gel., während das durch die — meistens mehrwertigen — SS. der ersten Gruppe Gefällte in seinen Eigenschaften verändert ist. Auf diese verschiedene Wirkungsweise der Fällungsmittel ist bisher nicht genügend Gewicht gelegt worden. — Die nach GRAHAM durch Dialyse hergestellten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lsgg. zeigen ein weniger gleichartiges Verhalten; die Menge des Nd. wächst allmählich mit der Menge der zugefügten HNO_3 . Vielleicht scheiden sich die Partikelchen von größeren Dimensionen zuerst aus. Mit reinem W. geben sie eine Lsg. wie die aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (unl.) + Essigs. hergestellte (PÉAN DE ST. GILLES). Auf ähnliche Beobachtungen des Vfs. u. anderer Autoren an anderen kolloidalen Lsgg. wird kurz hingewiesen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 181—92. 2/9. Chem. Inst. Univ. Rom.) W. A. ROTH-Berlin.

William Ramsay, *Radiothorium, ein neues Element, dessen Emanation mit der des Thoriums identisch ist*. (Nach Verss. von O. Hahn, vgl. Z. f. physik. Ch. 51. 717; C. 1905. I. 1625.) Die Trennung des neuen radioaktiven Elementes vom Radium ist nicht einfach, weil dieses stets in den Nd. mit hineingeht. Sie gelingt nach dem wiederholten Zusatz von Fe-Salz durch Fällung mit NH_3 . Zur Trennung von Fe kann man entweder die Lsg. in der Kälte mit Ammoniumcarbonat behandeln und nach dem Filtrieren aufkochen, oder man fällt die angesäuerte Lsg. des Sulfats mit wenig NH_3 ; dann fällt das *Radiothorium* vor dem Fe aus, oder man versetzt die angesäuerte Lsg. der Oxalate bis gerade zur Neutralität. Es entsteht ein geringer, flockiger N, der sehr stark aktiv ist und sich nicht im Überschuss von Ammoniumoxalat auflöst, also kein Thorium enthält. Die Rkk. dieser Substanz ähneln denen der seltenen Erden. Ihre Emanation und induzierte Aktivität ist identisch mit der des Thoriums. Das geglühte Oxyd leuchtet hell im Dunkeln, ebenso, wenn es längere Zeit durch fl. Luft gekühlt wird. Beim Stehen verliert sich die Leuchtkraft, ein Beweis, daß sie der induzierten Aktivität zuzuschreiben ist. Die Emanation ruft ebenso wie die des *Aktiniums* auf dem Zinksulfidschirm die Erscheinung des Scintharoscops hervor. Beide Emanationen steigen in die Höhe; sie scheinen daher leichter zu sein als Luft, obwohl die Emanation des Ra für schwerer gehalten wird. Einige mg des Radiothoriums geben eine Quantität Emanation, welche etwa der

Emanation des 500000fachen Gewichtes vom Thorium entspricht. Die entladene Wirkung auf das Elektroskop ist etwa halb so groß, wie die der gleichen Gewichtsmenge von RaBr₂. Diese letztere Zahl gilt nur für die β -Strahlen beider Substanzen. Wahrscheinlich ist die Radioaktivität des Th einer geringen Beimengung des neuen Elementes zuzuschreiben, für welches sich daher der Name *Radiothorium* eignet. Durch Ausfällung einer Lsg. von Th- u. Ba-Salzen mit H₂SO₄ und Trennung des event. vorhandenen Ra nach einer der oben beschriebenen Methoden kann man geringe Mengen eines stärker aktiven Stoffes erhalten. Für die Zers. des Th gilt wahrscheinlich der folgende Stammbaum:

1. Inaktives Thorium. — 2. Radiothorium. — 3. Thorium X. — 4. Thoriumemanation. — 5. Thorium A. — 6. Thorium B. — 7. ?. — 8. Helium. Für die Entstehung des He spricht die große Menge des He, die im Thorianit enthalten ist. Zur direkten experimentellen Prüfung ist noch nicht genügend Substanz vorhanden. (Journal de Chimie Physique 3. 617—24. Vortrag in Lüttich. September. London. University College.) SACKUR.

R. W. Wood, *Die vom Radium erzeugten Scintillationen*. Die Scintillationen des Zinksulfidschirmes erklärt CROOKES als unmittelbare Wirkung des Anpralles jedes α -Partikels, während BECQUEREL eine primäre Spaltung der Zinksulfidkristalle annimmt, da man auch durch Zerreiben von Zinksulfid eine ähnliche Erscheinung hervorrufen kann. Zur Entscheidung zwischen beiden Hypothesen bestimmt Vf. die Dauer des Leuchtens in beiden Fällen. Auf der Welle eines Elektromotors ist Zinksulfid montiert und an einer Stelle der Wirkung eines feststehenden Ra-Präparates ausgesetzt. Auch bei beträchtlicher Rotationsgeschwindigkeit ist der entstehende Lichtpunkt scharf ausgeprägt; erst bei sehr großer Geschwindigkeit leuchtet das Zinksulfid auch, wenn die betreffende Stelle schon von Ra entfernt ist. Die Dauer des Leuchtens wird daher auf $\frac{1}{15\,000}$ — $\frac{1}{20\,000}$ Sekunde geschätzt. Wird dagegen das Leuchten durch Berührung mit einem Glasstab erzeugt, so findet auch bei geringer Geschwindigkeit Nachleuchten statt. Das durch Ra erzeugte Leuchten ist daher von viel kürzerer Dauer als die durch Zerbrechen der Kristalle entstehende Tribolumineszenz. Wird eine ebene Fläche von Zinksulfid längere Zeit der Wirkung von Ra und gleichzeitig der photographischen Platte ausgesetzt, so ist das Bild nicht gleichförmig hell, sondern es zeigt sich, daß manche Kristalle heller leuchten als andere. Der Lichteffect ist stärker, wenn die Kristalle vorher im Achatmörser zerkleinert werden. Möglicherweise leuchten nur die in den Kristallen inhomogen verteilten Verunreinigungen unter der Wirkung der α -Strahlen. (Philos. Mag. [6] 10. 427—30. Oktober.) SACKUR.

A. Gutbier, *Palladium*. Vf. hat seine Unterss. über das Verhalten der Pd-Halogenide gegenüber Anilin und Toluidin auch auf andere Basen ausgedehnt und die früher beobachtete Gesetzmäßigkeit wieder gefunden. Die Doppelsalze des *Xylidins*, *p-Anisidins*, α - u. β -*Naphtylamins*, sowie des *Benzidins* sind gut kristallisierende Substanzen, die sich aus verd. HCl umkristallisieren lassen. Die Palladosamminderivate sind heller, swl. Sie entstehen auch, wenn man die Pd-Halogenidlsg. mit freien Basen oder einer alkoh. Lsg. derselben versetzt. (S. 297 und 298.) Die Ammine der beiden erstgenannten Basen sind aus relativ großen Mengen A. umkristallisierbar, für die der letzteren konnte kein geeignetes Mittel dafür aufgefunden werden. Aus m- und p-Phenylendiaminbrom- oder -chlorhydrat entstehen unter allen Umständen Doppelsalze, aus den o-Verbb. dagegen Amminderivate. Alle dargestellten Palladosamminderivate werden durch warmes, konz. NH₃ zu farblosen Lsgg. aufgenommen, beim Kochen wird daraus die Base entfernt, und durch HCl

oder HBr wird, wenn auch das freie NH_3 weggekocht ist, das Palladosamminchlorid, resp. -bromid gefällt. („Pd“ steht im folgenden für Pallado.)

Experimenteller Teil gemeinsam mit A. Krell und R. L. Janssen. I. Doppelsalze des Palladochlorids und -bromids. *Palladochloridätylidinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, hellbraune Nadeln. — *Pd''-Bromidätylidinbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, gelbbraune Blättchen. — *Pd''-Chlorid-p-anisidinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. — *Pd''-Bromid-p-anisidinbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, rotbraune Blättchen. — *Pd''-Chlorid- α -naphthylaminchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, gelbbraune Blättchen. — *Pd''-Bromid- α -naphthylaminbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, dunkelrotbraune Nadeln. — *Pd''-Chlorid- β -naphthylaminchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. — *Pd''-Bromid- β -naphthylaminbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$. — *Pd''-Chloridbenzidinchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$. — *Pd''-Bromidbenzidinbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$. — *Pd''-Chlorid-m-phenylendiaminchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, kupferfarbene Blättchen. — *Pd''-Chlorid-p-phenylendiaminchlorhydrat*, $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, rotbraune Blättchen. — *Pd''-Bromid-p-phenylendiaminbromhydrat*, $\text{PdBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$.

II. Derivate des Palladosamminchlorids und -bromids. *Dixylylpalladosamminchlorid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$, goldgelbe, kleine Nadeln. — *Dixylyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Br}_2$. — *Di-p-anisidyl-Pd''-samminchlorid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$, gelbe Nadeln. — *Di-p-anisidyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2]_2 \cdot \text{Br}_2$. — *Di- α -naphtyl-Pd''-samminchlorid*, $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$, goldgefärbtes Pulver. — *Di- α -naphtyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Br}_2$, mkr. Kristalle. — *Di- β -naphtyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Br}_2$. — *Benzidyl-Pd''-samminchlorid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$. B. beim Erhitzen von 1 g des Benzidins in 1000 W. und Zutropfen von wenig Pd-Halogenid. — *Benzidyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{Br}_2$. — *o-Phenyl-Pd''-samminchlorid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$, umkristallisiert, grünelig schillernde Nadeln. — *o-Phenyl-Pd''-samminbromid*, $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{Br}_2$, kann aus verd. HBr umkristallisiert werden und bildet dann goldgelbe Nadeln. (Z. f. anorg. Ch. 47. 23—41. 3/10. [5/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEUSSER.

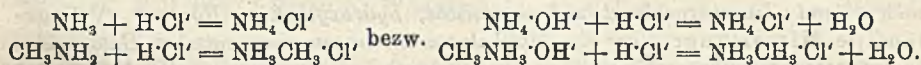
M. Levin und G. Tammann, *Mangan-Eisen-Legierungen*. Beim Experimentieren trat die Schwierigkeit auf, daß Mn bei höheren Temperaturen auf Porzellan zerstörend einwirkt. Es mußte deshalb das Porzellanschutzhrohr des Thermoelements in ein solches von Nickel oder Platin gesteckt und mit Magnesia umgeben werden. Der hierdurch erschwerte Wärmeaustausch bedingte eine Undeutlichkeit der Knicke und Haltepunkte auf den Abkühlungskurven. Eine andere Fehlerquelle wurde dadurch bedingt, daß die Schmelze durch das angegriffene Porzellan u. durch den Abbrand des Mn verunreinigt wurde. Letztere suchten die Vf. durch Überleiten von N_2 zu verringern, obgleich letzterer mit Mn ein Nitrid gibt. H_2 zerstört das Thermolement. Während HERAEUS im letzteren Gase den F. des Mn = 1245° gefunden hat, bestimmten die Vf. den F. zu 1247°. Die Konzentrationsänderung der Reguli während der Schmelzung beträgt von 0—40% Fe nicht mehr als +2% Fe, wodurch eine Temperaturveränderung von 2° veranlaßt wird. Sie ist aber zwischen 40—75% Fe ca. 4%, wodurch die Temperatur des Kristallisationsbeginnes um 16° steigen würde. Die Resultate der Schmelzverss. sind in Tabellen des Originales zusammengestellt. Haltepunkte fanden sich nirgends, nur Kristallisationsintervalle. Nach dem Schmelzdiagramm, in welches die Temperaturen des Kristallisationsbeginnes und die Kristallisationsintervalle Δ_i beob. — Δ_i ber. eingetragen sind [Δ_i ber. = $(100 - x) \Delta_{i, \text{Mn}} + \Delta_{i, \text{Fe}}$; x Gehalt an Fe, $\Delta_{i, \text{Mn}}$ und $\Delta_{i, \text{Fe}}$ Kristallisationsintervalle für reines Mn und reines Fe], bilden beide Metalle eine

lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Schiffe zeigen bei schneller abgekühlten Reguli zwei verschiedene Strukturelemente, von denen die hellen anscheinend eisenreicher als die dunkeln sind. Wird indessen langsamer abgekühlt, so wird die Struktur fast homogen. Die ermittelte Kurve ist keine Gleichgewichtskurve. Aber der Unterschied zwischen der Zus. des Mischkristalles und der Schmelze, die miteinander im Gleichgewicht sind, kann nur klein sein.

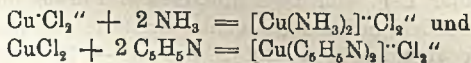
Die Permeabilität des Fe nimmt durch Mn stark ab. Bei den eisenreichen Mn-Stählen verschwindet die Permeabilität und kehrt wieder (Zahlen in Klammern): Fe 100 % 950° (750°), 90 % 820° (715°), 80 % 750° (720°). Der Unterschied dieser Angaben von denen HATFIELDS (Magnetisierbarkeit eines 10 %ig. Mn-Stahles verschwindet bei 600°, erscheint bei 0°) ist wohl darauf zurückzuführen, daß wegen verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation Konglomerate verschiedener Homogenität entstanden waren. (Z. f. anorg. Ch. 47. 136—44. 3/10. [15/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Hermann Grossmann, *Die Nomenklatur der Doppelsalze organischer Basen*. Zwischen der Salzbildung des Ammoniaks und der des Methylamins besteht kein prinzipieller Unterschied. Dem entsprechen auch die elektrolytischen Dissociationsverhältnisse der Salze beider. Inkorrekt sind daher Ausdrücke wie Chlor-, Brom- etc. -hydrat des Methylamins (obwohl hier gar keine Hydrate vorliegen), während man z. B. statt schwefelsaures Methylamin Methylaminsulfat sagt. In beiden so verschieden bezeichneten Fällen liegt aber der gleiche Vorgang, die Neutralisation einer Base durch eine S., vor:

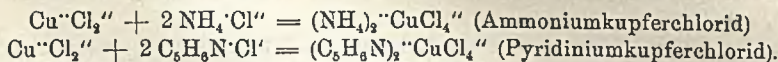


Man bezeichnet also besser die Verb. $\text{NH}_3\text{CH}_3\cdot\text{Cl}$ als *Monomethylammoniumchlorid* anstatt Methylaminchlorhydrat. Dem Chlorid entspricht Monomethylammoniumsulfat, $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Hydroxylammoniumchlorid, $(\text{NH}_3\text{OH})\cdot\text{Cl}$ anstatt Hydroxylaminchlorhydrat, Dimethylammoniumchlorid, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Cl}$, Trimethylammoniumchlorid, $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}$, während man ohnehin den richtigen Ausdruck Tetramethylammoniumchlorid, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{Cl}$, gebraucht. Die Salze derjenigen organischen Basen, die auf „amin“ endigen, wären daher als Ammoniumsalze aufzufassen und derart zu schreiben, daß man den H der S. mit dem der Base vereinigt und in Ionenform formuliert. Der B. von Ammoniumchlorid entspricht die Entstehung von Pyridinium-, Chinolinium-, Aniliniumsalzen etc., ebenso entsprechen folgende Bildungsweisen einander:



Kupferchloriddipyridin, resp. Kupferdipyridinchlorid

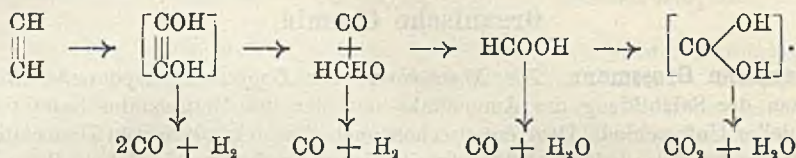
und



Bei zweiwertigen Basen gilt das Gleiche. Salze des Äthylendiamins sind als Äthylendiammoniumsalze (mit dem zweiwertigen Äthylendiammoniumion $\cdot\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_3\cdot$) zu bezeichnen; es gelang dem Vf., den Alkalidoppelsulfaten mit CoSO_4 etc. entsprechende *Äthylendiammoniumdoppelsulfate*, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{NH}_3 \\ \text{CH}_2\cdot\text{NH}_3 \end{array}\right)\text{SO}_4\text{MeSO}_4 + 4(6) \text{H}_2\text{O}$,

mit Me = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd und UO_2 darzustellen. Wo aus sprachlichen Gründen eine Formulierung der Ammoniumsalze nach obigen Grundsätzen nicht anwendbar ist, ist die Bezeichnung Chlorhydrat zu Gunsten von salzsäurem Salz der betreffenden Base fallen zu lassen. (Chem.-Ztg. 29. 1083. 11/10.)
BLOCH.

William Arthur Bone u. George William Andrew, *Die Verbrennung von Acetylen*. Bei der Verbrennung von Acetylen wird ebenso wie bei den übrigen KW-stoffen zunächst Sauerstoff aufgenommen unter B. eines unbeständigen Moleküls, das schnell zerfällt. Die beiden Kohlenstoffe werden anscheinend gleichzeitig oxydiert, wahrscheinlich zu Hydroxyacetylen, $\text{COH}\equiv\text{COH}$. Die B. von CO u. H_2 ist ein sekundärer Vorgang. Abscheidung von Kohlenstoff tritt nur bei Sauerstoffmangel ein, wahrscheinlich durch direkten Zerfall von Acetylen. Bei Ggw. einer heißen katalysierenden Oberfläche vereinigt sich Acetylen direkt mit Wasserdampf zu Acetaldehyd. B. von Bzl. wurde nie beobachtet. Die Verbrennung verläuft anscheinend folgendermaßen:



(J. Chem. Soc. London 87. 1232—48. August. Manchester. Univ. Fuel and metal-lurg. Lab.)
POSNER.

Arthur Rosenheim und Richard Schnabel, *Die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Titanetetrachlorid auf organische, hydroxylhaltige Körper*. (V. vorläufige Mitteilung: *Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide*.) In Fortsetzung früherer Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3662; C. 1904. II. 1568) stellten Vff. durch Eintragen von SnCl_4 in überschüssige Alkohole, Abdestillieren eines Teiles des A. im Vakuum und Abkühlen die *Verb. des SnCl_4 mit Methylalkohol*, $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{HCl}$, in Form weißer, an feuchter Luft zerfließender Kriställchen dar, ferner die schon bekannte, luftbeständigere Verb. mit Äthylalkohol, $\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{HCl}$, sowie die *Propylalkoholverb.*, $\text{SnCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{HCl}$, F. 163°. Im Gegensatz zu den Angaben WERNERS (Z. f. anorg. Ch. 17. 82; C. 98. II. 281) und PFEIFFERS (S. 812) scheinen hierbei Additionsverb. als Zwischenprodd. aufzutreten, da sich beim Zusammenbringen von ein Mol.-Gew. SnCl_4 mit ca. zwei Mol.-Geww. A. in Eis-Kochsalz-Kältemischung ohne Entw. von HCl eine weiße Kristallmasse von der annähernden Zus. $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH})$ abschied.

Beim Kochen einer Lsg. von zwei Mol.-Geww. *Phenol* mit einem Mol.-Gew. SnCl_4 in trockenem Chlf. schieden sich weiße Kristalle von $\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{HCl}$ ab, die an feuchter Luft HCl abgaben und zerflossen. — In analoger Weise wurde unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 die *Verb. des SnCl_4 mit Salicylsäure*, $\text{SnCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}))_2\text{HCl}$, als fein kristalliner, luftbeständiger, in A. ll. Stoff, F. 150°, erhalten.

Da diese Verb. ganz analog den Alkohol- und Phenolverb. zusammengesetzt ist, ziehen Vff. für alle diese Verb. die Formulierung als Chlorhydrate der Annahme von PFEIFFER (S. 812) vor, der sie entsprechend der WERNERSchen Koordinationstheorie als Anlagerungsprodd. auffasst, nach welcher die Salicylsäureverb. die Konstitution $\text{Sn}(\text{Cl}_2)\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) + \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{OH}$ haben würde. Offenbar sind aber die beiden Moleküle Salicylsäure fester im Komplex gebunden als das eine der drei Chloratome, da man erstere beim Einengen der alkoh. Lsg. der Verb.

nicht mehr unverändert zurückerhält und auf Zusatz von Pyridin zu der Lsg. sehr luftbeständige Kristalle des *Pyridiniumsalzes der Stannidichlorsalicylsäure*, $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_2\cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, ausfallen. Durch Einw. anderer Basen lassen sich unzweifelhaft analoge Salze darstellen, so daß demnach dem Komplex $\text{SnCl}_2(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_2$ gewissermaßen die Rolle eines amphoteren Elektrolyten zukäme.

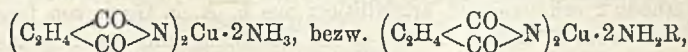
Die Einw. von SnCl_4 auf Salicylsäureester verläuft etwas anders. — Beim Zusatz von SnCl_4 zu einer sd. Lsg. von *Salicylamid* erhält man ein festes *Chlorhydrat* mit zwei Molekülen HCl , nämlich $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}\cdot\text{NH}_2]_2)(\text{HCl})_2$.

Bei der Einw. von TiCl_4 auf Äthyl- und Methylalkohol ergaben sich Resultate, die von denen DEMARÇAYS (C. r. d. l'Acad. des sciences 80. 51) etwas abweichen, während die *Propylalkoholverb.* der von ihm angegebenen Formel $\text{TiCl}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\cdot\text{HCl}$ entspricht. Die Formeln sind denen der entsprechenden Sn-Verbb. nicht analog, sie müssen aber ebenfalls am besten als Chlorhydrate aufgefaßt werden.

Aus einer sd. äth. Lsg. von *Salicylsäure* (3 Mol.) mit TiCl_4 (1 Mol.) scheiden sich rote Kristalle von $\text{TiCl}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_3\cdot\text{HCl}$ aus, die beim Entfernen aus der Lsg. sehr leicht HCl abgeben und verwittern. *TiBr(O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{COOH}]_2)_3\cdot\text{HBr} bildet sich analog. Beide Stoffe sind ll. in A., können aber aus der Lsg. nicht unverändert zurückerhalten werden. Ihre Zus. entspricht sowohl derjenigen der Alkoholverb., als auch der Konstitution der Reaktionsprodd. von TiCl_4 und SiCl_4 auf 1,3-Diketone (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1595. 1833; 37. 588; C. 1903. II. 30. 191; 1904. I. 867). Beim Zufügen von Pyridin zu den alkoh. Lsgg. obigen Chlor-, bezw. Bromhydrats tritt eine weitergehende Rk. als wie beim SnCl_4 ein: Man erhält tief gelbe Kristalle eines *Pyridiniumsalzes*, $\text{O}\cdot\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, welches sich aus A. umkristallisieren läßt, durch W. zers. wird und sich von einer Oxytitandisalicylsäure, $\text{O}\cdot\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_2$, ableitet, deren von LEVI (Ann. Chim. Phys. [6] 25. 433) angegebene Zus. bestätigt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2777—82. 30/9. [28/7.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HAHN.*

Iwan Shukow, *Beitrag zur Kenntnis der metallorganischen Verbindungen*. Vf. mißt das elektrische Leitungsvermögen von *Monomethylzinnbromid* in wssg. Lsg. ($v = 10-640$). Es ist, da die Base sehr schwach ist, hydrolytisch sehr weitgehend gespalten: die Lsgg. reagieren stark sauer. Ob Sn-Ionen abgespalten werden, wurde nicht untersucht. *Diäthylthalliumchlorid* ist ein starker Elektrolyt, der jedoch in hohen Verdünnungen erheblich hydrolysiert ist. Da das Salz beim Elektrolysieren (unter Gasentw.) Tl absetzt, ist anzunehmen, daß neben metallorganischen Kationen auch Tl^+ -Ionen existieren. Nach Messungen mit verschiedenen konz. Lsgg. zwischen zwei mit Thalliumamalgam bedeckten Pt-Spitzen gehorcht das Salz dem NERNSTschen Gesetz nicht, was aber auch andere Tl -Salze nicht zu tun scheinen. Aus Messungen der Kette $\text{Tl} | 0,0161 \text{ n } \text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} | 0,0161 \text{ TiCl} | \text{Tl}$ darf qualitativ geschlossen werden, daß das einwertige Tl -Alkylation wie ein Komplexion wirkt, das zu etwa $\frac{1}{300}$ seiner Konzentration Tl -Ionen abdissoziiert. Bei der Elektrolyse gibt die $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Lsg. an der Kathode neben Tl ein Gas, das zu ca. 15% aus ungesättigten KW-stoffen besteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2691—93. 30/9. [20/7.] Chem. Univ.-Lab. Breslau.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Tschugajew, *Über komplexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidkupferderivate*. Die von Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1479; C. 1904. I. 1330) beschriebenen Verb. des Succinimidkupfers mit NH_3 , bezw. Amin:



konnten nach 4 Methoden dargestellt werden. 1. Durch Einw. von CuCl_2 (1 Mol.)

auf Succinimid und Amin in alkoh. Lsg. 2. Man fügt am zweckmäßigsten das Amin (1 Mol.) zu der alkoh. Suspension von Cu-Spänen u. Succinimid u. schüttelt in Ggw. von O. Das Reaktionsprod. scheidet sich in kurzer Zeit kristallinisch in 70–80% Ausbeute ab. 3. Man läßt Succinimidkupferhexahydrat (s. u.) auf die alkoh. Lsg. eines Amids einwirken. 4. In manchen Fällen stellt man nach der Methode 2 zunächst eine wss. oder wss.-alkoh. Cupraminhydroxydlsg. her und fügt dann Succinimid und A. hinzu. — *Diamminsuccinimidkupfer*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2NH_3$, nach Darst. 2 erhalten, bräunt sich von 180° an, schm. bei 193° unter Zers., in W. mit blauer Farbe l.; die Lsgg. riechen stark nach NH_3 ; verd. Lsgg. färben sich infolge hydrolytischer Spaltung grünlich und werden trübe. — Als Zwischenglied bei der Hydrolyse konnte das *Monoammintriaquosuccinimidkupfer*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu(NH_3) \cdot 3H_2O$, isoliert werden und wurde durch Verdunsten der wss. Lsg. des Diamminkörpers in vacuo über H_2SO_4 oder in starkem Zuge erhalten. Blauviolette Prismen, F. 130° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Es regenerierte mit alkoh. NH_3 die Diamminverb. In ähnlicher Weise wirkten aliphatische Amine u. Pyridin. Die Monoamminverb. entstand auch beim Liegen der Diamminverb. über wss. H_2SO_4 oder an der Luft. — *Dimethylaminsuccinimidkupfer*, $(C_4H_4O_2N)Cu \cdot 2CH_3 \cdot NH_2$, wurde nach Darst. 2 in kupferroten, bei 168° unter Zers. schm. Nadeln erhalten, in W. mit dunkelblauer Farbe l.; die Lsgg. riechen nach $CH_3 \cdot NH_2$; es ist in feuchter Luft sehr unbeständig. — Beim Verdampfen der konz. wss. Lsg. über H_2SO_4 entstand das blauviolette, bei 118° schm. *Hydrat* $(C_4H_4O_2N)_2Cu(CH_3 \cdot NH_2) \cdot 3H_2O$. — Mit Äthylamin gab die Methode 2 *Diäthylamintriaquosuccinimidkupfer*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot 2H_2O$, kupferrote Kristalle, F. 156°; wird in einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre nicht verändert. — Beim Verdunsten seiner konz. wss. Lsg. über H_2SO_4 schied sich das *Succinimidkupferhexahydrat* (TSCHUGAJEW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1904. Nr. 5; LEY, S. 297), $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 6H_2O$, in tafelförmigen, in W. wl. Kristallen von der Farbe des $CuSO_4$ ab. Bei der Hydrolyse scheinen teilweise basische Succinimidkupferderivate (vergl. dazu LANDSBERG, LIEBIGS Ann. 215. 172) zu entstehen. Die Kristalle verwittern allmählich an der Luft u. werden grün. Beim Verreiben des Succinimidkupfers mit einem Tropfen Benzyl-, Allyl- oder Isobutylamin findet ein Farbenumschlag unter Abscheidung von kupferroten Kristallaggregaten der gebildeten Cupraminverb. statt.

Die *Succinimidkupferverbindungen der höheren primären Amine* sind nach der Formel $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2NH_2R$ zusammengesetzt, kristallisieren aus sd. A. in mkr., kupfer- bis braunroten Nadeln, spalten weder an der Luft, noch im Exsikkator Amin ab, sind bei 100° noch ziemlich beständig und addieren kein W. Ihre Löslichkeit in W. nimmt mit steigendem Mol.-Gew. des Amins ab, gleichzeitig wächst die Löslichkeit in Ä., Chlf., Bzl., Aceton etc. — *n-Propylaminverb.*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_3H_7 \cdot NH_2$. F. 167°. — *n-Butylaminverb.*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_4H_9 \cdot NH_2$. F. 166°. — *Isobutylaminverb.*, F. 171°. — *sek. Butylaminverb.* — *tert. Butylaminverb.*, F. 161°. — *Isoamylaminverb.*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_5H_{11} \cdot NH_2$. F. 171°. — *n-Hexylaminverb.*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_6H_{13} \cdot NH_2$. F. 181°. — *Kampfylaminverb.*, $(C_4H_4O_2N)Cu \cdot 2C_6H_{15} \cdot CH_3 \cdot NH_2$. — Wasserfreie Verb. des Succinimidkupfers mit *sekundären Aminen* konnten bisher nicht erhalten werden. Nur das Dimethylamin gibt eine beständige, wasserhaltige Verb. *Diäthylamin* bildet bei der Einw. auf Hexahydrat einen roten, an feuchter Luft sehr unbeständigen Körper. Alle anderen untersuchten Diamine gaben keine roten Verb., sondern nur blaue Lsgg. — *Bisdimethylamintriaquosuccinimidkupfer*, $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2(CH_3)_2NH$, $2H_2O$, wird aus 33%ig. Dimethylaminlsg. nach der Methode 2 erhalten und kristallisiert aus h. A. in Ggw. von freiem Amin in mkr. Prismen vom F. 133°, l. in W. u. A. Die blaugrüne wss. Lsg. riecht nach Dimethylamin und wird bei starkem Verd. infolge Hydrolyse trübe.

Aliphatische tertiäre Amine verbinden sich nicht mit Succinimidkupfer. Bei der

Oxydation von metallischem Cu in Ggw. von Succinimid u. einem tertiären Amin entsteht das Hexahydrat des Succinimidkupfers. Dieselbe Verb. wird bei Zugabe 33%ig. Triäthylaminlsg. zu einer wss.-alkoh. Lsg. von CuCl_2 u. Succinimid erhalten. Harnstoff u. Dimethylpyron zeigen ein ähnliches Verhalten wie das Amin. — Abweichend verhalten sich einige heterocyklische Amine mit tertiär gebundenem N, besonders Pyridinverb. — *Dipyridinsuccinimidkupfer*, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, wird nach der Methode 2 oder 3 als braunrotes, in W. ll. Kristallpulver erhalten, das bei 175° unter Zers. schm. Die blauen, wss. Lsgg. riechen stark nach Pyridin. — Beim Verdunsten der konz. wss. Lsg. der Pyridinverb. scheiden sich blauviolette Nadeln oder Prismen von der wahrscheinlichen Zus. $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})\text{Cu}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2O ab. Beim Verdunsten der wss. Lsg. der violetten Verb., oder der stark verd. Lsg. des Dipyridinkörpers entsteht das Hexahydrat des Succinimids.

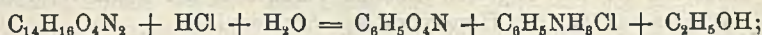
Theoretisches. Der Beständigkeitsgrad der roten Diaminverb., welche in Zus., B. und vielen Eigenschaften große Analogie untereinander zeigen, scheint nicht in unmittelbarer Beziehung zu der Affinitätskonstante der betreffenden Base zu stehen, sondern durch ihre Konstitution bedingt zu sein. Denn einerseits geben starke Basen (Äthylamin) u. schwache Basen (Pyridin) beständige Verb., andererseits nimmt die Affinität des Komplexes $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$ zu den beiden Aminmolekülen beim Übergang von den primären zu den sekundären und tertiären ab. Das von den übrigen tertiären Aminen abweichende Verhalten einiger Pyridinbasen läßt sich durch die cyclische Bindung des tertiären N-Atoms (vergl. dazu PETRENKO-KRITSCHENKO, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 432; **35**. 146; C. 1901. II. 1226; 1903. I. 1129) erklären. — Die beschriebenen Verb. gehören zu den komplexen Cuprammoniumsalzen; in ihnen vertritt das Succinimid die Stelle einer schwachen S. (vergl. WALDEN, Z. f. physik. Ch. **8**. 484; C. **92**. I. 3; RUBZOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **17**. 277; LANDSBERG, l. c.). Bei der Annahme einer direkten Bindung zwischen Cu und Imidstickstoff kommt den Verb. $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} \cdot 2a$ ($a = \text{NH}_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ etc.) die allgemeine Koordinationsformel $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} \cdot 2a]$ zu, nach welcher die Verb. keine ionisierbaren Succinaminreste enthalten sollten, was aber tatsächlich der Fall ist. Der Vf. führt diese Erscheinung auf die B. neuer ionisierbarer Verb. bei der Hydrolyse der komplexen Diaminsalze zurück. — Die Farbenänderung bei dem Übergang von den kupferroten Diaminverb. zu den violetten Monoaminverb. und schließlich zu dem blauen, aminfreien Hexahydrat $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist nicht durch eine Häufung bathochromer (SCHÜTZE, Z. f. physik. Ch. **9**. 109; C. **92**. I. 803) Atomgruppen, sondern durch eine allmähliche Abnahme der Aminmoleküle im Komplexmolekül bedingt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2899—2914. 30/9. [21/7.] Moskau.)

SCHMIDT.

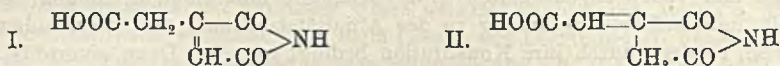
G. Schroeter, *Über β -Aminotricarballylsäuren*. β -Anilinitricarballylimidsäureester und die entsprechenden Phenetidino-, o-, m- u. p-Toluidinoderivate geben mit NaOH am N substituierte β -Aminotricarballylsäuren, während sie durch HCl in Anilin etc. und Akonitimidsäure gespalten werden. Vf. findet die B. der in den Pflanzensäften verbreiteten Akonitsäure durch Spaltung von β -Aminotricarballylsäuren wahrscheinlich und führt die von dem Lab. der Elberfelder Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. festgestellten physiologischen Wrkgg. von β -Phenetidinitricarballylsäureäthylester, β -Phenetidinitricarballylsäure und β -Phenetidinitricarballylimidsäure an.

Experimenteller Teil. I. Verseifung des β -Anilinitricarballylimidsäureäthylesters (mit R. Schwaborn und C. Stassen). Durch 6-stündiges Kochen von β -Anilinitricarballylimidsäureäthylester (SCHROETER u. KIRNBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2081; C. 1902. II. 207) mit ca. 12%ig. NaOH bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. und vorsichtiges Ansäuern entsteht β -Anilinitricarballyl-

säure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right.$; Kristalle aus h. W., worin sie wl. ist, mit 1 Mol. H_2O , das bei 90° unter vermindertem Druck entweicht. Die wasserhaltige S. schm. bei $161\text{--}162^\circ$, die wasserfreie bei 169° unter Zers. Der Barium-, bezw. Silbergehalt des Ba-, bezw. Ag-Salzes schwankt zwischen 2—3 Äquivalenten des Metalles; anscheinend ist die Acidität einer Carboxylgruppe zum Teil durch die Anilingrouppe abgesättigt. Beim Kochen mit HCl geht die S. unter Anilinabspaltung wahrscheinlich in Akonitsäure über. Die Neutralsalze sind in verd. Lsg. stark hydrolysiert; das Na-Salz gibt in konz. Lsg. Ndd. mit Ag-, Pb-, Cd-, Cu-, Ba-, Ca-, Bi-, Merkuro- und Ferrislgg. — Beim Kochen mit HCl spaltet sich der β -Anilino-tricarballylimidsäureäthylester nach der Gleichung:

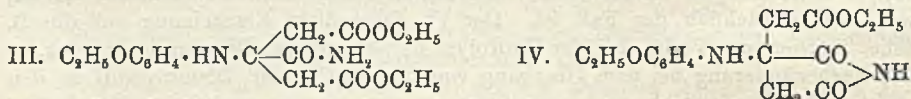


die entstehende *Akonitimidsäure* = I. od. II., bildet Kristalle aus h. W., die wahr-



scheinlich leicht entweichendes Kristallwasser enthalten und bei 191° unter starker Gasentw. schm.; die trockene S. ist swl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in W. und Essigester. Durch Kochen mit NaOH entsteht Akonitsäure und NH_3 . Die mit NH_3 neutralisierte Lsg. gibt mit AgNO_3 ein Disilbersalz. — *Anilinobrenzweininimid* gibt beim Kochen mit HCl Anilin und *Citronanil*; lange Nadeln, F. 98° .

II. Produkte aus Phenetidid, Acetondicarbonester u. Blausäure (mit R. Schwamborn). Durch zweitägiges Stehen von Acetondicarbonester mit Phenetidid erhält man *Penetidilacetondicarbonester*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; durchsichtige Prismen (aus PAe.), ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., wl. in k. PAe.; F. 57° . Mit absoluter HCN entsteht daraus öliges β -*Phenetidinotricarballylestereisäurenitril*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot (\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, das durch kurze Einw. von konz. H_2SO_4 in β -*Phenetidinotricarballyldiäthylestereisäureamid* = III. übergeht; kristallinische M. aus



A. u. W., Chlf. oder Bzl. u. PAe., F. 77° . — Bei mehrtägigem Stehen der Lsg. von β -Phenetidinotricarballylestereisäurenitril in konz. H_2SO_4 entsteht β -*Phenetidinotricarballylimidsäureäthylester* = IV.; Kristalle aus h. A., F. $133\text{--}134^\circ$; ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in A., Bzl., Ä. und W.; l. in NaOH . Durch Kochen mit HCl entsteht Phenetidid und Akonitimidsäure. Aus der Lösung in NaOH fällt nach einigem Stehen beim vorsichtigen Ansäuern β -*Phenetidinotricarballylimidsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5) \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} \right.$, die, aus W. umkristallisiert, bei 153° unter Zers. schmilzt.

Das Dinatriumsalz, $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5) \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NNa} \end{array} \right.$, entsteht aus β -Phenetidinotricarballylimidsäureäthylester u. Natriumäthylat in alkoh. Lsg. als weißer, in A. unl. Nd. — Durch Kochen von β -Phenetidinotricarballylimidsäureäthylester mit NaOH entsteht β -*Phenetidinotricarballylsäure*, $(\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOH})(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)$; kleine Würfel aus W. mit 2 Mol. H_2O ; schmilzt bei $121\text{--}122^\circ$ unter Zers.; sie verhält sich bezüglich der Salzbildung wie die Anilinosäure.

Mit C. Stassen: o-, m- u. p-Toluidin verhalten sich bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäureester, HCN etc. wie Anilin, bezw. Phenetidid. In nachstehender Tabelle finden sich die FF. der entstehenden Produkte:

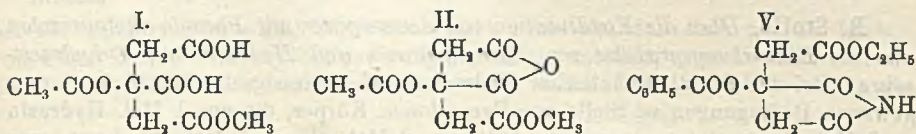
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
<i>Toluidilacetondicarbonensäureester</i>	78°	59°	52°
<i>β-Toluidinotricarballyldiäthylestersäureamid</i>	141—142°	104°	79—80°
<i>β-Toluidinotricarballylimidsäureäthylester</i>	90,5—91,5°	135—136°	208—209°

Der *m*-Toluidinotricarballylimidsäureester gibt mit NaOH *m*-Toluidinotricarballylsäure (F. 152° unter Zers.) beim Kochen mit verd. HCl *m*-Toluidin u. Akonitinimidsäure.

Zur Darst. der einfachsten *β*-Aminotricarballylsäure trägt man das Nitril aus NH₃, Acetondicarbonester u. HCN in k. konz. H₂SO₄ ein, verd. nach 12 Stdn. mit Eis, macht alkal. u. kocht bis zum Aufhören der NH₃-Entw. Die sulfatfreie neutrale Lsg. gibt Ndd. mit Ba-, Cu- u. Ag-Lsgg. Der Ag-Gehalt des Ag-Salzes liegt zwischen dem des Di- und Trisilbersalzes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3181—89. 30/9. [12/8.] Bonn. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

G. Schroeter, *Über symmetrische Dialkylester der Citronensäure*. Citrodimethylestersäure reagiert mit Säurechloriden, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Phosphorchloriden, Thionylchlorid, nicht glatt und gibt auch mit NH₃ und Aminen keine einfachen Umsetzungen. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Die symm. Konstitution der S., die durch die Nichtoxydierbarkeit zu Acetondicarbon-säuredimethylester zweifelhaft erschien, folgt aus dem Aufbau aus Acetondicarbon-säuredimethylester. — Der aus dem Amid der symm. Citrodiiäthylestersäure erhaltliche Benzoylcitrimidsäureäthylester erleidet durch NaOH eine ähnliche Spaltung wie die *β*-Arylamino-tricarballylimidsäureester (vergl. vorst. Referat) durch Mineralsäuren unter B. von Akonitimidsäure.

Experimenteller Teil. I. Derivate aus der symm. Citrodimethylestersäure (mit L. Schmitz). Bei der Darst. der Citrodimethylestersäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2085; C. 1902. II. 188) erhält man aus der Mutterlauge der Rohsäure *Citromonomethylestersäure*, CH₃OCO·CH₂·C(OH) < $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$; Kristalle, F. 166—167°; ll. in W., l. in Eg. und Aceton. — Citrodimethylestersäure gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H₂SO₄ *symm. Acetylcitrodimethylestersäure*, CH₃COO·C(CH₂·COCH₃)₂COOH, die auch durch Erwärmen von Acetylcitronenanhydridsäuremethylester (s. u.) mit Methylalkohol entsteht; warzenförmige Kristalle aus Chlf.-PAe., F. 75°; ll. in W., A., Ä., Chlf. und Acetat, wl. in PAe. u. Bzl. — Mit PCl₅ entsteht das *Chlorid*, CH₃·COO·C(CH₂·COO·CH₃)₂COCl, als hellgelbliches Öl, das in Chlf.-Lsg. beim Einleiten von NH₃ das *Amid*, NH₂·CO·C(OCOCH₃)₂(CH₂·COOCH₃)₂, liefert; prismatische Kristalle (aus Chlf.), F. 108—109°; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wl. in Ä. und PAe. — Acetylcitronenanhydridsäure gibt beim Kochen mit absol. Methylalkohol *Acetylcitromonomethylestersäure* (I.) als Sirup; kocht man diese mit Acetylchlorid, so entsteht *Acetylcitronenanhydridsäuremethylester* (II.); weisse Nadelchen (aus Bzl.), F. 108—110°.

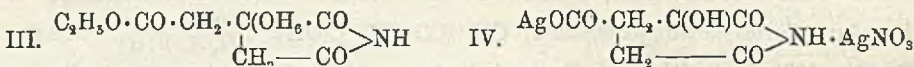


II. Versuche zum Abbau der Citrodimethylestersäure zu Acetondicarbon-säuredimethylester (mit R. Schwamborn). Durch Permanganate, Persulfate, H₂O₂, Chromsäure wird meist nur ein Teil der Citrodimethylestersäure

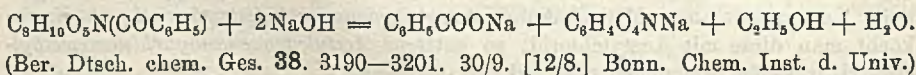
angegriffen u. dann wahrscheinlich weitgehend oxydiert; mit konz. H_2SO_4 entsteht unter CO-Entw. *Acetondicarbonensäure*.

III. Aufbau der Citrodimethylestersäure und ihrer Derivate aus Acetondicarbonsäuredimethylester (mit L. Schmitz). Aus Acetondicarbonsäuredimethylester, KCN u. rauch. HCl in Ä. entsteht *Citrodimethylestersäurenitril*, $(CH_3O \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH)(CN)$; Kristalle aus W. oder Chlf.-PAe., F. 53°; gibt mit konz. H_2SO_4 unter Kühlung *Citrodimethylestersäureamid*, $(CH_3O \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot (CONH_2)$; kleine Kristalle aus Chlf.-PAe., F. 106—107°. In konz. H_2SO_4 oder Essigsäureanhydrid löst es sich unverändert; mit Acetylchlorid entstehen in W. wl., in Alkalien mit roter Farbe l. Kristalle vom F. 103—104°. Mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 erhält man aus dem Amid *symm. Citrodimethylestersäure*.

IV. *Symm. Citrodiäthylestersäure* u. ihre Derivate (mit R. Schwaborn). *Symm. Citrodiäthylestersäure*, $HOOC \cdot C(OH)(CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Kochen von Citronensäure mit A. und etwas konz. H_2SO_4 als nicht erstarrendes, in W. und Ä. ll. Öl. Das Ag-Salz, $AgC_{10}H_{15}O_7$, bildet voluminöse, feine Blättchen (aus h. A.), ll. in W. — Aus dem aus Acetondicarbonsäurediäthylester, KCN und rauch. HCl entstehenden *Nitril* erhält man mit konz. H_2SO_4 *symm. Citrodiäthylestersäureamid*, $(C_2H_5OCO \cdot CH_2)_2C(OH)(CONH_2)$; feine, weisse Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 74°; ll. in W., A., Chlf., Bzl. und Aceton, schwerer l. in Ä., unl. in PAe. Mit NaOH gibt das Amid bei Zimmertemperatur eine *Citronaminsäure*, $(HOCOCH_2)_2 \cdot C(OH)(CONH_2)$. Das Disilbersalz, $Ag_2C_6H_7O_6N$, entsteht aus der neutralen Lsg. des Na-Salzes in feinen, weissen Nadeln. Die S. ist beständig gegen überschüssige NaOH und daher nicht identisch mit der S. von HOFMANN und BEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2686); letztere ist wahrscheinlich *asymm.*: $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$. — Durch Dest. des Citrodiäthylestersäureamids bei 13 mm Druck entsteht unter Alkoholabspaltung ein bei 180—230° sd. Öl, wahrscheinlich *Citrimidsäureester*, (III.); gibt mit NaOH *Citrimidsäure*, die in neutraler Lsg. mit $AgNO_3$ einen Nd. von der wahrscheinlichen Zus. IV. liefert. — Das *Phenylurethan*



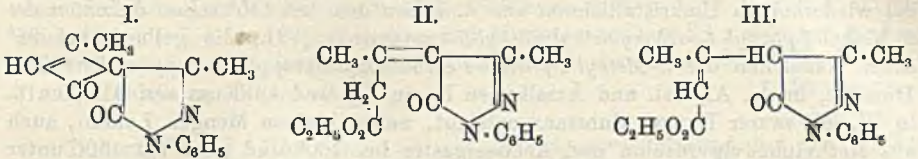
des Citrodiäthylestersäureamids, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot C(COOH)(CH_2COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen mit Phenylecyanat in Bzl.; Kristalle (aus A.), F. 146° unter Zers. — Beim 3—4-stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130° gibt das Amid *Benzoylcitrimidsäureäthylester* (V.); Nadeln aus 45%ig. A. oder Chlf., PAe., F. 115°; unl. in W. u. PAe., wl. in Bzl., ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf.; l. in NaOH mit blutroter Farbe, wahrscheinlich unter B. eines Dinatriumsalzes; die Lsg. entfärbt sich jedoch nach einigen Sekunden und scheidet mit HCl Benzoesäure, bei stärkerem Ansäuern *Akonitimidsäure* ab:



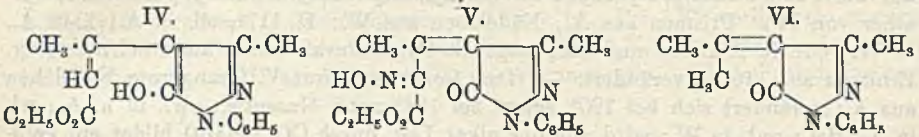
BLOCH.

B. Stollé, *Über die Kondensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon und die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetessigester*. Bei der Einw. aliphatischer Hydrazine auf Acetessigester erhält man unter gewissen Bedingungen an Stelle von Pyrazolonen Körper, die aus 1 Mol. Hydrazin + 2 Mol. Acetessigester unter Austritt von 2 Mol. W. + 1 Mol. A., bezw. von 2 Mol. W. + 2 Mol. A. entstehen. — KNORR (LIEBIGS Ann. 238. 182) hat aus Acetessigester und 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon bei 140° eine bei 145° schm. *Verb.* $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (= 2 Mol. Acetessigester + 1 Mol. Phenylhydrazin $-2H_2O - 2C_2H_5O$),

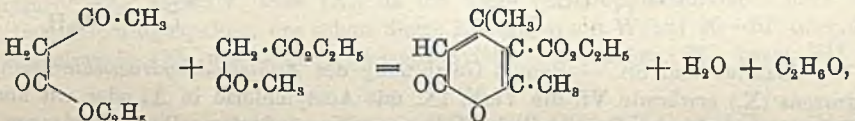
gewonnen, der er Formel I. zuspricht; nach Beobachtungen des Vfs. bildet sich dagegen eine bei 8° schm., um C₂H₆O reichere Verb. II., wenn 1 Mol. Phenylhydrazin auf 2 Mol. Acetessigester bei nur 100° einwirkt. Diese Substanz kann auch in den desmotropen Nebenformen III. und IV. reagieren; sie ist, wie ihr



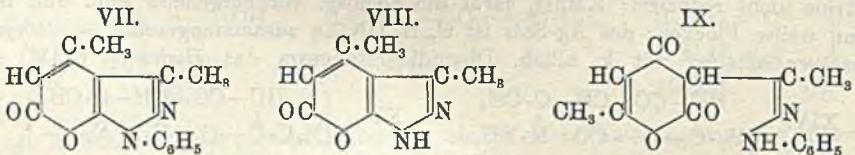
Isonitrosoderivat V., in Alkalien l. und geht beim Erhitzen in ein δ-Lakton über. Bei vorsichtiger Verseifen mit NaOH liefert sie 4-Isopropyliden-1-phenyl-3-methylpyrazolon (VI). — Bei 150° geht der Körper II. unter Abspaltung von A. in die bei



145° schm. KNORRSche Verb. über, für welche Vf. aus folgenden Gründen die δ-Laktonformel VII. bevorzugt: Beim Erhitzen mit NH₃, sowie beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eg. regeneriert sie das Methylphenylpyrazolon; auch durch verd. NaOH wird der Laktonring aufgesprengt unter B. des Isopropylidenderivats VI. — Der B. des Laktons ganz analoge Vorgänge sind die Entstehung von Isodehydracetsäureester aus 2 Mol. Acetessigester:



u. die Umwandlung der Isodehydracetsäure in Mesityloxyd. — Bei der Einw. von Hydrazin auf überschüssigen Acetessigester hat SCHOLL (LIEBIGS Ann. 279. 242) eine Verb. C₈H₈O₂N₂ gewonnen, welche auch beim Erwärmen äquivalenter Mengen 3-Methylpyrazolon und Acetessigester, sowie beim Erhitzen des Acetessigesterazins auf 170° (WOLFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2832; C. 1904. II. 641) entsteht; sie dürfte das δ-Lakton VIII. sein (vgl. das folgende Ref.). — Das Dehydracetsäurephenylhydrazon (IX.) läßt sich durch Behandeln mit HCl oder Acetylchlorid in ein

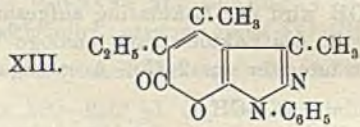
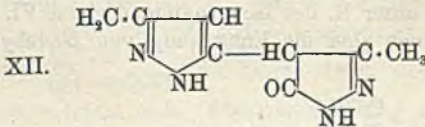


bei 158° schm. Isomeres (X.) der Verb. VII. umwandeln, das auch bei der Einw. von Phenylhydrazinchlorhydrat auf Dehydracetsäure entsteht, u. zwar neben einem Prod. C₂₀H₁₈ON₄, welches identisch mit der von MOHR (S. 631) aus Phenylmethyl-

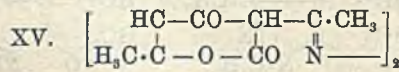
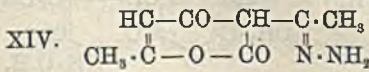


pyrazolon bei 250° dargestellten Substanz XI. ist. — Mit Hydrazinhydrat liefert Dehydracetsäure (neben dem Hydrazon) die alkalil. Verb. XII.

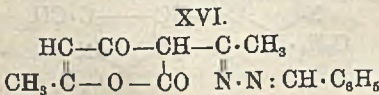
Mischt man *Acetessigester* und *Phenylhydrazin* (2¹/₂ : 1 Mol.), entfernt das sich abscheidende W. und erwärmt dann mehrere Stdn. auf 100°, so liefert das Prod. bei wiederholtem Umkristallisieren aus A. neben dem bei 145° schm. *δ-Lakton des 3-Methyl-1-phenyl-4-carboxymethylenäthyl-5-oxypyrazols* (VII.) die gelben, bei 98° schm. Nadelchen des *3-Methyl-1-phenyl-4-carbäthoxyisopropyliden-5-pyrazolons* (II.). Dieselbe, in Ä., A., Bzl. und Ätzalkalien ll., in Lg. und kohleisuren Alkalien l., in W. mit saurer Rk. wl. Substanz entsteht, neben kleinen Mengen Lakton, auch aus Methylphenylpyrazolon und Acetessigester bei 100° und geht bei 150° unter Abspaltung von A. ganz in das Lakton über. — Einw. 2%ig. NaOH (erst mehrere Stdn. in der Kälte, dann kurze Zeit in der Wärme) wandelte den Ester in *3-Methyl-4-isopropyliden-1-phenyl-5-pyrazolon* (VI.) um; Behandlung mit C₂H₅J + Na-Äthylat-lsg. führte zum *3-Methyl-1-phenyl-4-carbäthoxymethylenäthyl-5-äthoxy-pyrazol* (= Äthyl-äther von IV). Prismen aus A., Nadelchen aus W.; F. 117°; sil. in A.; l. in Ä., h. W.; unl. in Alkalien und SS.; zeigt die Pyrazolinrk.; bleibt auch bei mehrstdg. Erhitzen auf 140° unverändert. — Das *Isonitrosoderivat* V. (orangerote Nadelchen aus A.; verändert sich bei 190°, schm. bei 198° unter Gasentw.; zwl. in h. A.; wl. in Ä., Bzl.; unl. in W.; wird aus der alkal. Lsg. durch CO₂ gefällt) bildet ein gelbliches Ag-Salz der Zus. C₁₆H₁₆O₄N₃Ag·AgNO₃. — Aus *Äthylacetessigester* u. Methylphenylpyrazolon entstand bei 160° das *δ-Lakton des 3-Methyl-1-phenyl-4-α-carboxypropylidenäthyl-5-oxypyrazols* (XIII.); Nadeln; F. 142°; ll. in h. A.; l. in Ä.; unl.



in W., Alkalien und SS. — Behufs Gewinnung des *Anhydrodehydracetsäurephenylhydrazons* (X.) erwärmte Vf. die Verb. IX. mit Acetylchlorid in Ä. oder mit konz. HCl in A., befreite das Prod. mittels Soda von unverändertem alkalil. Hydrazon u. kristallisierte den Rückstand aus A. um. Nadelchen; F. 158°; ll. in Ä., h. A.; swl. in k. W.; unl. in SS., Alkalien; entsteht auch durch längeres Erhitzen von Dehydracetsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin in A., sowie als Nebenprod. bei der Darst. des *3-Methyl-1-phenyl-4-3-methyl-1-phenylpyrazyl-5-pyrazolons* (XI.) aus 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazinchlorhydrat und 1 Mol.-Gew. Dehydracetsäure. In Ergänzung der Angaben MOHRs über Verb. XI. teilt Vf. mit, daß dieser Körper in Ätzalkalien, sowie h. Alkalicarbonaten l. ist, die Pyrazolinrk. zeigt u. ammoniakal. Ag-Lsg. auch in der Wärme nicht reduziert; KMnO₄ färbt die Sodalsg. vorübergehend grün und fällt dann weiße Flocken; das Ag-Salz ist C₂₀H₁₇ON₄Ag zusammengesetzt. — *Dehydracetsäure* scheidet mit k. alkoh. Diamidlg. langsam das *Hydrazon* (XIV.) ab,



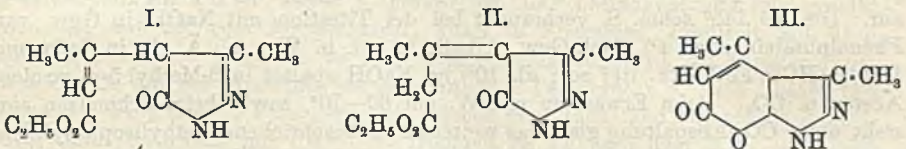
Nadelchen aus A. + etwas Hydrazinhydrat; färbt sich bei 150° gelb, später rot u. schm. bei 208° unter Gasentw.; l. in A., h. W., verd. SS., fast unl. in Ä.; reduziert h. ammoniakal. AgNO₃-Lsg.; die sauren Lsgg. nehmen beim Erhitzen die gelbgrüne Farbe des Ketazins XV. an. — Beim Schütteln der salzsauren Lsg. mit Benzaldehyd entsteht die *Benzalverb.* XVI.; gelbgrüne Nadelchen aus A.; F. 191°; ll. in h. A.; wl. in Ä.; unl. in W. — Das *Dehydracetsäureketazin* (XV.) bildet sich als Nebenprod.



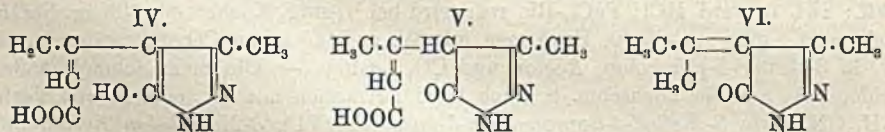
entsteht die *Benzalverb.* XVI.; gelbgrüne Nadelchen aus A.; F. 191°; ll. in h. A.; wl. in Ä.; unl. in W. — Das *Dehydracetsäureketazin* (XV.) bildet sich als Nebenprod.

bei der Darst. von XIV., sowie beim Erhitzen des letzteren mit verd. SS. oder beim Kochen von Dehydracetsäure mit Hydrazinchlorhydrat in A. Gelbgrüne Nadelchen aus Eg.; F. 265°; wl. in h. A.; unl. in Ä., W., verd. SS. — Das 3-Methyl-4-3-methyl-5-pyrazyl-5-pyrazolon (XII.) erhält man, neben XIV., aus Dehydracetsäure und überschüssigem Hydrazinhydrat. Kriställchen; F. 260°; l. in A. und h. W. mit saurer Rk.; swl. in Ä.; l. in Alkalien und schwerer auch in SS.; reduziert Ag-Lsg. nicht und liefert kein Benzalderivat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3023—32. 30/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.)
STELZNER.

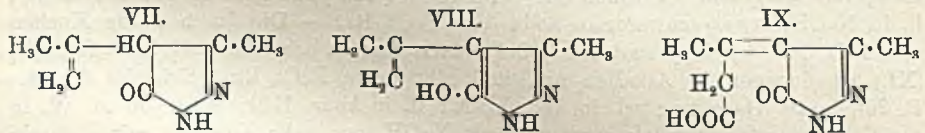
Ludwig Wolff, *Über das Azin des Acetessigesters* (mitbearbeitet von H. Kopitzsch). Die Verb. $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, deren Darst. Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2827; C. 1904. II. 641) beschrieben haben, geht beim Kochen mit W. oder verd. A. unter Abspaltung von 1 Mol. A. in einen bei 186° schm. Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (I. oder II.) über, der auch direkt aus 3-Methyl-5-pyrazolon u. Acetessigester erhältlich ist. Bei 170° verliert sie dagegen 2 Mol. A. unter B. einer bei 246° schm. Verb. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, die sich durch ihr Verhalten gegen k. NaOH als δ -Lakton III. zu erkennen gibt. Hierbei wird das auch



durch Erhitzen molekularer Mengen Methylpyrazolon und Acetessigester auf 180° darstellbare Lakton zum bei 145° schm. 3-Methyl-4-carboxymethylenäthyl-5-oxypyrazol (IV., bezw. V. oder IX., da die Lage der Doppelbindungen noch unbestimmt ist) aufgespalten, das schon durch Erwärmen mit W. auf 60—70° oder durch Schmelzen in CO_2 und 3-Methyl-4-isopropyliden-5-pyrazolon (VI., bezw. VII. oder



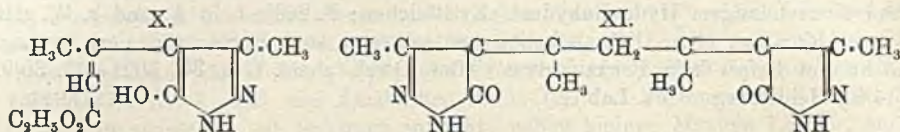
VIII.) überführbar ist. Sd. NaOH zers. die S. wie das Lakton unter B. von 3-Methyl-5-pyrazolon. — Eine mit der bei 145° schm. S. isomere S. vom F. 131°, welcher ebenfalls eine der drei Formeln IV., V. oder IX. zukommen muß, entsteht bei Einw.



von k. NaOH auf das Acetessigesterazin; sie ist etwas beständiger als die höherschm. S., spaltet aber beim Schmelzen ebenfalls CO_2 ab unter B. von 3-Methyl-4-isopropyliden-5-pyrazolon (VI.), bezw. 3-Methyl-4-methylenäthyl-5-pyrazolon (VII.) oder -5-oxypyrazol (VIII.) und liefert beim Kochen mit W. 3-Methylpyrazolon.

Läßt man verd. NH_3 auf die äquimolekulare Menge *Acetessigesterazin* einwirken und fällt, sobald Lsg. eingetreten ist, mit der berechneten Menge HCl, so scheidet sich der Ester I. (oder II.) aus. Dasselbe Prod. entsteht beim Kochen des Azins mit 50%ig. A., wird aber am besten aus 4 Tln. 3-Methyl-5-pyrazolon, 6 Tln. *Acetessigester* und 1,6 Tln. Ätznatron, gel. in 70 Tln. W., dargestellt. Kleinkörnige,

nach raschem Erhitzen bei etwa 186° unter A.-Abspaltung schm. M.; wl. in A., Ä.; l. in verd. HCl; da das Prod. auch in Soda ll. ist und eine rote FeCl₃-Rk. gibt, kommt für dasselbe, außer den Formeln I. und II., vor allem die Formel X. eines 3-Methyl-4-carbäthoxymethylenäthyl-5-oxypyrazols in Betracht. — Das sich beim



Schmelzen des Esters bildende Laktone des 3-Methyl-4-carboxymethylenäthyl-5-oxypyrazols (III.) entsteht quantitativ beim Erhitzen des Acetessigesterazins auf 160 bis 180° und ferner aus 3-Methyl-5-pyrazolon und Acetessigester bei der gleichen Temperatur. Tafelchen oder Prismen aus A.; F. 246°; wl. in W., A., Ä.; ll. in konz. HCl u. NaOH, unl. in Soda; beim Kochen mit verd. HCl oder NaOH erhält man 3-Methyl-5-pyrazolon, Acetessigester u. CO₂. Durch 12—15-stdg. Einw. 10%ig. k. NaOH spaltet sich das Laktone zum 3-Methyl-4-carboxymethylenäthyl-5-oxypyrazol (IV.), bzw. -5-pyrazolon (V.) oder 3-Methyl-4-carboxyisopropyliden-5-pyrazolon (IX.) auf. Die bei 145° schm. S. verbraucht bei der Titration mit NaOH in Ggw. von Phenolphthalein etwa 1¼ Mol.-Gew. Alkali, ist wl. in W., A., Ä., ll. in Soda und 10%ig. HCl; FeCl₃-Rk. tief rot; sd. 10%ig. NaOH spaltet in 3-Methyl-5-pyrazolon, Aceton u. CO₂. Beim Erwärmen mit W. auf 60—70°, sowie beim Schmelzen entsteht unter CO₂-Abspaltung glatt das weiter unten beschriebene Methylisopropylidenpyrazolon. — Die Ausbeute an der isomeren S. C₈H₁₀O₂N₂, für welche die gleichen Namen und Formeln in Betracht kommen, erreicht 83% der Theorie, wenn man das Acetessigesterazin 10—12 Stdn. mit k. 10%ig. NaOH stehen läßt, dann mit HCl fällt und aus A. von 60° umkristallisiert. Büschelförmige Nadelchen; F. 131° (bei raschem Erhitzen 136°) unter CO₂-Entw.; ist etwas stärker als die isomere S. und verbraucht bei der Titration etwa 1¾ Mol.-Gew. NaOH; wl. in W., A., Ä., Chlf.; zwl. in verd. HCl; FeCl₃-Rk. rot; wird bei ¼-stdg. Kochen mit 10%ig. NaOH nicht zers.; gibt auch beim Erwärmen mit W. auf 60° kaum CO₂ ab, während sd. W. in 3-Methyl-5-pyrazolon, Aceton und CO₂ spaltet. — Die beim Schmelzen der beiden SS., aus der hochschm. S. auch beim Erwärmen mit W., entstehende Verb. C₇H₁₀ON₂ kann 3-Methyl-4-isopropyliden-5-pyrazolon (VI.), 3-Methyl-4-methylenäthyl-5-pyrazolon (VII.) oder wegen der Löslichkeit in Soda auch 3-Methyl-4-methylenäthyl-5-oxypyrazol (VIII.) sein; sie wird am einfachsten durch 12—15-stdg. Einw. von Aceton auf eine k. Lsg. von 3-Methylpyrazolon in Soda dargestellt und durch Essigsäure ausgefällt. Prismen aus verd. A.; F. 223—224°; wl. in A., Ä., h. W.; ll. in NaOH, etwas schwerer in Soda; rote FeCl₃-Rk. — Die durch 2-stdg. Kochen von 1 Tl. 3-Methyl-5-pyrazolon mit 2 Tln. Acetylaceton erhaltliche Verb. C₁₃H₁₈O₂N₄ (XI.) ist dagegen in Alkalien unl. und gibt keine FeCl₃-Rk. Kristalle aus A.; F. 206° unter Gasentw.; wl. in W., A., Ä.; ll. in konz. HCl; wird von sd. W. in die Komponenten gespalten und von sd. NaOH nur sehr langsam mit tieferer Farbe aufgenommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3036—41. 30/9. [15/8.] Jena.)

STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden. XIII. Chloride der Aminosäuren und Polypeptide und ihre Verwendung zur Synthese.* Alle einfachen Aminosäuren lassen sich unter richtig gewählten Bedingungen in die salzsauren Salze ihrer Chloride, R·CH(NH₂Cl)·COCl, verwandeln, wenn man sie mit Acetylchlorid u. Phosphorpentachlorid schüttelt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 606; C. 1905. I. 809); bei den Estern der Aminosäuren, bei Diamino- und Oxaminosäuren entstehen hierbei wechselnde Mengen phosphorhaltiger Substanzen als Nebenprodd. Von Polypeptiden

hat sich die Rk. auf Leucylglycin und Leucylglycylglycin anwenden lassen; es entstehen die Hydrochlorate der betreffenden Chloride: $C_4H_9 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ und $C_4H_9 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$. — Alle diese Prodd. vereinigen sich mit Estern der Aminosäuren zu Estern höherer Polypeptide, z. B. erhält man aus den beiden oben erwähnten Chloriden mit Leucinester, bezw. Glycinester nach Verseifung der Ester das bisher unbekannte Leucylglycylglycin und das Leucyldiglycylglycin, aus Phenylalanin Phenylalanylglycin. Besonders geeignet ist diese Methode zum Aufbau optisch aktiver Polypeptide, z. B. zur Darst. von d-Alanylglycin aus dem Chlorid des d-Alanins u. Glykokollester u. des bisher unbekanntes d-Alanyl-d-alanins aus dem gleichen Chlorid- und d-Alaninester.

Experimenteller Teil. *Glykokoll*, aus wenig w. W. durch viel absol. A. gefällt, scheint nicht identisch, sondern isomer zu sein mit aus W. kristallisiertem Glykokoll. Bei Einw. von Acetylchlorid und PCl_3 auf das aus W. kristallisierte, scharf getrocknete und gesiebte Glykokoll geht der größte Teil davon in Lsg.; es bildet sich ein schweres, kristallinisches, wenig Cl-haltendes Pulver, in der Acetylchloridlauge wenig *salzsaures Glycylchlorid*, $CH_2(NH_3Cl) \cdot COCl$, u. erhebliche Mengen durch A. nicht glatt in Glykokollester überführbare Körper. Übergießt man jedoch 10 g Glykokoll, das aus W. durch A. gefällt, bei 100° getrocknet und fein gesiebt worden ist, mit 200 ccm Acetylchlorid, kühlt in Eiswasser, schüttelt mit 31 g frischem, gepulvertem PCl_5 , das in 2 Portionen zugegeben wird, 20 Minuten lang, dann 1 Stunde auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur u. nach Zusatz von weiteren 3 g PCl_5 noch 4 Stdn., filtriert, wäscht den Rückstand zuerst mit Acetylchlorid, dann mehrmals mit PAc. und trocknet im Vakuum über P_2O_5 , so erhält man 53% der Theorie an salzsaurem Glycylchlorid, im Filtrat aber ein in Acetylchlorid l., dunkelrotes Öl, das sich in A. unter Erwärmen und unter B. von salzsaurem Glykokollester löst. — *Salzsaures d-Alanylchlorid*, $C_6H_{11}ONCl_2 = CH_2 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl$; aus d-Alanin in feiner Verteilung durch Schütteln mit Acetylchlorid und PCl_5 wie beim salzsauren Glycylchlorid. Durch Überführung in das Chlorid und durch dessen Rückverwandlung in die Aminosäure mittels Eiswasser wurden vom d-Alanin ungefähr 25% racemisiert. — *Salzsaures Phenylalanylchlorid*, $C_9H_{11}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl$; aus Phenylalanin, Acetylchlorid und PCl_5 wie beim salzsauren Glycylchlorid; farbloses, trockenes Pulver, l. in A. unter B. von Phenylalaninester. — *Salzsaures Leucylglycylchlorid*, $C_8H_{16}O_2N_2Cl_2 = C_4H_9 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$, aus fein pulverisiertem Leucylglycin wie beim salzsauren Glycylchlorid. — *Salzsaures Leucylglycylglycylchlorid*, $C_{10}H_{19}O_3N_3Cl_2 = C_4H_9 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$; aus feingepulvertem Leucylglycylglycin; erwärmt sich mit A. unter B. des Esters.

Phenylalanylglycin, $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus dem Äthylester durch Verseifung; besser (nach Verss. von WEBSTER u. BLANCE) aus Glykokoll u. α -Bromhydrozimtsäurechlorid; farblose Tafeln oder mkr. Nadeln (aus W. + A.), färbt sich bei 225° braun, F. 273° (korr.) zu einer dunkelroten Fl.; wl. in A. — Der Äthylester entsteht aus salzsaurem Phenylalanylchlorid und mit BaO getrocknetem Glycinester in durch P_2O_5 getrocknetem Chlf.; der nach Verdampfen des Chlf. verbleibende Sirup wird mehrmals mit A. gewaschen, der Rückstand in CH_3OH gel., die der Cl-Menge entsprechende Menge $NaOCH_3$ in CH_3OH zugesetzt, CH_3OH abgedunstet, mit A. aufgenommen, dieser abgedunstet und das Zurückbleibende mehrmals mit PAc. zur Entfernung von Glycinester gewaschen. — *d-Alanylglycin*, $C_6H_{10}O_3N_2$; aus salzsaurem d-Alanylchlorid u. durch BaO getrocknetem Glykokollester in trockenem Chlf.; man verfährt weiter wie bei Phenylalanylglycin; lange Nadeln, Spießse, federartige oder auch flächenreiche, fast geschmacklose Kristalle (aus W. + A.), F. 235° (korr.) unter Bräunung u. Zers.; $[\alpha]_D^{20} + 50,2^\circ$; danach dürfte auch der Wert für die spezifische Drehung der l. Verb. zu korrigieren

sein. — *d-Alanyl-d-alanin*; aus salzsaurem α -Alanylchlorid und α -Alaninester in trockenem Chlf. (wie beim *d-Alanylglycin*). — *Salzsaurer Leucylglycylglycinäthylester*, $C_{18}H_{23}O_4N_3 \cdot HCl = C_4H_9 \cdot CH(NH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; aus salzsaurem Leucylglycylchlorid beim Schütteln mit trockenem Glykokollester in Ä.; man l. das ausgeschiedene Prod. in CH_3OH , setzt die auf das bestimmte Cl berechnete Menge $NaOCH_3$ und Ä. zu, verdampft den Ä. unter geringem Druck und säuert das in A. aufgenommene Öl mit alkoh. HCl an; mkr. Nadeln, F. bei 230° unter Zers. — *Leucylglycylglycin*, $C_{14}H_{27}O_4N_3 = C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2H$; aus dem rohen, öligen Ester durch Verseifung; kristallinische M. bräunt sich bei 245° (korr.), F. 253° unter Zers. — *Äthylester*, $C_{16}H_{31}O_4N_3$; aus salzsaurem Leucylglycylchlorid und Leucinäthylester in Ä. unter Eiskühlung; man zers. die Chloride mit NH_3 und trennt den Ester durch Fällen aus der äth. Lsg. mit PAe. vom gel. bleibenden Leucinester. — *Nitrat*, $C_{16}H_{32}O_7N_4$; aus dem Ester in Ä. und starker HNO_3 ; mkr. Täfelchen (aus A. + Ä.), F. 160° (korr.) unter Gasentw., sl. in W. — *Leucyldiglycylglycin*, $C_{12}H_{22}O_5N_4$, aus salzsaurem Leucyldiglycylchlorid u. trockenem Glycinester in Chlf.; Nadelchen (aus W. + A.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2914—25. 30/9. [11/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) BLOCH.

Julius Berend Cohen und Douglas Mc Candlish, *Der Mechanismus der Schwefelwasserstoffreduktion von Nitroverbindungen*. Bei der Reduktion verschiedener Nitroverb. durch H_2S in NH_3 -haltiger alkoh. Lsg. zeigen sich außerordentlich große Verschiedenheiten. Die Vff. untersuchen eine große Anzahl von Nitroverb. und finden, daß die Reduktion erleichtert wird durch die Ggw. saurer Gruppen (NO_2 , Cl, $COOCH_3$) u. erschwert durch basische Gruppen (CH_3 , NH_2), sowie durch sterische Hinderung. Die Hinderung durch basische Gruppen bewirkt, daß bei Ggw. mehrerer Nitrogruppen die Reduktion gewöhnlich aufhört, wenn eine derselben zu NH_2 reduziert ist. Die sterische Hinderung zeigt sich z. B. darin, daß 1,3,5-Chlornitrotoluol äußerst leicht, 1,2,6-Chlornitrotoluol dagegen kaum reduziert wird. Leicht reduzierbar sind: 1,3-Dinitro-, 1,3,5-Trinitro-, 1,3,5-Chlordinitro-, 1,3,5- und 1,2,4-Dichlornitrobenzol, 1,2,4-, 1,2,6-, 1,3,5-Dinitro-, 1,2,4,6-Trinitro-, 1,4,2,6-Chlordinitro- u. 1,2,4,6-Dichlornitrotoluol, sowie die Methylester der 1,4-Nitro-, 1,3,5-, 1,2,6-, 1,2,4-, 1,4,2-Chlornitro-, 1,3,5- u. 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 5-Nitroisophtalsäure, 2-Nitroterephtalsäure, 3- u. 4-Nitroisophtalsäure. Schwer reduzierbar sind: Alle drei Chlornitrobenzole und Nitrotoluole, 1,2,4-, 1,4,2-, 1,2,5-, 1,5,2-, 1,2,6-, 1,3,5-Chlornitrotoluol, 2,4-Dinitro- u. Trinitro-m-xylol, Di- u. Trinitromesitylen u. die Ester der 1,2- und 1,3-Nitrobenzoesäure. Es ist den Vff. ferner gelungen, die Hydroxylaminzwischenprodd. zu isolieren. Viele derselben werden durch NH_3 umgewandelt und verharzt, wodurch die schlechte Wrkg. eines NH_3 -Überschusses erklärt wird.

Bei der Reduktion von Trinitrobenzol wurden die Amin- u. die Hydroxylaminverb. gleichzeitig erhalten. 3,5-Dinitro-1-hydroxylaminobenzol bildet gelbe Nadeln aus HCl oder Bzl., F. 135 — 137° (nicht 114 — 116°). Aus der Aminverb. wurde 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol dargestellt. Farblose Nadeln, F. 55° . Daraus entstand (vgl. J. Chem. Soc. London 81. 27; C. 1902. I. 115. 414) 1-Chlor-5-nitro-3-hydroxylaminobenzol. Gelbe Kristalle aus HCl, F. 129 — 130° . — 1-Chlor-5-nitro-3-aminobenzol. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 133 — 134° . — 1,3-Dichlor-5-aminobenzol. Durch Reduktion von Dichlornitrobenzol, F. 49 — 51° . — Durch Reduktion von Trinitrotoluol wurde 2,6-Dinitro-4-aminotoluol dargestellt. Die intermediäre Hydroxylaminverb. ist früher (l. e.) irrtümlich als 2,4-Dinitro-6-hydroxylaminotoluol beschrieben worden; sie ist analog 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol. Aus der Aminverb. wurde 2,6-Dinitro-4-chlorotoluol (F. 76 — 77°) erhalten, das von GOLDSCHMIDT und HÖNIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2439; 20. 2420) fälschlich für 2,3-Dinitro-4-chlorotoluol gehalten worden ist. Die Verb., die von ihnen für 2,6-Dinitro-4-chlor-

toluol gehalten wird (F. 101°), muß daher 2,3- oder 2,5-Dinitro-4-chlortoluol sein. — 4-Chlor-2-hydroxylamino-6-nitrotoluol. Gelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 121—122°. — 4-Chlor-6-nitro-2-aminotoluol. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 95—96°. — 2,4-Dichlor-6-nitrotoluol. Farblose Platten, F. 59—60°. — 2,4-Dichlor-6-hydroxylamino-toluol. Farblose Nadeln aus A., F. 101°.

5-Nitro-3-hydroxylaminobenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_5N_2$. Hellgelbe Nadeln aus HCl oder Bzl., F. 107—108°. — 3-Nitro-5-aminobenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_4N_2$. Gelbe, krist. Fällung oder rote Kristalle aus A., F. 158—160°. — Acetylverbindung, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Farblose Kristalle, F. 165—167°. — Benzoylverbindung, F. 178°. — 3-Chlor-5-aminobenzoesäuremethylester. Blättrige Kristalle aus W., F. 84—86°. — 2-Nitro-4-hydroxylaminobenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_5N_2$. Orangegelbe Nadeln, F. 108—110°. — 2-Nitro-4-aminobenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_4N_2$. Hellbraune, flache Prismen aus verd. A., F. 157—159,5°. — Acetylverbindung. Farblose Nadeln aus W., F. 76°. — Benzoylverbindung. Farblose Nadeln, F. 93—94°. Schwer diazotierbar. — 3-Nitro-1,2-phtalsäuremethylester, F. 69°. — 4-Nitro-1,2-phtalsäuremethylester, F. 64—65°. Läßt sich ziemlich leicht reduzieren, liefert aber hierbei nicht die normalen Prodd., sondern anscheinend eine Schwefelverb. — 5-Nitro-1,3-isophtalsäuremethylester, F. 121°. — 5-Amino-1,3-isophtalsäuremethylester, F. 176°. — 5-Hydroxylamino-1,3-isophtalsäuremethylester. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 158 bis 160°. — 2-Nitro-1,4-terephthalsäuremethylester, F. 73—74°. — 2-Hydroxylamino-1,4-terephthalsäuremethylester. Hellgelbe Kristallbüschel, F. 157°. — 2-Amino-1,4-terephthalsäuremethylester. Farblose Blättchen aus verd. A., F. 131—132°. — 2-Chlor-6-nitrobenzoesäuremethylester (durch Oxydation aus dem betr. Toluol entstand die S. vom F. 161°). Farbl. Nadeln aus Ä., F. 80—82°. — 3-Chlor-5-nitrobenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 79—80°. — 2-Chlor-4-nitrobenzoesäuremethylester, F. 73—75°. Die S. (durch Oxydation des betr. Toluols) bildet benzolhaltige, rhombische Platten aus Bzl., F. 140—142°. — 4-Chlor-2-nitrobenzoesäuremethylester, F. 41 bis 43°. Die S. bildet große Platten aus Bzl., F. 140—142°. (J. Chem. Soc. London 87. 1257—72. August. Leeds. Univ.)

POSNER.

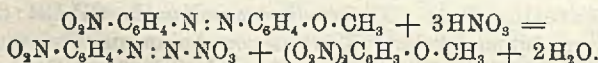
E. Comanducci und R. Lobello, *Einwirkung von Isobernsteinsäureester auf Anilin, p-Toluidin und p-Aminophenole*. Dabei entstehen Diamide, wahrscheinlich der s. Formel $CH_3CH(CONHR)_2$, u. Ester der Aminsäuren, die wohl von den beiden möglichen Formeln $CH_3CH(CO_2C_2H_5)(CONHR)$ u. $CH_3CH(CO_2C_2H_5)[C(OH):NR]$ die letztere, die Enolform, besitzen. Die Rk. selbst geht schon beim einfachen Erhitzen am Rückflüßkühler vor sich, mit besserer Ausbeute allerdings im Einschmelzrohr, doch wurde die erste Arbeitsweise als die bequemere bevorzugt.

Experimenteller Teil. *Diphenylisosuccindiamid*, $CH_3CH:C_2O_3(NHC_6H_5)_2$. B. beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin und Isobernsteinsäureester auf 180° in H_2SO_4 -Bade. Aus A. weiße, glänzende Schuppen, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, F. 214°, unl. in W., l. in Essigsäure, fast unl. in k. Chlf. und Bzl. Färbt sich mit konz. HNO_3 erst braun, dann grün. Aus den Mutterlaugen schied sich noch beim Einengen der *Phenylisosuccinaminsäureäthylester*, $CH_3CH(CO_2C_2H_5)[C(OH):NC_6H_5]$, ab, weiße Kriställchen, $C_{12}H_{14}O_3N$, F. 173—174°; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot und wird auf Zusatz von W. violett und dann grau. Liefert mit wss. KOH und Zers. des K-Salzes mit verd. HCl die *Phenylisosuccinaminsäure*, $CH_3CH[C(OH):NC_6H_5]COOH$, weißes Kristallpulver, bei 175—180° schm. — *Di-p-tolyllisosuccindiamid*, $CH_3CH:C_2O_3(NHC_6H_4CH_3)_2$. B. aus äquimolekularen Mengen von Isobernsteinsäureester und p-Toluidin bei 180°; kleine, glänzende Nadelchen, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, F. 245°, l. in A. und Essigsäure, unl. in W., swl. in w. Chlf. und Bzl. Gibt mit rauchender HNO_3 eine orangefarbige Lsg., aus der W. gelbe Flocken fällt. Aus den Mutterlaugen scheidet sich der *p-Tolyllisosuccinaminsäureacetyler*,

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$, ab; aus A. farblose, dicke, durchscheinende Tafeln, F. 85—87°, unl. in W., l. in A., Essigsäure, Chlf. und Bzl.; färbt sich mit rauchender HNO_3 gelb und mit FeCl_3 in alkoh. Lsg. rotviolett. Die durch wss. KOH u. Fälln mit verd. HCl gewonnene *p-Tolylisosuccinaminsäure*, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]\text{COOH}$, bildet Nadelchen, F. 145° unter Zers., sich mit FeCl_3 schwach rosa färbend. — *Di-p-oxyphenylisosuccindiamid*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. B. beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von *p*-Aminophenol und Isobernsteinsäureester im CO_2 -Strome bei 180—183°. Aus Bzl. schmutzig weiße Kristalle, F. 136—137°, die sich mit rauchender HNO_3 gelb färben. — *Di-p-methoxyphenylisosuccindiamid*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)_2$. B. bei etwa $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen äquimolekularer Mengen von *p*-Anisidin u. Isobernsteinsäureester bei 170—175°. Aus A. weiße Nadelchen, F. 200—201°, l. in A., Essigsäure, swl. in Bzl. und Chlf., unl. in W. Färbt sich in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 grünlich und mit rauchender HNO_3 orange; aus der letzteren Lsg. fällt W. gelbe Flocken. Aus den alkoh. Mutterlaugen scheidet sich der *p-Methoxyphenylisosuccinaminsäureäthylester*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]$, ab, weiße Kristallmasse, F. 112—114°, die mit K_2CO_3 und darauffolgende Zers. mit verd. HCl die *p-Methoxyphenylisosuccinaminsäure*, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]\text{COOH}$, liefert. Weiße Kristallmasse, F. 143° unter Zers., l. in W. und Essigsäure, swl. in Bzl. und Chlf. Färbt FeCl_3 gelbrot. — *Di-p-äthoxyphenylisosuccindiamid*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. B. bei etwa $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen äquimolekularer Mengen von *p*-Phenetidin und Isobernsteinsäureester im H_2SO_4 -Bade bei 190—192°. Aus A. weiße, glänzende Nadelchen, F. 210°. In seinen Mutterlaugen findet sich beim Einengen der *p-Äthoxyphenylisosuccinaminsäureäthylester*, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5]\text{COOC}_2\text{H}_5$, weiße Nadelchen, F. 125—126°; färbt sich mit FeCl_3 violett und mit HNO_3 orange; aus der letzteren Lsg. fällt W. ein gelbes Nitroprod. Die durch KCO_3 u. dann HCl freigemachte *p-Äthoxyphenylisosuccinaminsäure*, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}(\text{OH})\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5]\text{COOH}$, bildet glänzende, weiße Kristalle, F. 146—148°, l. in A. und Essigsäure, swl. in Bzl. und Chlf.; gibt mit FeCl_3 hellorange Färbung. (Gaz. chim. ital. 35. II. 309—19. 22/9. 1905. [Dezember 1904.] Neapel. Chem.-pharmazeut. u. toxiolog. Inst.)

ROTH-Breslau.

Otto Schmidt, *Über eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen und eine allgemeine Methode zur Konstitutionsbestimmung von Azofarbstoffen*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß *Azofarbstoffe* durch starke Salpetersäure in der Art zerlegt werden, daß die zur Herst. benutzte Diazoverb. im allgemeinen unverändert wieder erhalten, die angekuppelte Komponente als Nitroderivat erhalten wird. Für das *p*-Nitro-*p*'-methoxyazobenzol hat man z. B. folgende Rk.:



In der Rk. ist also eine neue Bildungsweise von *Diazoverbindungen* gegeben. Zur Ausführung der Spaltung trägt man den Azofarbstoff bei gewöhnlicher Temperatur, eventuell unter Eiskühlung, in die 10—20fache Menge roter, rauchender HNO_3 ein; man läßt 10 Minuten stehen und gießt dann auf Eis. Zur Isolierung der Diazoverb. empfiehlt sich unter Umständen ihre Kuppelung mit einer geeigneten Komponente zu einem unl. Azofarbstoff.

Über die Anwendbarkeit der Rk. liegen bisher folgende Erfahrungen vor. 1. Azofarbstoffe, welche die auxochrome Gruppe (NH_2 , NR_2 , OH, OR) in *p*-Stellung zur Azogruppe enthalten, werden im angegebenen Sinne gespalten. 2. Steht die auxochrome Gruppe in *o*-Stellung, so erfolgt glatte Spaltung nur bei den β -Naphthol-farbstoffen, während bei den Farbstoffen aus *p*-Kresol die Rk. nur in untergeordnetem Maße eintritt. 3. Steht die auxochrome Gruppe in *m*-Stellung, so erfolgt

die Spaltung gar nicht oder nur in ganz geringem Maße. 4. Azoverbb. wie Azobenzol, Azotoluol werden nicht oder nur in ganz geringem Betrage in Diazoverbb. verwandelt. 5. Die Spaltung der Azofarbstoffe erfolgt in der Weise, daß die alkylierte Aminoverb. oder das alkylierte Phenol als Nitroderivat erhalten wird, während der andere Teil des Mol. als Diazoverb. regeneriert wird. 6. *Azoxyverbindungen*, welche die Aminogruppe in p-Stellung zur Azoxygruppe enthalten, werden durch rote, rauchende HNO_3 in Diazoverbb. gespalten. 7. Die Spaltung der unter 1—6 genannten Körper in Diazoverbb. wird auch durch Chromsäure und Übermangansäure bewirkt. Aus diesen Erfahrungen schließt der Vf. bezüglich des Mechanismus der Spaltungsreaktion, daß die rote, rauchende HNO_3 die Azofarbstoffe zunächst zu Azoxyverb. oxydiert, u. daß die Aufspaltung dieser letzteren als eine Verdrängung der Azoxygruppe durch eingeführte Nitrogruppen anzusehen ist.

Im experimentellen Teil beschreibt Vf. den Verlauf der Spaltung verschiedener Azofarbstoffe. Neu dargestellt wurde das *p-Nitro-p'-methoxyazobenzol*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, aus p-Nitro-p-oxyazobenzol, CH_3J und $\text{Na}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ in $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Gelbrote Nadeln (aus A.). F. 157,5—158°, ll. in Ä., Eg., zwl. in k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3201—10. 3/9. [17/7.] Bonn. Univ.-Lab.) PRAGER.

Carl Schwalbe, *Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids*. Hr. John Cannel Cain zur *Entgegnung*. (Vergl. nachsteh. Ref.) Die Einwände CAINS (S. 617) veranlaßten den Vf., seine Unters. nochmals eingehend zu besprechen und seine früheren Darlegungen aufrecht zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3071—76. 30/9. [14/8.] Darmstadt.) SCHMIDT.

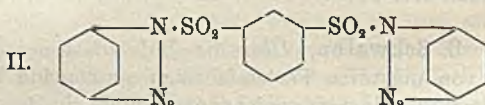
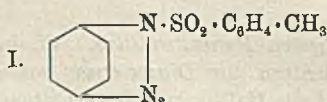
C. Schwalbe, *Über die Haltbarkeit des diazotierten Paranitranilins*. Vf. hat 15 von mehreren Farbenfabriken stammende Vorschriften zur *Diazotierung von p-Nitranilin* einer vergleichenden Unters. in Bezug auf die Haltbarkeit der erhaltenen Diazolsg. unterzogen. Zur Gewinnung einer von beeinflussenden Nebenbestandteilen möglichst freien Typlösung wurde folgendermaßen verfahren. Nitrosaminrot des Handels wurde gut abgesaugt, mit gesättigter NaCl -Lsg. angerieben, abgepreßt, nochmals mit NaCl -Lsg. angerieben und einige Tage bei 20—30° stehen gelassen. Zur Umwandlung in die Diazoverb. vermischt man 3060 g der gereinigten Paste mit 8900 g W. und 1150 g 30%ig. HCl ; bei 18—20° ist die Umwandlung in ca. $\frac{3}{4}$ Stunde beendet. Die so bereitete Diazolsg. hält sich selbst bei ziemlich hoher Temperatur sehr gut. Zur Best. des Titers verfährt man folgendermaßen. Man löst 1,44 g reines, sublimiertes β -Naphthol mit 2 ccm Natronlauge von 30—31% und 10 ccm W., verd. mit 2—2 $\frac{1}{2}$ l W. von 30—40°, säuert mit Essigsäure an u. fügt 50—60 g Na-Acetat hinzu. Aus einer Bürette läßt man so lange Diazolsg. zur β -Naphthollsg. fließen, bis eine Probe auf Filterpapier im Auslauf beim Betupfen mit Diazolsg. nur noch träge oder undeutlich Rotfärbung erkennen läßt. Man setzt nunmehr Diazolsg. nur noch in $\frac{1}{10}$ ccm-Mengen hinzu und filtriert nach tüchtigem Rühren 1—2 ccm Fl. ab, teilt das Filtrat, setzt zur einen Hälfte einen Tropfen Diazolsg., zur zweiten einen Tropfen Naphthollsg. Solange die erste Probe noch Rot- oder Rosafärbung zeigt, fährt man mit dem Zusatz von Diazolsg. fort. Zeigt auch die β -Naphtholprobe Rotfärbung, so ist die Rk. beendet. Der wahre Wert für den Titer liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Der Fehler beträgt bei 100 ccm Diazolsg. 0,1 ccm (= 0,1%).

Das Ergebnis der Prüfung der nach verschiedenen Verff. hergestellten technischen Diazolsgg. ist in der Abhandlung in Tabellenform dargestellt. Es zeigt sich dabei der schädliche Einfluß freier salpetriger Säure auf salzsaure u. ganz besonders auf essigsäure Diazolsgg. Ein Salzgehalt übt auf mineralsaure Diazolsg. keine erhebliche, auf essigsäure aber eine deutliche Schutzwirkung aus. Bei

Nitrosaminlsgg. bewirkt der Zusatz von Alaun eine Steigerung der Haltbarkeit; Nitrazol erlangt durch den Gehalt an Natriumbisulfat, Azophor durch Natriumbisulfat bezw. Aluminiumsulfat die hervorragende Haltbarkeit. Auch die günstige Wrkg., welche freie Mineralsäure auf die Haltbarkeit der Diazolsgg. ausübt, ferner die günstige Wrkg. der Verdünnung wird durch die Unters. des Vfs. erwiesen. Die gegenteiligen Resultate von HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2525; C. **1900**. II. 952, und von CAIN u. NICOLL, J. Chem. Soc. London **81**. 1412; C. **1902**. II. 1499 sind auf die verschiedene Untersuchungsmethode zurückzuführen. Bezüglich des Einflusses des Lichtes bemerkt Vf. noch, daß salpetrigsäurehaltige Lsgg. ganz besonders lichtempfindlich sind. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **4**. 433 bis 438. 15/9. Darmstadt.)

PRAGER.

Gilbert Thomas Morgan u. Mary Gore Micklethwait, *Die Arylsulfonyl-p-diazoimide*. Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Unterss. (J. Chem. Soc. London **87**. 74. 921; C. **1905**. I. 733 u. S. 320) über die Einw. der salpetrigen S. auf acylierte aromatische Diamine. *Toluol-p-sulfonyl-p-nitroanilin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus 2 Mol. p-Nitroanilin u. 1 Mol. Toluol-p-sulfochlorid beim Erhitzen in Toluol. Bernsteinengelbe Prismen aus A. oder farblose Nadeln aus Bzl., F. 189—190°. Liefert bei der Reduktion mit Eisenfeile und Eg. *Toluol-p-sulfonyl-p-phenylendiamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Farblose, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 185—186°. — *Toluol-p-sulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (I.). Durch Diazotieren der vorhergehenden Verb. in HCl und Eingießen in Natrium-



acetatlsg. Gelbe Nadeln. Wird durch Mineralsäuren leicht aufgespalten u. liefert die entsprechenden Diazoniumsalze. Verbindet sich in Pyridinlsg. beim Erhitzen mit β -Naphтол zu einer Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ (*Toluol-p-sulfonylaminobenzolazo- β -naphтол*), die auch direkt aus dem diazotierten Diamin entsteht. Rote Nadeln aus Eg., F. 220°. Ebenso verbindet sich das Diazoimid mit aromatischen Aminen. Mit Toluylen-2,4-diamin zu einer Verb. $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$, HCl. Blauschwarze Kristalle. Mit Alkali zers. sich das Diazoimid unter B. von Toluol-p-sulfanilid.

m-Xylol-4-sulfonyl-p-nitroanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Aus p-Nitranilin und m-Xylolsulfochlorid. Gelbe Prismen (mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bzl.) aus Bzl. + PAe., F. 91—93°, bezw. 117—119° (benzolfrei). — *m-Xylol-4-sulfonyl-p-phenylendiamin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Durch Reduktion voriger Verb. mit Fe und Eg. Farblose, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 156—157°. — *m-Xylol-4-sulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (Konstitution I.). Gelbe, krist. Fällung. — *m-Xylol-4-sulfonyl-p-aminobenzolazo- β -naphтол*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 160—161°. — *Benzol-1,3-disulfonylbis-p-nitroanilin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$. Aus Benzol-1,3-disulfochlorid und p-Nitranilin in trockenem Toluol. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 183—184°. — *Benzol-1,3-disulfonylbis-p-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$. Durch Reduktion voriger Verb. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 212—213°. — *Benzol-1,3-disulfonylbis-p-phenylendiazoimid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$ (II.). Aus der vorhergehenden Verb. durch Diazotieren u. Eingießen in Natriumacetatlsg. Gelbes, lichtempfindliches Pulver. — *Benzol-1,3-disulfonylbis-p-aminobenzolazo- β -naphтол*, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$. Aus der vorhergehenden Verb. u. β -Naphтол.

Rotes Pulver aus Eg., F. 269—271° unter Zers. (J. Chem. Soc. London 87. 1302 bis 1310. August. London. Royal College of Science.) POSNER.

David Runciman Boyd und John Edmund Pitman, *Notiz über die Zeisel'sche Reaktion bei den di-o-substituierten Phenoläthern*. Die Vff. untersuchen, ob die di-o-substituierten Phenoläther eine ähnliche Beständigkeit zeigen, wie sie von v. MEYER und SUDBOROUGH bei den entsprechenden Estern und Acylchloriden beobachtet worden ist. Es werden geprüft *Pyrogalloltrimethyläther*, *Trichloranisol* u. *Tribromanisol*. Ersterer wurde beim Erhitzen mit HJ-S. in 40 Minuten glatt zers., während die beiden letzteren nur wenig angegriffen wurden. Diese Beständigkeit rührt aber nur von der Unlöslichkeit der Verb. her, denn bei Zusatz von Eg. fand glatte Zers. statt. (J. Chem. Soc. London 87. 1255—56. August. Southampton. Hartley. Univ. College.) POSNER.

Arthur Walsh Titherley und William Longton Hicks, *Labile Isomerie bei Benzoylderivaten des Salicylamids*. Salicylamid mußte 2 Benzoylverb. geben, nämlich ein O- und ein N-Derivat. Das früher (J. Chem. Soc. London 81. 1533; C. 1903. I. 157) aus Natriumbenzamid und Methylsalicylat erhaltene Produkt vom F. 122° wurde aus verschiedenen Gründen als das N-Derivat, d. h. Salicylbenzamid angesehen. Dies erweist sich jedoch jetzt als falsch. Die Verb. ist eine besondere Doppelverb. von Benzamid und Salicylsäure. Außer dieser Verb. ist nur noch ein Benzoylsalicylamid vom F. 200° bekannt, welches im „BEILSTEIN“ als O-Verb. angegeben wird, obwohl seine Entdecker (GERHARDT, CHIOZZA, Ann. Chim. Phys. 46. 139; LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 99. 249) es als N-Verb. ansahen. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß in dieser Verb. die Benzoylgruppe am O steht, daß sie aber nicht das gewöhnliche O-Benzoylsalicylamid darstellt. Benzoyliert man Salicylamid in der Kälte, so entsteht unter geeigneten Bedingungen das normale *O-Benzoylsalicylamid*. Dasselbe ist eine unbeständige kristallinische Verb. vom F. 144° und nicht identisch mit der Verb. von GERHARDT, geht aber leicht in diese über. Die Vff. nehmen für die labile Verb. (F. 144°) die normale Formel $\text{BzO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, für die stabile GERHARDTSche Verb. (F. 208°) dagegen eine sogenannte „Iminohydroxy“-Formel, $\text{BzO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$, an. Die Umwandlung der labilen in die stabile Form ist nicht umkehrbar; sie findet in alkoh. Lsg. in der Kälte langsam, bei Zusatz von NaOH oder NaOC_2H_5 , sowie in sd. W. oder beim F. schnell statt. In Bzl. findet keine Umwandlung statt. Die stabile Form ist ll. in wss. Alkali oder Sodalg., die labile Form unl. Die stabile Form liefert bei der weiteren Benzoylierung oder Acetylierung nur das betreffende Diacidylderivat, die labile Form dagegen außerdem Benzoylsalicylonitril. *Dibenzoylsalicylamid* konnte nur in einer Form isoliert werden, vermutlich wegen allzu großer Labilität der zweiten möglichen Form.

Bei der Kondensation von Methylsalicylat mit Natriumbenzamid entsteht ein Gemisch der beständigen GERHARDTSchen Verb. mit einer *Doppelverbindung*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ (s. oben, sowie PINNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2936). Farblose Nadeln aus PAe. F. 120°. Ein N-Benzoylsalicylamid entsteht nicht. Bei der Benzoylierung in wss. alkal. Lsg. entstehen: *Dibenzoylsalicylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NCOC}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONHCOC}_6\text{H}_5$. Aus der Bzl.-Lsg. Kristallinisches Pulver aus A. F. 129°. *O-Benzoylsalicylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$. Wl. in Bzl. und k. W., aber ll. in k. A. Mit W. gefällt. Nadeln aus sd. Bzl. oder Bzl. + PAe. F. 144°. *O-Benzoylsalicyliminohydroxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$. Entsteht hauptsächlich bei Alkaliüberschufs. Unl. in Bzl. und W. Kristallisiert aus sd. A. F. 208°. Ll. in Alkali mit gelber Farbe. Beide Monobenzoylverb. geben bei weiterer Benzoylierung in Pyridin die vorher

beschriebene Dibenzoylverb. Diese wird leicht von Alkali verseift unter B. der Verb. vom F. 208°. Beim Kochen von O-Benzoylsalicylamid mit Essigsäureanhydrid entsteht *O-Benzoyl-N-acetylsalicylamid*, $C_6H_5COOC_6H_4 \cdot CONHCO \cdot CH_3$. Nadeln aus PAe. F. 97°. Ll. in A., wl. in Ä., l. in Bzl. In Pyridin mit überschüssigem Benzoylchlorid entsteht *Tribenzoylsalicylamid*, $C_6H_5 \cdot COOC_6H_4 \cdot CON(COC_6H_5)_2$. Kristallpulver aus A. + Essigester. F. 186—188°. Unl. in W., wl. in A. und Ä., l. in Bzl. (J. Chem. Soc. London 87. 1207—29. August. Liverpool. Univ.) POSNER.

Emil Fischer, *Einwirkung von Hippurylchlorid auf die mehrwertigen Phenole*. Das Chlorid der Hippursäure (EMIL FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 612; C. 1905. I. 809) verhält sich gegen W., A., NH_3 und Aminosäure wie ein gewöhnliches Säurechlorid und gestattet die Einführung der Hippurylgruppe in zahlreiche Kombinationen, in nur sehr beschränktem Maße aber die Fixierung am Benzolkern, welche sich bei der Rk. mit Phenolen aus diesem Grunde erwarten liefs. Alle drei Dioxybenzole liefern beim Erhitzen mit Hippurylchlorid unter Entw. von HCl kristallisierende Prodd., Brenzkatechin ein Monohippurylderivat, Hydrochinon eine Mono- und Dihippurylverb., Resorcin zwei isomere Monohippuryl- und einen Dihippurylkörper. Von diesen allen ist aber nur der als β -Monohippurylresorcin bezeichnete Körper kein Phenolester der Hippursäure, alle anderen Verb. werden wie der bekannte Hippursäurephenylester durch wss. SS. und Alkalien in Hippursäure und Phenole gespalten. Wasserfreie Salzsäure erzeugt aber andere Prodd., z. B. aus Hippurylbrenzkatechin eine um 1 Mol. W. ärmere Verb., Anhydrohippurylbrenzkatechin, die sehr beständig ist gegen SS., keine Benzoessäure abspaltet und wahrscheinlich einer tiefgehenden Veränderung des Hippurylrestes ihre B. verdankt. Auch *Pyrogallol* liefert kristallinische Prodd. Und die *Hydrochlorate der Aminosäurechloride*, (salzsaures Leucyl- oder Glycylchlorid) reagieren auf dem Wasserbad ebenfalls mit den Dioxybenzolen unter HCl-Entw., die Prodd. dieser Rkk. sind all. schwer rein zu isolieren und leicht spaltbar durch SS. und Alkalien, so dafs wahrscheinlich auch sie Ester sind.

Experimenteller Teil. *Hippurylbrenzkatechin*, $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(OH)$; aus 10 g Brenzkatechin und 15 g Hippurylchlorid im Wasserbade; nach 1—1½ Stunden (Aufhören der HCl-Entw.) verreibt man mit 100 cem W., fügt zur Entfernung von HCl und Hippursäure einen geringen Überschufs von NH_3 zu, filtriert, wäscht mit k. W., löst den Rückstand in wenig h. Essigester und kühlt in einer Kältemischung (l. Kristallisation); aus der öligen Mutterlauge scheiden sich nochmals Kristalle ab. — Farblose Blättchen (aus h. W. oder Essigester), F. 134—136° (korr.); swl. in h. W., ll. in k. A., wl. in k. Toluol u. Ä., l. in verd. wss. Alkali, beim Erwärmen damit oder mit SS. mit konz. H_2SO_4 schon in der Kälte, tritt rasch Hydrolyse ein. Die wss. oder verd. alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; l. und beständiger in fl. SO_2 ; bei mehrtägigem Stehen mit fl. HCl bei 20—30° entsteht das *Anhydrohippurylbrenzkatechin*, $C_{15}H_{11}O_3N$, farblose Nadeln (aus Eg + HCl), biegsame Nadelchen (aus verd. A.), F. 232—233° (korr.), fast unl. in h. W., sl. in Alkalien, wird aus dieser Lsg. durch SS. unverändert gefällt, und durch Kochen mit verd. Alkalien nicht zerstört; zll. in h. A. mit schwach bläulicher Fluoreszenz; swl. in Ä. und h. Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ dunkle Färbung u. bei darauffolgendem Zusatz von W. einen tiefbraunen Nd.; die alkal. Lsg. reduziert $KMnO_4$ -Lsg. sofort.

α -Hippurylresorcin, $C_{15}H_{13}O_4N$; aus 40 g Resorcin und 48 g Hippurylchlorid bei 3¾ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade; beim Anrühren mit h. W. und Abkühlen hinterbleiben Kristalle und ein Öl, das mit Ä. behandelt die gleichen Kristalle liefert. Werden diese gepulvert und mit k. Essigester ausgelaugt, so geht α -Hippurylresorcin in Lsg. [Kristalle (aus Essigester), F. 144° (korr.); ll. in k. A.

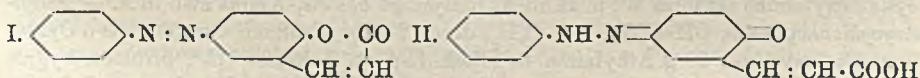
und Essigester, in h. Eg., in Alkalien anscheinend unter Zers.] Aus dem Rückstand wird durch Lösen in überschüssigem verd. NaOH und Ansäuern mit H_2SO_4 das β -Hippurylresorcin erhalten, [farblose Nadeln aus A.; bräunt sich bei 255° (korr.), F. 274° (korr.), fast unl. in W., zwl. in h. A., l. in h. Eg.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot; ist gegen heifse HCl viel beständiger als die α -Verb.], und den letzten Rückstand bildet das Dihippurylresorcin, $C_{24}H_{30}O_6N_2$, seidenglänzende Blättchen (aus h. Essigester) oder Nadelchen (aus h. W. oder Ä.), zll. in h. A.; l. in konz. H_2SO_4 scheidet sich beim Versetzen dieser Lsg. mit W. unter Abkühlung anscheinend unverändert wieder aus.

Hippurylhydrochinon, $C_{16}H_{18}O_4N$, aus 40 g Hydrochinon und 60 g Hippurylchlorid beim Erwärmen erst auf dem Wasserbad, dann bei $125-130^\circ$; man entfernt die SS. mit NH_3 und Na_2CO_3 und trennt im Rückstand die Dihippurylverb. durch ihre geringere Löslichkeit in A. ab. Glänzende Nadeln (aus h. W.), F. $155-157^\circ$ (korr.), ll. in k. A. u. Essigester und in h. Eg., wl. in Ä.; fast unl. in PAe.; ll. in verd. wss. Alkali. — Dihippurylhydrochinon, $C_{24}H_{30}O_6N_2$; enthält wahrscheinlich beide Phenolgruppen esterartig mit Hippuryl verkuppelt; glänzend weiße Blättchen (aus A.), färbt sich gegen 214° (korr.) gelb, F. $220-222^\circ$ (korr.) zu einer dunkelroten Fl., swl. in h. W., wl. in Ä. und h. Toluol, zwl. in h. A. und Aceton unl. in k. Alkalien, beim Kochen damit löst es sich bis auf einen kleinen Rest, wird hydrolysiert, und die Fl. färbt sich schwach gelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2926—34. 30/9. [11/8.] Berlin. I. Chem.-Inst der Univ.) BLOCH.

G. Bruni und E. Tornani, Über Pikrate und andere Additionsprodukte ungesättigter Verbindungen. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 304—9. — C. 1905. I. 1147.)

ROTH-Breslau.

Herbert Victor Mitchell, Darstellung von Benzolazocumarin; seine Bedeutung für die Konstitution der *p*-Oxyazoverbindungen. Die bisherigen Arbeiten haben zu der Ansicht geführt, daß *p*-Oxyazoverbb. bei Abwesenheit starker Säuren wahre Azophenole sind, u. daß nur in den Salzen mit Mineralsäuren die chinoide Form $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot N = C_6H_4 = O$ vorkommt. Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde die Darst. der Benzolazocumarinsäure u. aus dieser durch Wasserabspaltung die des Benzolazocumarins (I.) versucht. Die B. einer solchen Verb. würde beweisend für



die Phenolkonstitution sein, da ein Phenylhydrazon von der Formel II. kaum in diesem Sinne W. abspalten könnte. Tatsächlich findet die Cumarinbildung außerordentlich leicht statt.

Benzolazocumarin, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Aus 16,4 g Cumarin durch Lösen in einer Lsg. von 30 g KOH in 70 g W., Verdünnen, Abkühlen, Versetzen mit einer Diazoniumlsg. aus 9,3 g Anilin und Ansäuern. Goldgelbe Nadeln aus Toluol, F. 163° , wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o*-Nitrobenzolazocumarin, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Gelbe Kristallrosetten aus Toluol, F. 230° , l. in Chlf., wl. in A. — *m*-Nitrobenzolazocumarin. Rotbraune Kristalle aus Toluol + Pyridin, F. 225° , swl. in A. und Toluol. — *p*-Nitrobenzolazocumarin. Scharlachrote Kristalle aus Toluol, F. 261° . (J. Chem. Soc. London **87**. 1229—31. August. London. Technical College.) POSNER.

L. Brunel, Derivate des Cyklohexans. (Kurze Ref. nach C. r. d. Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris siehe C. **1903**. I. 233. 711. 970; II. 570. 665; **1904**. I. 453; **1905**. I. 244. 1014). Nachzutragen ist folgendes. — I. Anwendung der katalytischen Hydrierungsmethode von SABATIER u. SENDERENS zur

Darst. von Cyklohexan u. Cyklohexanol: Vf. gibt zunächst eine genaue Beschreibung der App. u. der Anordnung derselben. Die Reduktion des Nickeloxyds ist zwischen 270 und 280°, die Hydrierung des Bzl. zwischen 160 und 180° vorzunehmen. Das Phenol ist, um eine bequeme Zuleitung zur Reduktionsröhre zu ermöglichen, zuvor in Cyklohexanol zu lösen oder zweckmäßigs zu erwärmen.

II. Darst. und Unters. des Monochlorcyklohexans und des Cyklohexens: Zur Darst. von Monojodecyklohexan erhitzt man 20 g Monochlorcyklohexan einige Stunden mit 60 g HJ (D. 2) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und leitet dann langsam noch etwa die Hälfte der bereits in der Fl. befindlichen HJ in dieselbe ein. Schwach gefärbstes Öl, Kp. 189–192°. — Durch Erhitzen von Cyklohexen mit Ameisen-, Essig- und Benzoesäure erhält man die gleichen Cyklohexanolester, wie sie durch direkte Esterifizierung des Cyklohexanols entstehen, indessen geht nur bei der Ameisensäure die Esterbildung rasch vor sich.

III. Einw. von Jod und HgO auf Cyklohexen in Ggw. von verschiedenen Reagenzien: *Verb.* $C_6H_6 \cdot COO \cdot C_6H_{10} \cdot J$, durch Einw. von Jod auf Cyklohexen in Ggw. von HgO und Benzoesäureanhydrid, farb- u. geruchlose Tafeln aus Ä. + A., F. 54°, l. in Ä., wl. in A., unl. in W.; Ausbeute 40%.

IV. Einw. von Jod und Quecksilbersalzen auf Cyklohexen: *Bromjodcyklohexan-1,2*, $J \cdot C_6H_{10} \cdot Br$, durch Einw. von $HgBr_2$ und Jod auf Cyklohexen in äth. Lsg., schwach rosa gefärbtes Öl von kampherartigem Geruch, Kp₂₈. 134–136° unter Zers., D^o 2,07, l. in A., Ä., Eg., unl. in W. — Die Verss., durch Einw. von Jod auf Cyklohexen in Ggw. von Quecksilbercyanid das korrespondierende Nitril darzustellen, blieben erfolglos; neben HgJ_2 entstand Jodecyan, JCN.

V. *Cis-o-Cyklohexandiol* u. Derivate: Die bisher mit *β-o-Cyklohexandiol* bezeichnete *Verb.* nennt Vf. nunmehr *cis-*, die mit *α-o-Cyklohexandiol* bezeichnete *trans-o-Cyklohexandiol*. — Eine n. Umwandlung des Monojodhydrins des *cis-o-Cyklohexandiols* durch nascierenden H in Cyklohexanol gelang nicht. — *o-Cyklohexandioldiacetat*, $CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_{10} \cdot OCO \cdot CH_3$, durch Erhitzen von *cis-o-Cyklohexandiol* mit Essigsäureanhydrid, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp. 253°. — Das Chlorhydrat des *cis₂-Dioxyzyklohexylamins* schm. bei 192°, erstarrt dann wieder, um sich bei 264° unter lebhafter Zers. von neuem zu verflüssigen; es hat also eine Umlagerung in das isomere Chlorhydrat stattgefunden. Das Chlorhydrat des *cis₂-Dioxyzyklohexylamins* ist ll. in W. u. zl. in A., dasjenige des *cis₁-Amins* swl. in A. — *Äthyl-oxyzyklohexylamin*, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot C_2H_5$, durch 2-stdg. Erhitzen von 30 g *cis-o-Cyklohexandioxyd* mit 20 g Äthylamin in alkoh. Lsg. im Rohr auf 115°, farblose, hygroskopische Nadeln von starkem Geruch, F. 44–45°, Kp. 222°. Chlorhydrat, farblose, sehr zerfließliche Nadeln, F. 155°. — *Äthyl-dioxyzyklohexylamin*, $(OH \cdot C_6H_{10})_2 \cdot N \cdot C_2H_5$, aus 2 Mol. des Oxyds u. 1 Mol. Base durch 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 130°, farb- und geruchlose Blättchen aus Essigester, F. 114°, Kp. 352°, unl. in W., l. in A. u. Essigester. Chlorhydrat, kleine, farblose Kristalle, F. 162–163°, l. in W. u. A., unl. in Ä. — *Diäthyl-oxyzyklohexylamin*, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot N(C_2H_5)_2$, farblose, leicht bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 230°. Chlorhydrat, farblose Nadeln, F. 168°. — *Phenyl-oxyzyklohexylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot OH$, schwach gefärbte, geruchlose Kristallmasse, F. 58°, Kp₄₆. 210°, Kp. 327°, ll. in A., Eg., Bzl., unl. in W. Chlorhydrat, farblose Kristalle, F. 150–151°. — *Methylphenyl-oxyzyklohexylamin*, $OH \cdot C_6H_{10} \cdot N(C_6H_5)(CH_3)$, ziemlich farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp_{23–30}. 192°, Kp₄₀. 202°, Kp₇₀₇. 329°. Bildete ein gummiartiges Chlorhydrat. — Trimethylamin und Diphenylamin reagierten auf das Cyklohexandioxyd nicht. — Die Darst. von Ammoniumbasen gelang nicht, diejenige von tertiären Aminen nur in den oben angegebenen Fällen.

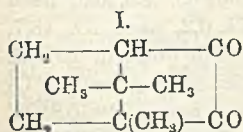
Durch Erhitzen des *cis-o-Cyklohexandioxyds* mit den organischen SS. unter Druck entstehen die entsprechenden Ester des *o-Cyklohexandiols*, daneben aber noch

in sekundärer Rk. Äther von der Zus. $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_3$. Letztere *Verb.* bildet einen dicklichen Sirup vom Kp. 332–333°. — Eine Einw. von HCN auf das Cyklohexandioxyd war nicht zu erzielen. Ebenso wenig führte die Einw. von Silbernitrit und Silbercyanid auf das Jodhydrin des cis-o-Cyklohexandiols zur B. des gewünschten Nitroderivats, bezw. Nitrils. — Durch 3-stdg. Erhitzen der Äther des cis-o-Cyklohexandiolmonoiodhydrins mit 10% ig. alkoh. Kalilauge am Rückflusskühler entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. HJ die entsprechenden Derivate des Δ_2 -Cyklohexenols. — *Methyläther des Δ_2 -Cyklohexenols*, $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{OCH}_3$, farblose, leicht bewegliche Fl. von starkem, etwas lauchartigem, aber nicht unangenehmem Geruch, Kp. 139,8°, D° 0,928, erstarrt bei -10° noch nicht, ll. in Ä., A., Eg., wl. in W. Fixiert bei 0° in Eg.-Lsg. 1 Mol. Brom unter B. eines fl. *Dibromids*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{OCH}_3$, farblose, rasch verharzende, dickliche Fl. von eigenartigem Geruch, die bei -10° noch nicht erstarrt und selbst im Vakuum nicht unzers. destilliert. Fixiert bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol HJ unter B. einer sehr unbeständigen, öligen, mit dem Ausgangsprod isomeren *Verb.*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{OCH}_3$. Geht bei der Hydrierung in Ggw. von Ni in das entsprechende Cyklohexanolderivat über. — *Äthyläther des Δ_2 -Cyklohexenols*, $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 154,5°, D° 0,911, ll. in A. und Ä., wl. in W., verhält sich im übrigen wie der Methyläther. — *Δ_2 -Cyklohexenol*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OH}$, durch Behandeln des Dibromids des Äthyläthers mit bei 0° gesättigter wss. HJ im Rohr bei 80° und Reduzieren des entstehenden Dibromcyklohexenols durch Zinkstaub in Ggw. von A., Fl., Kp. 164 bis 166° unter starker Zers.; *Urethan*, $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Prismen, F. 108° .

VI. *Trans-o-Cyklohexandiol u. Derivate*: Während das Monojodhydrin, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{OH}$, und dessen Methyl- und Äthyläther bei der Verseifung cis-o-Cyklohexandiol liefern, erhält man bei der n. Verseifung der Säureester des Cyklohexandioljodhydrins, wie sie durch Einw. von Jod und Hg-Salzen oder von Jod und Säureanhydriden in Ggw. von HgO auf Cyklohexen entstehen, das *trans-o-Cyklohexandiol* von MARKOWNIKOW. Man behandelt z. B. das Chlorjodhydrin oder das Acetjodhydrin zunächst in Eg.-Lsg. mit Silberacetat und verseift sodann den gebildeten Ester durch K_2CO_3 -Lsg. Verseift man dagegen die gemischten Ester des trans-o-Cyklohexandiols, z. B. das Aceto-, Propio- oder Benzojodhydrin direkt mit Pottaschelsg., so bildet sich ein Gemisch der beiden stereoisomeren Glykole, während endlich beim Verseifen dieser Ester mit verd.-alkoh. Kalilauge ausschließlich cis-o-Cyklohexandiol entsteht. — *Dibenzoat des trans-o-Cyklohexandiols*, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$, aus trans-Cyklohexandiol u. Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin, farblose Prismen aus A., F. $71,5^\circ$, l. in Ä., zl. in A., unl. in W. — Durch Einw. von sd. alkoh. Kalilauge auf trans-Chlorjod- und trans-Bromjodecyklohexan erhält man nur Cyklohexen anstatt des erwarteten Cyklohexadiens. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 200–88. Oktober.)

DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong und William Robertson, *Die Bedeutung optischer Eigenschaften für die Erkennung der Struktur: Kampferchinon-Hydrazone-Oxime-Diazoderivate. Ein Beitrag zur Theorie vom Ursprung der Farbe und zur Chemie des Stickstoffs*. Die Vf. halten die jetzt für das Kampferchinon angenommene Formel I. nicht für befriedigend, weil sie die physikalischen Eigenschaften der



Substanz, z. B. ihre Färbung, nicht erklärt, sind aber bezüglich einer anderen Formel noch zu keinem positiven Ergebnis gelangt. Da das Kampferchinon gefärbt ist, können die farblosen Kampferchinonphenylhydrazone u. Isonitrosokampfer nicht durch einfachen Ersatz eines zweiwertigen Sauerstoffs durch ein zweiwertiges Radikal abgeleitet werden, können also nicht normal konstituiert sein. Die ausführlichen Darlegungen über

die mögliche Struktur derartigen Substanzen und die bei ihnen beobachteten Isomerien lassen sich nicht im Referat wiedergeben. In ähnlicher Weise folgern die Vf. aus der Farbe des Phenylidazoäthans, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_2H_5$, daß eine analoge Formel $Ph \cdot N : NX$ niemals farblosen Diazoverbb. zukommen könne, wie HANTZSCH es annimmt. Sie halten die HANTZSCH-WERNERSche Hypothese für unnötig und nehmen nicht eine Stereoisomerie, sondern eine neuartige Strukturisomerie an. In ähnlicher Weise werden die üblichen Formeln der Azoverbb., bezw. Hydrazone-derivate, sowie der Nitrolsäuren und ihrer Salze diskutiert und schliesslich eine Erklärung der Semidin- und Benzidinumlagerung versucht.

Kampferchinonbenzylphenylhydrazon, $C_{23}H_{20}ON_2$. Durch Erwärmen der Komponenten in essigsaurer Lsg. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 117° , zwl. in A., II. in Bzl. und Chlf. $[\alpha]_D = 636^\circ$ in Bzl. Zeigt keine Mutarotation. — **Kampferchinonmethylphenylhydrazon**, $C_{17}H_{22}ON_2$. Hellgelbe Kristalle aus Petroleum, F. 80° . $[\alpha]_D$ in Pyridin = 980° (0,0700 g in 15 ccm), in A. 877 (0,0744 g in 15 ccm). — **Kampferchinondiphenylhydrazon**, $C_{23}H_{24}ON_2$. Gelbe Platten aus Eg. und A., F. 140° . $[\alpha]_D$ $126,6^\circ$ (0,0770 g in 15 ccm Bzl.). — **Fluorendiphenylhydrazon**, $C_{25}H_{18}N_2$. Tiefrote, fast schwarze Kristalle, F. 149° , swl. in A., zwl. in Bzl. — **Alloxandiphenylhydrazon**, $C_{16}H_{12}O_3N_4$. Gelbes Pulver, swl. in A., Bzl., l. in h. Eg. Zers. sich über 270° , ohne zu schmelzen. — **Kampferchinon**. Brechungsvermögen $74,908$. Magnetisches Drehungsvermögen $8,902$. — **Fluoren**. Brechungsvermögen $98,251$. Magnetisches Drehungsvermögen $26,47$. — **Fluorenon**. Brechungsvermögen $100,219$. Magnetisches Drehungsvermögen $19,914$.

Optisches Drehungsvermögen verschiedener Kampferderivate. **Kampferchinon** $[\alpha]_D^{20} = -105,4^\circ$ (0,2703 g in 15 ccm Chlf.); = $-50,6^\circ$ (0,9493 g in 15 ccm Methylalkohol); = $-113,2^\circ$ (0,0981 g in 15 ccm Bzl.). Folgende Zusammenstellung zeigt die optische Verschiedenheit der Hydrazone:

Kampferchinon	$[M]_D = -188^\circ$	intensiv gelb
Kampferchinonphenylhydrazon (stabil)	, = 850°	farblos
Kampferchinonphenylhydrazon (labil)	inaktiv	farblos
Kampferchinondiphenylhydrazon	, = 420°	tiefgelb
Kampferchinonbenzylphenylhydrazon	, = 2200°	farblos
Kampferchinonmethylphenylhydrazon	, = 2430°	fast farblos.

Die Vf. schliessen hieraus, daß das Diphenylhydrazon normal konstituiert sein könnte, während sie für die anderen eine sogen. „Diazen“-Formel $\text{—C} \begin{matrix} \text{N} \cdot \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \end{matrix}$ annehmen. (J. Chem. Soc. London 87. 1272—97. Aug. London. CITY and GUILDS Inst. Central Technical College.) POSNER.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. Bergmelissenöl. Neuerdings gewonnenes Destillat hatte D^{15} 0,8771, $\alpha_D = -16^\circ 57'$, $n_D^{20} = 1,491 10$, EZ. 8,3, nach der AZ. 38,95. — **Birkenknospenöl.** Goldgelb; D^{15} 0,9755, $\alpha_D = -6^\circ 14'$, $n_D^{20} = 1,501 79$, SZ. 1,6, EZ. 73,4, nach der AZ. 170,5; scheidet beim Lösen in 70% ig. A. Paraffinkristalle ab. — **Cedernholzöl.** Zwei aus Cedernholz unbekannter botanischer Abstammung dest. Öle, D^{15} 0,9134, $\alpha_D = +15^\circ 50'$, $n_D^{20} = 1,501 69$, EZ. 0,8, nach AZ. 18,7, u. D^{15} 0,9131, $\alpha_D = +13^\circ 55'$, $n_D^{20} = 1,501 42$, EZ. 0,2, nach AZ. 16,7, zeigen grosse Ähnlichkeit mit Cedrelaholzöl; beide Öle lösten sich nicht in 10 Vol. 90% ig. A. — **Citronenöl.** Ein aus reifen Früchten angeblich handgepresstes Öl aus Kalifornien war etwas dunkler gefärbt als sicilianisches und besafs D^{15} 0,8598, $\alpha_D = +53^\circ 56'$, $n_D^{20} = 1,474 90$; α_D der ersten 10% des Destillates $+48^\circ 42'$, Abdampfrückstand $3,6\%$. — **Eldeltannenzapfenöl (Templinöl).** Aus den Zapfen von

Abies alba Mill. dest.; D^{15} . 0,8551, $\alpha_D = -76^\circ 58'$. Riecht kräftig nach Limonen und enthält 0,85% *Bornylacetat*. — *Geraniumöl*. Einige Muster erwiesen sich als mit Benzoesäure verfälscht, bei anderen indischer Provenienz (Palmarosaöl) liefs sich, obwohl sie durch hohe Drehung verdächtig erscheinen, nicht sicher nachweisen, dafs sie verfälscht waren; diese Öle hatten D^{15} . 0,8917, $\alpha_D = -7^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,475\ 48$, SZ. 0,8, EZ. 17,4, 81,4% $C_{10}H_{18}O$, u. D^{15} . 0,8940, $\alpha_D = -5^\circ 55'$, $n_D^{20} = 1,477\ 73$, SZ. 1,4, EZ. 21,2, 81,5% $C_{10}H_{18}O$. — *Gurjunbalsam*, aus Ostindien importiert, grünlichbraun und schwach fluoreszierend, D^{15} . 0,9705, $n_D^{20} = 1,515\ 32$, SZ. 7,65, EZ. 0,9, lieferte bei der Dest. mit Wasserdampf 60% eines gelben, balsamisch riechenden *ätherischen Öles* mit D^{15} . 0,9236, $\alpha_D = -79^\circ 6'$, $n_D^{20} = 1,503\ 26$ und EZ. 0,99. — *Ingweröl*. In einem aus afrikanischem Ingwer dest. Öle, D^{15} . 0,8853, $\alpha_D = -42^\circ 16'$, $n_D^{20} = 1,492\ 62$, VZ. 6,2, nach der AZ. 42, wurden neben den schon bekannten Bestandteilen (Kampfen, Phellandren, Zingiberen) *Cineol*, *Citral* und *Borneol* nachgewiesen; vielleicht ist auch Geraniol darin enthalten.

Lavendelöl. In eigenen, in Südfrankreich angelegten Fabriken erzeugen Vff. jetzt ein Öl mit 47–52% Estergehalt, das etwas schwerer l. ist als das gewöhnliche Destillat. — *Öl von Lavandula Stoechas* L. Das aus trocknen Blüten in einer Ausbeute von 0,755% gewonnene, gelbbraune, stark kampherartig riechende Öl, D^{15} . 0,9620, $\alpha_D = +35^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,479\ 09$, SZ. 5,16, EZ. 13,1, enthält *d-Kampfer*. — *Lemongrasöl* enthält, wie schon DOEBNER vermutete, neben Citral einen zweiten *Aldehyd* der Zus. $C_{10}H_{18}O$, der sich aus einer Fraktion Kp_8 . 68° , D^{15} . 0,9081, $\alpha_D = +0^\circ 50'$, $n_D^{20} = 1,456\ 41$ mittels des Semicarbazons, F. $188-189^\circ$, isolieren liefs; er wird durch feuchtes Ag_2O zu einer fl. *Säure*, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp_9 . 130° , oxydiert. Aufserdem enthält das Öl *n-Decylaldehyd*. — *Linaloeöl*. Normales rechtsdrehendes Linaloeöl ist in letzter Zeit mehrfach beobachtet worden; es enthält die gleichen für den Geruch wichtigen Bestandteile wie linksdrehendes Öl, nämlich *d-Linalool*, D^{15} . 0,8723, $\alpha_D = +9^\circ 2'$, $n_D^{20} = 1,462\ 29$, *l-Terpineol*, F. 35° , *Geraniol* und wahrscheinlich *Nerol*. — Aus Tunis importiertes, im Geruch an Spiköl erinnerndes *Rosmarinöl*, D^{15} . 0,9171, $\alpha_D = +2^\circ 17'$, dürfte seiner Eigenschaften wegen nicht mit dem französischen Destillate konkurrieren können. — *Salbeiöl* (*Muskateller*). Aus frischen Blüten und Stengeln von *Salvia Sclarea* L. dest.; Ausbeute 0,117%. Hellolivgrün, D^{15} . 0,9209, $\alpha_D = -23^\circ 38'$, $n_D^{20} = 1,477\ 24$, SZ. 0,9, EZ. 153,0; scheidet beim Lösen in 80%ig. A. Paraffinkristalle ab. — *Sandelholzöl*. Während für ostindisches Sandelholzöl bisher eine Mindestdrehung von -17° verlangt wurde, erhielten Vff. letzthin ein Destillat mit $\alpha_D = -16^\circ 30'$ (bei D^{15} . 0,9794 u. $92,1\%$ $C_{15}H_{24}O$), so dafs die frühere Forderung wohl nicht streng aufrecht erhalten werden kann. — *Öl von Tanacetum boreale* Fisch. Aus frischem Kraut (Ausbeute 0,117%) gewonnen, ist grünbraun, etwas dickfl. und riecht stark nach Thujon; D^{15} . 0,9603, $n_D^{20} = 1,491\ 67$, SZ. 30,47, EZ. 40,55. Beim Lösen in 80%ig. A. scheidet sich Paraffin ab. — *Terpentinöl, griechisches*. D^{15} . 0,8631, $\alpha_D = +38^\circ 41'$, $n_D^{20} = 1,465\ 55$, EZ. 4,5; geht zu 90% zwischen 152 und 160° über.

Als Neuheit wird das Öl von *Eryngium campestre* L. (Umbelliferae) aufgeführt, das in Südfrankreich aus dem frischen Kraute in einer Ausbeute von 0,088% gewonnen wurde; es ist schwach gelb, riecht angenehm, entfernt an Moschuskörneröl erinnernd, dürfte jedoch praktisch nicht verwertbar sein. D^{15} . 0,9043, $\alpha_D = -5^\circ 42'$, $n_D^{20} = 1,485\ 18$, EZ. 10,47.

Das Ergebnis der Unters. von CHARABOT u. ROCHEROLLES über die Dest. von Fil., die sich gegenseitig nicht lösen (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 497, resp. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 533; C. 1904. I. 918) hat Vff. veranlafst, eigene Verss. nach dieser Richtung hin anzustellen; aus Destillationsverss., bei denen sie nicht nur den Wasserdampf, sondern auch den Öldampf im Dampfgemisch ungesättigt werden liefsen, ergibt sich nach ihnen folgendes *Gesetz über die Zusammensetzung*

des Dampfgemisches, das bei der Destillation von Flüssigkeitsgemengen erhalten wird: Die Gewichte der beiden Dampfbestandteile verhalten sich wie die Prodd. aus ihren Mol.-Geww. und den Einzeldampfdrucken. Ist das Dampfgemisch in seinen beiden Bestandteilen gesättigt, so sind die Einzeldrucke die der Temperatur des Dampfgemisches entsprechenden u. Drucke für gesättigten Dampf: $g : g_1 = Mp : M_1 p_1$. Ist das Dampfgemisch in einem seiner Bestandteile ungesättigt, so hat der ungesättigte Dampfanteil den Druck, welcher sich nach Abzug des Druckes des gesättigten Dampfes von dem Drucke des Dampfgemisches ergibt: $g : g_1 = Mp : M_1(P - p)$, resp. $g : g_1 = M(P - p_1) : M_1 p_1$. (Geschäftsbericht; Oktober 1905.)

HELLE.

Richard T. Baker und Henry G. Smith, *Einige westaustralische Eukalypten und ihre ätherischen Öle. Eucalyptus calophylla*, R. Br., „red gum“, lieferte bei der Dest. der Blätter mit Wasserdampf am 23. Mai 1904 0,248 % dunkelrotes Öl von terpentinartigem Geruch, D^{15} 0,8756, $\alpha_D = +22,9^\circ$, $n_D^{16} = 1,4788$, VZ. 10,51, nicht klar l. in 10 Teilen 80 %ig. A. Bei der fraktionierten Dest. sd. 1. 37 % bei $159-162^\circ$, D^{15} 0,8619, $\alpha_D = +33,4^\circ$, 2. 32 % bei $162-172^\circ$, D^{15} 0,8616, $\alpha_D = +29,4^\circ$, 3. 13 % bei $172-245^\circ$, D^{15} 0,8650, $\alpha_D = +15,8^\circ$, 4. 10 % bei $245-264^\circ$, D^{15} 0,9254, rechtsdrehend. Der Hauptbestandteil des Öles ist Rechtspinen, außerdem enthält es beträchtliche Mengen Cymol u. ein Sesquiterpen. Phellandren, Aromadendral u. Piperiton sind nicht enthalten. Die Ester bildende S. ist Essigsäure, der A. ist noch unbestimmt. — *Eucalyptus diversicolor*, F. v. M., „Karri“, lieferte bei der Dest. seiner Blätter am 27. Januar 1904 0,825 % citronengelbes Öl mit Terpengeruch, D^{15} 0,9145, $\alpha_D = +30,1^\circ$, $n_D^{16} = 1,4747$, VZ. 53,2, l. in 1 Teil 80 %ig. A., trüb l. in 10 Teilen 70 %ig. A. Bei fraktionierter Dest. sd. 1. 15 % von 158 bis 172° , D^{15} 0,8768, $\alpha_D = +29^\circ$, 2. 36 % von $172-181^\circ$, D^{15} 0,8853, $\alpha_D = +26,5^\circ$, 3. 42 % von $181-198^\circ$, D^{20} 0,9112, $\alpha_D = +34,2^\circ$. Hauptbestandteile des Öles sind Rechtspinen u. ein Essigester. Phellandren ist nicht anwesend, von Eukalyptol weniger als 5 %.

Eucalyptus salmonophloia, F. v. M., „Salmon Bark Gum“, am 29. August 1904 destilliert, liefert 1,44 % rötlich gefärbtes Öl mit einem Geruch nach Eukalyptol, Pinen und Aromadendral, D^{15} 0,9076, $\alpha_D = +6,3^\circ$, $n_D^{16} = 1,4738$, VZ. 4,97, l. in $3\frac{1}{2}$ Teilen 70 %ig. A. 1. Von $166-172^\circ$ sd. 40 % des Öles, D^{15} 0,8973, $\alpha_D = +10,6^\circ$, 2. von $172-183^\circ$ 50 %, D^{15} 0,9077, $\alpha_D = +4,6^\circ$, 3. von $183-224^\circ$ 6 %, D^{15} 0,9194, $\alpha_D = -3^\circ$. Bedeutend ist der Gehalt des Öles an Pinen und 48 % des rohen, 53 % des rektifizierten Öles war Eukalyptol. Die Linksdrehung der dritten Fraktion rührt von Aromadendral her. Phellandren ist nicht enthalten. — *Eucalyptus redunca*, Schauer, „White Gum“ oder „Wandoo“, lieferte bei der Dest. der Blätter am 3. Februar 1904 1,205 % rotes, nach Eukalyptolpinen riechendes Öl, D^{15} 0,9097, $\alpha_D = +13,5^\circ$, $n_D^{16} = 1,4720$, VZ. 2,4, l. in 6 Teilen 70 %ig. A. 1. 49 % des Öles sd. von $162-172^\circ$, D^{15} 0,8988, $\alpha_D = +17,7^\circ$, 2. 37 % von 172 bis 183° , D^{15} 0,9134, $\alpha_D = +9,7^\circ$, 3. 4 % von $183-193^\circ$, D^{15} 0,9216, $\alpha_D = +6,6^\circ$, 4. 0 % von $193-245^\circ$, 5. 3 % von $245-261^\circ$, D^{15} 0,9299. Hauptbestandteile des Öles sind Rechtspinen und Eukalyptol, das letztere nicht über 40 % im Rohöl, im fraktionierten Öl zu 43 % bestimmt. Aromadendral war höchstens in Spuren, Phellandren war nicht anwesend. Die höher sd. Teile bestehen wesentlich aus Sesquiterpenen.

Eucalyptus occidentalis, Endl., „Mallet Gum“, lieferte bei Dest. seiner Blätter am 20. Juni 1904 0,954 % rötliches, nach Eukalyptolpinen riechendes Öl, D^{15} 0,9135, $\alpha_D = +9,0^\circ$, $n_D^{16} = 1,4774$, VZ. 2,48, l. in 1 Teil 80 %ig. A., unl. in 10 Teilen 70 %ig. A. 1. 44 % des Öles sd. von $165-172^\circ$, D^{15} 0,8981, $\alpha_D = +17,7^\circ$, 2. 30 % von $172-183^\circ$, D^{15} 0,9134, $\alpha_D = +8,2^\circ$, 3. 10 % von 183 bis 223° , D^{15} 0,9329, $\alpha_D = -3,2^\circ$, 4. 10 % von $228-264^\circ$, D^{15} 0,9415. Flüchtige

Aldehyde wurden nicht gefunden, *Pinen* war in ziemlich großer Menge da, ebenso Aromadendral, dem die Linksdrehung der dritten Fraktion zuzuschreiben ist. Phellandren wurde nicht gefunden, Eukalyptol macht 37 % des Rohöles, 47 % des unter 183° sd. Öles aus. Der Gehalt an Sesquiterpenen ist beträchtlich. — *Eucalyptus salubris*, F. v. M., „*Gimlet Gum*“, lieferte bei Dest. der Blätter am 4. Juli 1904 ein orangefarbenes bis rötlichbraunes, stark nach Aromadendral riechendes Öl, D^{15} . 0,902, $\alpha_D = -5,8^\circ$, $n_D^{18} = 1,4841$, VZ. 18,88, l. in 1 Teil 80 % ig. A., unl. in 10 Teilen 70 % ig. A. 1. 18 % des Öles sd. von 168—172°, D^{15} . 0,8848, $\alpha_D = +6,8^\circ$, 2. 46 % von 172—183°, D^{15} . 0,8898, $\alpha_D = +0,5^\circ$, 3. 18 % von 183—219°, D^{15} . 0,903, $\alpha_D = -8,9^\circ$, 4. 9 % von 219—240°, D^{15} . 0,9395, $\alpha_D = -30,1^\circ$. Ein Bestandteil des Öles ist Rechtspinen. Cymol wurde in ziemlicher Menge gefunden. Eukalyptol macht 10 % aus. Bei den Estern scheint Geranylacetat vorzuherrschen. Die starke Linksdrehung der hochsd. Teile des Öles rührt von dem Aldehyd Aromadendral her.

Aromadendral, der als ein vordem unbekannter Aldehyd im Dezember 1900 von einem der Vff. (SMITH) in einem Eukalyptusöl aufgefunden worden ist, dann aber von SCHIMMEL & Co. November 1903 für Cuminaldehyd erklärt wurde, ist in der Tat ein völlig neuer Aldehyd, $C_9H_{12}O$. Vff. haben ihn aus den über 190° sd. Anteilen des äth. Öles von *Eucalyptus salubris* durch Ausschütteln mit Na-Bisulfit, mit dem er eine kristalline Verb. eingeht, rein dargestellt. Der Aldehyd ist beweglich, leicht gelb gefärbt und von eigentümlichem Geruch. D^{15} . 0,953 25, $\alpha_D = -90,43^\circ$. Er sd. bei 218—219° nicht ohne Zers. und unter starker Zunahme der D. Beim Erhitzen mit K-Bichromat u. H_2SO_4 entsteht die einbasische *Aromadendrin-säure*, $C_9H_{12}O_2$, die, auf 105—110° erhitzt, bei 137—138° schm. Dafs die S. ungesättigt ist, beweist ihre leichte Oxydierbarkeit mit $KMnO_4$; Brom wird aber nur langsam aufgenommen. Ll. in h. W., A. und Ä.; in k. W. lösen sich bei 25° 0,052 %. Das *Aromadendralhydraxon* wurde in essigsaurer Lsg. dargestellt u. war dann sehr beständig. Seine Darst. kann zur Auffindung des Aldehyds verwendet werden. Es dunkelt vor 100°, zieht sich bei 102° zusammen, schm. aber scharf bei 104—105°. Die beste Methode zur Best. des Aldehyds ist seine Oximierung. Das *Oxim*, eine farblose, kristalline Substanz, schm. bei 86°. Durch Kochen des Aldehyds mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in alkoh. Lsg. wurde die bei 245—246° schm. β -Naphthocinchoninsäure erhalten, die, in HCl-haltigem A. gel., ein Salz bildet, das in Ammoniak wieder gel., auf Zusatz von Essigsäure Kristalle mit F. 267° liefert. Ein farbloses, fl. *Bromid* wurde in äth. Lsg. mit einem Überschufs von Br_2 erhalten. In Ä. l., gegen W. ziemlich beständig, zers. es sich bei 90° unter Entw. von HBr und bildet eine teigige M. D^{15}_{22} . 1,4302.

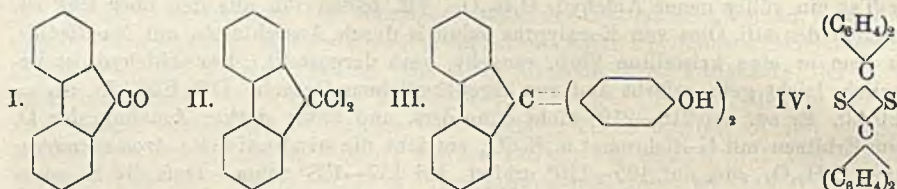
Die Mol.-Refr. berechnet sich aus $n_D^{16} = 1,5141$ u. D^{15} . 0,9576 nach LORENZ-LORENTZ zu 42,76, nach der gewöhnlichen Methode unter Annahme von 3 doppelten Bindungen zu 42,529 für $C_9H_{12}O$.

Eucalyptus marginata, Sm., „*Jarraha*“, I. aus dem Darlinggebiet lieferte bei Dest. der Blätter am 17. Mai 1904 0,243 %, II. aus dem Perthgebiet am 1. Juni 1904 0,198 % rotes Öl von nahezu übereinstimmenden Eigenschaften. D^{15} . I. 0,9117, II. 0,8889, α_D I. = $-8,5^\circ$, II. = $-10,4^\circ$, n_D^{18} I. und II. = 1,4946, VZ. I. 13,120, II. 10,254, l. l. in 1 Teil, II. in 5 Teilen 80 % ig. A. 1. Von 169—183° sd. I. 57 %, D^{15} . 0,8793, $\alpha_D = -7,1^\circ$, $n_D^{18} = 1,4921$, II. 65 %, D^{15} . 0,8705, $\alpha_D = -8,2^\circ$, $n_D^{18} = 1,4895$. 2. Von 183—214° I. 21 %, D^{15} . 0,8974, $\alpha_D = -6,7^\circ$, II. 18 %, D^{15} . 0,8792, $\alpha_D = -9,2^\circ$. 3. Von 214—245° I. 10 %, D^{15} . 0,9437, $\alpha_D = -14,6^\circ$, II. 8 %, D^{15} . 0,9437, $\alpha_D = -16,8^\circ$. 4. Von 245—252° I. 4 %, D^{15} . 0,9237, II. 0 %. *Pinen* kommt nur in geringer, *Cymol* in beträchtlicher Menge vor. Eukalyptol fand sich in der ersten Fraktion weniger als 10 %. Aromadendral wurde in der bekannten Weise isoliert. Phellandren wurde nicht aufgefunden. Der Ester war dem

Geranylacetat ähnlich. — *Eucalyptus gomphocephala*, D. C., „Touart“, lieferte bei Dest. der Blätter am 30. Mai 1904 0,031 % eines sehr beweglichen, rötlichen Öles von ranzigem Geruch, $D_{20}^{25} = 0,8759$, $n_D = 1,4815$, VZ. 25,74, nicht klar l. in zehn Teilen 80 %ig. A. Das Öl enthält beträchtliche Mengen eines Essigsäureesters u. Phellandren; Eukalyptol wurde nicht aufgefunden. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 356—59. 9/9. 382—84. 16/9. Sidney. New-South-Wales. Technological Museum.)

LEIMBACH.

Ida Smedley, *Untersuchungen über den Ursprung der Farbe. Derivate des Fluorens*. Verfasserin untersucht, ob in gefärbten Ketonen der Carbonylsauerstoff durch 2 Atome Cl ersetzt werden kann, ohne die chromophore Natur der Gruppe zu beeinflussen. Es wurde das tief gelb gefärbte Fluorenon (I.) in das entspr. Dichlorid (II.) verwandelt und dieses farblos gefunden. Die beiden Cl durch J zu ersetzen, gelang nicht. Beim Lösen in k. H_2SO_4 tritt grüne, beim Erwärmen violette Färbung auf; aus beiden Lsgg. fällt beim Verdünnen jedoch Fluorenon. Dagegen gibt das an sich farblose Kondensationsprodukt des Dichlorids mit Phenol $(C_6H_4)_2C(C_6H_4OH)_2$ (III.) mit H_2SO_4 eine hochrote Lsg., aus der es unverändert wieder gefällt wird. Ein Thiofluorenon konnte nicht erhalten werden.



9,9-Dichlorfluorenon (II.). Aus Fluorenon und PCl_5 beim Erhitzen. Farblose, orthorhombische Prismen aus Bzl., F. 103° . Wird von h. W. heftig zers. — Diäthoxyfluorenon, $C_{17}H_{18}O_2$. Aus dem Dichlorid (5 g) in Bzl. mit 10%ig. alkoh. KOH (50 ccm) beim Kochen. Rote Prismen aus Bzl. oder absol. A., F. 82° . Beim Umkristallisieren aus A. + W. resultieren dagegen weiße Platten, neben einer kleinen Menge einer roten Substanz. — Diphenoxyfluorenon (III.). Aus dem Dichlorid beim Erhitzen mit Phenol. Farblose Nadeln aus A. mit 2 Mol. C_2H_5OH , die bei 100° entweichen, F. $223-224^\circ$. Beim Erhitzen des Dichlorids mit alkoh. KSH-Lsg. entsteht kein Thiofluorenon, sondern eine dimolekulare Verb. $C_{26}H_{16}S_2$ (IV.). Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 167° . Beim Erhitzen des Dichlorids mit K_2S -Lsg. resultiert GRAEBES roter KW-stoff, Bisdiphenylenäthylen. (J. Chem. Soc. London 87. 1249—55. August. Central Technical College u. DAVY-FARADAY-Lab.) POSNER.

A. Tschirch und R. Hoffbauer, *Weitere Studien über die Aloe, besonders einige seltene Aloesorten*. I. Aloine: 1. Zansibaraloin (Zanaloin). Die Zansibaraloe besitzt eine matte, braune bis rotbraune Farbe u. einen schwach aromatischen Geruch und ist in der Wärme in W. u. verd. A. nahezu völlig l. Zur Darst. des Aloins erwies sich die SCHÄFERsche Methode, sowie das von LÉGER neuerdings angegebene Verf. als unbrauchbar. Die besten Resultate wurden mit der Methode von PEDERSEN erzielt. Die pulverisierte Zansibaraloe wurde einige Tage mit der gleichen Menge konz. A. maceriert, das sich abscheidende, hellgelbe Prod. abfiltriert und aus verd. A. umkristallisiert. Ausbeute 3 %. Gelbweiße Kristallbüschel, F. $210-212^\circ$, wl. in w. Holzgeist, Chlf. und konz. A., ll. in verd. A., l. in Pyridin, Eg., Mineralsäuren, verd. Alkalien und NH_3 , unl. in Ä., Bzl., PAe. und Aceton. Isoaloin enthält die Zansibaraloe nicht. — Die 3 folgenden Aloine waren am besten nach der alten LÉGERschen Methode zu erhalten. — 2. Jaferabadaloin (Jafaloin). Die verarbeitete Jaferabadaloe bestand nicht aus kompakten Stücken,

sondern aus erbsengroßen, unregelmäßigen, fast schwarzen Körnern. Das Jafaloin kristallisiert aus Holzgeist + Chlf. in gelben Nadeln, F. 152° unter vorherigem (147°) Sintern, gleicht in Bezug auf Lösungsverhältnisse dem Barbaloin. Die untersuchte Jaferadaloë enthielt kein Isoaloin. — 3. *Barbadosaloin* (*Barbaloin*). Verwendet wurde eine besonders reine Handelsorte „Aloe barbadensis“. Das Barbaloin dieser Droge gleicht dem der Curaçaoaloe völlig; gelbe Nadeln aus Holzgeist + Chlf., F. 147°. Isoaloin enthielt diese reine Barbadosaloe nur in geringer Menge. — 4. *Curaçaoaloin* (*Curaloin*). Die Droge besaß eine dunkelbraune Farbe u. einen üblen Geruch. Das Curaloin kristallisiert aus Holzgeist + Chlf. in hellgelben Nadeln, F. 147°, gleicht in Bezug auf Lösungsverhältnisse dem Barb- und Jafaloin. Die verarbeitete Curaçaoaloe war besonders reich an Isoaloin. — Zum Vergleich mit diesen Aloinen wurden noch 2 weitere, ein von LÉGER dargestelltes Barbaloin u. ein im Berner Laboratorium dargestelltes Capaloin (Ugandaaloin) herangezogen, die beide nach nochmaligem Umkristallisieren aus Holzgeist + Chlf. bei 147° schm. Die FF. der Gemische ließen erkennen, daß Barbaloin und Curaloin identisch, Barbaloin und Capaloin aber verschieden sind, denn ein Gemisch aus gleichen Teilen Barbaloin und Capaloin zeigte einen höheren F. (152°), als die beiden Komponenten. Die Analysen des Barb- und Curaloins stimmten auf die Formel $C_{18}H_{18}O_7$, diejenigen des Cap- und Zanaloin auf die Formel $C_{18}H_{18}O_7$, während diejenigen des Jafaloin einen um 0,6% höheren C-Wert lieferten. Keiner der Analysenwerte stimmt also auf die von LÉGER vorgeschlagene Formel $C_{21}H_{20}O_8$. Cap- und Ugandaaloin sind ebenfalls identisch.

II. Aloinrot: 1. *Curaloinrot*. Der Rückstand der Curaloindarst. wurde mit A. behandelt, der unl. Anteil in W. gel., die dunkelrote Lsg. zur Trockne gedampft, der Rückstand in k. Pyridin aufgenommen, das das Aloinrot begleitende Harz durch Ä. aus der Pyridinlsg. gefällt, das Lösungsmittel entfernt, das zurückbleibende Aloinrot in NH_3 gel. und die Lsg. durch HCl wieder gefällt. Ausbeute 0,07%. Rote Flocken, ll. in W., NH_3 und verdünnten Alkalien, wl. in starkem A., Ä. und Chlf., unl. in Bzl., CCl_4 , CS_2 und PAe. Die rote Farbe der Lsgg. wird durch Chloralhydratlsg. u. H_2O_2 nicht verändert, durch reduzierende Substanzen allmählich gelb gefärbt. Durch Einw. von konz. HNO_3 entsteht Chrysaminsäure. — 2. *Nataloinrot*. Auch das Nataloinrot ist ein Oxydationsprod. des Nataloins, es bildet sich beim Kochen der Nataloinlsg. an der Luft, sowie bei der Einw. von Jod, Brom, Jodsäure, Ammoniumpersulfat, H_2O_2 , HNO_3 auf dieselbe. Aus den neutralisierten Fällungsl. der Reinharzdarst. gewonnenes u. analog wie das Curaloinrot gereinigt, bildet es ein granatrotes Pulver, wl. in W., liefert im Gegensatz zum Curaloinrot bei der Einw. von HNO_3 Pikrin- und Oxalsäure, aber keine Chrysaminsäure. Der aus der Pyridinlsg. des unreinen Nataloinrotes durch Ä. ausgefällte, harzartige Körper bildete in gereinigtem Zustande ein dunkelbraunes, in konz. und verd. A. ll. Pulver von der Zus. $C_{16}H_{16}O_8$. Im Anschluß hieran beschreiben Vf. die Spektren einer Lsg. des Nataloinrotes in Pyridinäther u. in A., des mit $CuSO_4$, KCN und Essigsäure erwärmten und des in konz. HNO_3 gel. und mit Ä. ausgeschüttelten Nataloins, der wss. Curaloinrotlsg., des mit $CuSO_4$ und NaCl-Lsg. versetzten Isobarbaloins und der wss. Lsg. der aus Barbaloin dargestellten Chrysaminsäure. Es ergibt sich aus diesen Spektren, daß die bei der KLUNGESCHEN Halogenidrk. auftretende Rotfärbung durch Aloinrot hervorgerufen wird.

III. Anthraglucoside. Der bei der Darst. des Curaloins nach dem alten LÉGERschen Verfasser resultierende Methylalkohol-Chlf.-Auszug hinterließ nach völligem Entfernen des Aloins u. der freien Oxymethylantrachinone einen dunkelbraunen Körper, der beim Kochen mit 1% ig. H_2SO_4 Emodin u. Zucker abspaltete. Die Curaçaoaloe enthält also neben Aloin auch ein Anthraglucosid.

IV. Die Harze der verschiedenen Aloesorten: Das Harz der Zansibar-

aloe stellte nach erfolgter Reinigung ein hellbraunes Pulver dar, ll. in A., NH_3 , verd. Laugen u. K_2CO_3 -Lsg., swl. in salzsäurehaltigem W., unl. in Ä., Chlf., Bzl.; durch sd. 10%ig. H_2SO_4 wird das Harz in *Paracumarsäure* und ein Resinotannol gespalten. Letzteres bildet in gereinigtem Zustande ein braunes, geschmackloses, schwach aromatisch riechendes Pulver, ll. in Alkalilaugen, NH_3 , A., H_2SO_4 und Phenol, nahezu unl. in k. Ä., Chlf. und Bzl.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 schwarzbraun, durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelbbraun gefällt. — Das Harz der Curaçaoaloe ist dem Harz der Barbadosaloe sehr ähnlich; es ist unl. in W., ll. in verd. Alkalien und liefert bei der Hydrolyse *Zimtsäure* und ein analoges Resinotannol. — Das Harz der Jaferabadaloe gleicht in seinen äusseren Eigenschaften fast völlig dem der anderen untersuchten Aloesorten, dagegen liefert es bei der Hydrolyse einen rotbraunen, nach Fettsäuren riechenden Körper und einen in W. teilweise l. Harzalkohol. Der in W. unl. Anteil des Harzalkohols gleicht den vorher erwähnten Resinotannolen, der in W. l. Anteil bildet ein hellgelbes, in w. W. völlig l., in Ä. teilweise l. Pulver, welches aus der wss. Lsg. durch viel HCl gefällt wird und die Gerbstoffrkk. der Aloeresinotannole nicht zeigt. Die Analysen der Resinotannole stimmten beim *Barb- und Curaloresinotannol* auf die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$, beim *Zanalo-resinotannol* auf die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_8$, beim *Jafaloresinotannol* auf die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Isomer sind das Barb- und Curaloresinotannol, das Cap-, Nat. u. Zanalo-resinotannol, das Fero- und Jafaloresinotannol. Bei der Einw. von HNO_3 liefern sämtliche oben erwähnte Tannole Pikrin- und Oxalsäure, mit Ausnahme des Jafaloresinotannols, welches ausserdem eine geringe Menge Chrysaminsäure bildet. Dieses letztere Tannol zeigt also eine Verwandtschaft mit dem Feroaloresinotannol. (Arch. der Pharm. 243. 399—420. 15/7. und 19/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

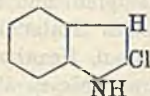
A. Vila und M. Piettre, *Die Fluoride und das Oxyhämoglobin*. Spuren von Fluorverbb. verrücken das Absorptionsband $\lambda = 634$ des Oxyhämoglobins nach $\lambda = 612$. VILLE u. DERRIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 743; C. 1905. I. 1152) nahmen an, das eine Verbb. von Fluor mit Methämoglobin diese Erscheinung bewirke. Gegen diese Annahme wenden sich Vf. (vergl. auch S. 49), indem sie darauf hinweisen, das die genannten Autoren den Beweis einer solchen Verbb. nicht erbracht, sondern nur das Auftreten rhombischer Kristalle beobachtet haben. Diese treten auch auf, wenn gelöste Pferdeblutkörperchen mit Ammoniumsulfat versetzt werden. Merschweinchenoxyhämoglobin enthält kein Fluor, auch wenn es aus einer NaF -Lsg. plus Ammoniumsulfat kristallisiert ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1083—84. 5/10.)

ABDERHALDEN.

G. Mazzara und A. Borgo, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Indol*. (Vgl. S. 829.) SO_2Cl_2 wirkt auf Indol offenbar unter B. von *Monochlorindol*, das aber, bei Verss. es zu reinigen, sich alsbald in Oxindol umwandelt. Daraus, sowie aus der analogen B. eines α -Monochlorpyrrols bei Einw. von SO_2Cl_2 auf Pyrrol folgt, das auch das Monochlorindol das Halogen in α -Stellung enthalten dürfte (vgl. folgendes Ref.).

Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 5 g Indol in 200 g wasserfreiem Ä. fügt man tropfenweise unter Schütteln 7 g SO_2Cl_2 bei etwa 0° und unter Vermeidung der Luftfeuchtigkeit. Bei der Dest. des Rk.-Prod. mit H_2O -Dampf wurde neben unverändertem Indol u. unreinen höheren *Chlorierungsprodd.* als Rückstand *Oxindol* erhalten, aus PAe. lange Nadeln und Prismen, F. 125° , die offenbar ein reineres Prod. als das etwas niedriger schm. Oxindol von BAeyer u. Knop (Liebigs Ann. 140. 29) und von König u. Reissert (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 793) darstellen. Zur Identifizierung wurde noch das Oxindol (1 g) durch 6stünd. Erhitzen mit 2 g Acetanhydrid am Rückfluschkühler bei 140° in das *Acetoxindol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}$.

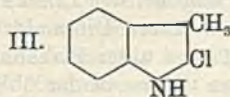
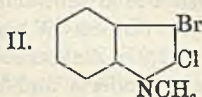
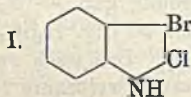
(C₈H₉O), lange, glänzende Nadeln, F. 126°, bezw. 127,5° (beim Trocknen im Vakuum über H₂SO₄), übergeführt, das bereits von SUIDA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1327) beschrieben worden ist. Das Oxindol kann nur durch Einw. von W. auf ein Monochlorindol der nebenstehenden Formel entstanden sein. Verss., dieses Monochlorindol von den anderen Rk.-Prodd. durch



Umkristallisieren zu trennen, waren bisher ergebnislos. (Gaz. chim. ital. 35. II. 320—26. 22/9. [26.2.] Parma. Chem. Inst.)

ROTH-Breslau.

G. Mazzara u. A. Borgo, *Einwirkung von Brom auf Chlorindol und von Sulfurylchlorid auf das Skatol*. Die Konstitution des bei Einw. von 1 Mol. SO₂Cl₂ auf Indol entstehenden Rk.-Prod. (vergl. vorst. Ref.), das mit W. Oxindol liefert, findet ihre Bestätigung durch Überführung desselben in sein Substitutionsprod., das *Pr-2,3-Chlorbromindol* (Formel I). Zu einer mit 6 g SO₂Cl₂ vorsichtig versetzten Lsg. von 5 g Indol in 200 g absol. Ä. unter den im vorst. Ref. angegebenen Bedingungen fügt man nach etwa 2stünd. Stehen langsam mittels eines trockenen CO₂-Stromes 6 g Brom (1 Mol.). Aus PAe. schwach gelbliche Blättchen, C₈H₆ClBrN (Formel I.), gegen 85° sich bräunend und gegen 92° erweichend unter sofortiger Zers., fast unl. in k., swl. in sd. W., wl. in k. verd. KOH, l. in konz. H₂SO₄ unter Grünfärbung und Entw. saurer Dämpfe. Liefert bei etwa 1/4stünd. Erhitzen (3 g) mit 15 g CH₃OH, 1 g KOH in alkoh. Lsg. und 2,5 g CH₃J auf dem Wasserbade



das *Pr-1,2,3-Methylchlorbromindol*, C₈H₄ClBrNCH₃ (Formel III.), aus verd. sd. A. dünne, weiße Nadelchen, F. 59°, fast unl. in W., l. in k. konz. H₂SO₄ unter Gelb- und dann Grünfärbung.

Einw. von SO₂Cl₂ auf Skatol. *Pr-2,3-Chlormethylindol*, C₈H₄Cl(CH₃)NH (Formel III.). B. Zu 5 g Skatol in 200 g absol. Ä. fügt man etwa 6 g SO₂Cl₂ bei 0° und destilliert nach 2 Stunden den Ä.-Rückstand mit H₂O-Dampf. Aus PAe. kleine, weiße Blättchen, die sich leicht gelb färben, F. 112°, unl. in k., wl. in w. W., unl. in k. 10%ig. KOH, l. in konz. H₂SO₄ unter schwacher Gelbfärbung, aber ohne Gasentw. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. 35. II. 326 bis 333. 22/9. [März.] Parma. Chem. Inst.)

ROTH-Breslau.

Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart, *Über die Reduktion des β-Äthyl-γ-methylpyridins (oder β-Collidins) durch Natrium und Alkohol*. Durch Reduktion des β-Collidins mit Na und A. hat OECHSNER DE CONINCK (Ann. Chim. Phys. [5] 27. 469; Bull. Soc. Chim. Paris 42. 102; C. 84. 699; vergl. dazu KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1502; C. 94. II. 213) ein Hexahydroderivat gewonnen. Wie die Vf. früher beobachteten, wird bei der Reduktion des β,γ-Diäthylpyridins nach derselben Methode ein Prod. erhalten, das in H₂SO₄-Lsg. KMnO₄ entfärbt, während das aus Methylhexahydro-β-collidin dargestellte β,γ-Diäthylpiperidin gegen dieses Reagens beständig ist. Die gleiche Reduktionsmethode führte bei dem β-Collidin (γ-Methyl-β-äthylpyridin) neben der Hexahydrobase zu einem Tetrahydro-β-collidin, das in verd. H₂SO₄-Lsg. Permanganat entfärbt. Beide Reaktionsprodd. sind sekundäre Basen. Bei der Reduktion des Pyridins u. seiner Homologen durch Na u. A. sind bisher stets nur Hexahydroderivate beobachtet worden.

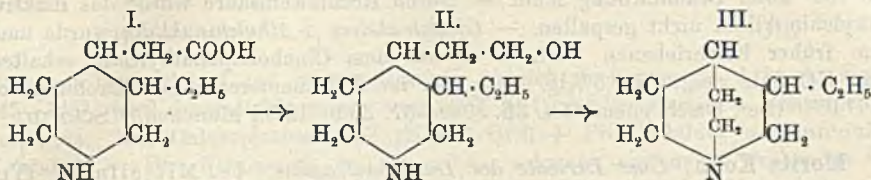
Experimenteller Teil. Das durch Dest. des Cinchonins mit KOH dargestellte und über das Pikrat (F. 143°) gereinigte β-Collidin zeigte den Kp₇₁₆. 193°.

Je 7,5 g β -Collidin wurden mit 75 g Na und 750 ccm sd., absol. A. reduziert. Da das durch Wasserdampfdest. isolierte Reaktionsprod. beim Eindampfen mit HCl, bezw. HBr verharzte, wurde es in ein bei 210—212° schm., neutrales Oxalat übergeführt, welches sich als ein Gemenge der Oxalate von Tetrahydro- u. Hexahydrobase erwies. Aus den Oxalaten wurden zwei kristallinische Bitartrate, ein in absol. A. wl. vom F. 180—181,5° und ein leichter l. vom F. 125—127° gewonnen. Das höher schm. Tartrat konnte in ein rechtsdrehendes, neutrales Oxalat vom F. 204°, das niedriger schm. in ein linksdrehendes Oxalat vom F. 195° übergeführt werden. Sämtliche Prodd. waren Gemische von Tetrahydro- u. Hexahydrocollidinsalzen. — Das aus dem rechts- oder linksdrehenden, neutralen Oxalat des Basengemisches durch CaBr₂ erhaltene HBr-Salz hinterließ nach 1½-stdg. Stehen mit einer Br-Lsg. in Chlf. beim Verdunsten des Chlf. neben harzigen Bestandteilen einen kristallinischen Rückstand, dem durch k. Essigester Hexahydrocollidin, Perbromide etc. entzogen wurden. Durch Umkristallisieren des Ungelösten aus wenig Chlf. und Essigester wurde das *bromwasserstoffsaurer Tetrahydrocollidindibromid*, C₈H₁₅NBr₂·HBr, in bei 163—164° unter Zers. schm. Nadelchen erhalten. — Das *Dibromid*, C₈H₁₅NBr₂, war ein in W. wl. Harz von kampherähnlichem Geruch. — Das HBr-Salz war in wss. Lsg. optisch-inaktiv. Die mit AgNO₃ gefüllte und vom AgBr abfiltrierte Lsg. des Salzes entfärbte nach einiger Zeit Permanganatlsg. Beim Eindampfen schien sich die wss. Lsg. zu verändern. Sie gab mit verd. H₂SO₄ und NaNO₂ ein im W. wl. Nitrosamin, das aus A. oder aus Ä. + Lg. in Prismen vom F. 107—108° kristallisierte und bei der LIEBERMANNschen Probe schwache Grünfärbung gab. — 2,2 g des HBr-sauren Dibromids wurden in 50 ccm W. und 22 ccm 20%ig. H₂SO₄ in 2 Portionen unter Eiskühlung mit je 1,2 g Zinkstaub geschüttelt. Das nach zweitägigem Stehen in der üblichen Weise isolierte und über das saure weinsaure Salz u. neutrale Oxalat gereinigte *Tetrahydro- β -collidin*, CH₂·C₈H₉(C₂H₅)₂NH, sd. bei 177° unter 719 mm Druck, entfärbte saure KMnO₄-Lsg. sofort. — Saures weinsaures Salz. Kristalle aus absol. A., F. 165—167°. — (C₈H₁₅N)₂C₂H₂O₄. Kristalle aus A., F. 199° unter Zers.; optisch inaktiv. — CO₂-Salz. Nadeln, F. 60—62°. — C₈H₁₅N·HCl, AuCl₃. Lichtempfindliche, gelbe Blättchen aus Essigester und Ä., F. 148—149°. — Pt-Salz. Nadeln aus absol. A., F. 193—194° unter Zers. — Pikrat. Gelbe Nadelchen, F. 127—128°. — Das HBr-Salz regenerierte mit Br in Chlf. das bromwasserstoffsaurer Dibromid vom F. 163—164°.

Das *Hexahydro- β -collidin*, CH₂·C₈H₉(C₂H₅)₂NH, wurde aus dem Essigesterauszuge des bei der Bromierung des Basengemisches erhaltenen Kristallgemenges gewonnen. Nach Behandlung des durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen harzigen Rückstandes mit wss. SO₂ zur Überführung des Perbromids in das HBr-Salz wurde aus der in der üblichen Weise dargestellten äth. Lsg. die Base durch alkoh. Weinsäure als nicht ganz reines Bitartrat in glänzenden, bei 194—195° unter Zers. schm. Nadelchen gefällt, und dieses nach weiterer Reinigung in das neutrale, oxalsaure Hexahydrocollidin übergeführt. In verd. H₂SO₄-Lsg. ist das Hexahydrocollidin gegen Permanganat beständig. Mit Br in Chlf. gab es ein Perbromid, aus dem die Base leicht regeneriert wurde. — (C₈H₁₅N)₂C₂H₂O₄. Kristalle aus A. + Ä.; F. 185—187°. — HCl-Salz. Strahlig kristallinische, in W. u. A. sl. M. — Au-Salz. Gelbe Nadelchen, aus konz. alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt, F. 126—128°. — Pt-Salz. Orangerote Nadeln aus verd. HCl; flimmernde Blättchen aus absol. A., F. 207° unter Zers. — Pikrat. Harzig. — CO₂-Salz, durch Einleiten von feuchter CO₂ in die Lg.-Lsg. der Base. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3042—49. 30/9. [12/8.] München.

Wilhelm Koenigs u. Karl Bernhart, *Über β,γ -Diäthylpyridin, β,γ -Diäthylpiperidin und β -Äthylchinuklidin*. Das von KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1355; C. 1902. I. 1110) aus Formaldehyd und γ -Methyl- β -äthylpyridin erhaltene

Methylol- β -collidin, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$, haben die Vff. jetzt in das β,γ -Diäthylpyridin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$, übergeführt. — Das von KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3248; C. 1904. II. 995) aus Methylolhexahydro- β -collidin (II.), HJ und rotem P gewonnene Jodhydrat $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HJ}$ diente zur Darst. des β,γ -Diäthylpiperidins und β -Äthylchinuklidins (III.). Eine optisch-aktive Form des Äthylchinuklidins konnte aus dem Ester des durch Abbau der Chinaalkaloide erhaltenen Cincholoipon (I.) nach folgendem Schema erhalten werden:

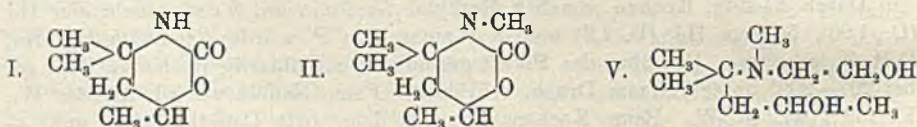


Damit ist die Stellung der COOH-Gruppe im Cincholoipon (vgl. dazu SKRAUP und PICCOLI, Monatshefte f. Chemie 23. 269; C. 1902. I. 1322) und Merochinen festgestellt, welch letzteres durch Reduktion in ersteres übergeführt werden kann; es kommen ihnen wahrscheinlich die früher für sie aufgestellten Konstitutionsformeln zu.

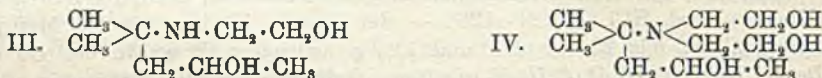
Durch 24-stdg. Kochen von 5 g Methylol- β -collidin mit 5 ccm rauchender HJ (D. 1,96), 55 ccm HJ (D. 1,7) und 3 g amorphem P wurde β,γ -Diäthylpyridin, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, erhalten. Die über das Pikrat gereinigte, collidinartig riechende Base sd. bei 207—209° unter 710 mm Druck. — Pikrat. Feine Nadeln aus sd. A. oder W., F. 139°; wl. in W. Beim Kochen der wss. Lsg. tritt Collidingeruch auf. — $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HCl}$, AuCl_3 . In A. II. gelbe Nadeln aus h. verd. HCl, F. 111—112°. — Pt-Salz. Orangerote Tafeln aus h. verd. HCl, F. 221° unter Zers. — HgCl_2 -Salz. Federförmig angeordnete Nadelchen, F. unscharf bei 90—98°. — Bei der Reduktion der Base mit Na und A. bildete sich wahrscheinlich ein Gemenge von Hexahydro- und Tetrahydroverb. (vgl. dazu vorst. Ref.), worauf die Reduktion von Permanganat durch die H_2SO_4 -Lsg. und die B. eines kristallinischen Bromadditionsprod. vom F. 148° deuten. — Au-Salz des Methylolhexahydro- β -collidins, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Kristalle aus verd. HCl, F. 124—126°. — Bei 10-stdg. Kochen von 5 g Methylolhexahydrocollidin mit 25 ccm HJ und 1,25 g amorphem P wurde das HJ-Salz der Base $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ erhalten. Gelbliche Kristalle aus wenig w. W., F. 96°. — Durch Eintragen von Zinkstaub in die Lsg. von 5 g des Salzes in 120 ccm rauchender HJ wurde das β,γ -Diäthylpiperidin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$, als ein leichtes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl vom Kp_{720} . 193° gewonnen. Es war in verd. H_2SO_4 -Lsg. gegen Permanganat beständig. — $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HCl}$. Nadelchen aus h. Essigester, F. 107—108°. — HBr-Salz. Kristalle aus A. + Ä., F. 102—103°. — Pikrat. Nadelchen, F. 107—108° nach vorheriger Sinterung; II. in A. und Essigester, I. in Ä. — $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Kristalle aus A., F. 159—160°. — Au-Salz. Kristalle, F. unscharf bei 120—130°. — Mit Phenylsenfölgab die Base eine aus h. Lg. in kleinen, derben Kristallen sich ausscheidende Verb. vom F. 87—88°. — *p*-Nitrotoluolsulfo- β,γ -diäthylpiperidin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$. Kristalle aus A., F. 89—90°. — Für die Darst. des β,γ -Diäthylpiperidins ist die Isolierung der Verb. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NJ}$, HJ nicht erforderlich; man kann die aus Methylolhexahydrocollidin, HJ und P erhaltene Lsg. direkt mit Zinkstaub behandeln. — *p*-Nitrotoluolsulfofopiperidin, glänzende Blättchen, F. 85°. — Aus dem Salz $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NJ}\cdot\text{HJ}$ vom F. 96° wurde nach dem bereits früher von KOENIGS beschriebenen Verf. das β -Äthylchinuklidin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, erhalten. — HBr-Salz. Kristalle aus A. + Ä., F. 230—231°. — Es wurde von Benzoylchlorid und NaOH, sowie von NaNO_2 + HCl nicht ver-

ändert; Phenylsenföf wirkte nicht ein. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}NJ$. Kristalle, F. 130° . — Durch Zers. der wss. Lsg. des Jodmethylats mit Ag_2O , Eindampfen der Lsg. und Dest. des Rückstandes ging bei $180-190^{\circ}$ neben wenig Äthylchinuklidin eine ungesättigte, mit Wasserdämpfen flüchtige Base über, die angesäuerte Permanganatlösung reduzierte. — Durch Erhitzen mit $SS.$, Kochen mit alkoh. KOH und durch Einw. von HJ und P wurde das Äthylchinuklidin nicht verändert. Mit Br gab es in $CHCl_3$ - oder CS_2 -Lsg. ein aus h. Essigester kristallisierendes Additionsprod., das bei 152° unter Braunfärbung schm. — Durch Rechtsweinsäure wurde das inaktive Äthylchinuklidin nicht gespalten. — *Optisch-aktives β -Äthylchinuklidin* wurde nach dem früher beschriebenen Verf. (l. c.) aus dem Cinchoiponäthylester erhalten. Das HCl -Salz zeigte in 5% ig. wss. Lsg. im 2 Decimeterrohr eine Drehung von $+7^{\circ} 15'$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3049—57. 30/9. [12/8.] München.) SCHMIDT.

Moritz Kohn, *Über Derivate des Diacetonalkamins*. IV. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 817 und 849; C. **1904**. II. 1239 und 1240.) Diacetonalkamin gibt mit Chlorkohlensäureester das *Lakton* $C_7H_{13}O_2N$ (I.); weisse, blättrige Kristalle (aus Bzl.-PAe.), F. $128-131^{\circ}$, ll. in Bzl. Die Konstitution ergibt sich durch die B. aus bromwasserstoffsaurem 2-Methyl-2-amino-4-brompentan u. Ag_2CO_3 . — Analog entsteht aus Methyl-diacetonalkamin mit Chlorkohlensäureester das *Lakton* $C_8H_{15}O_2N$ (II.); weisse Kriställchen aus (Bzl.-Lg.), F. $84-87^{\circ}$. — Mit Äthylenoxyd



gibt Diacetonalkamin in wss. Lsg. *Äthanoldiacetonalkamin* (III.); farblose, fast geruchlose Fl. von der Konsistenz des Glycerins, l. in W. unter Erwärmung; Kp_{13-14} . $154-155^{\circ}$. Das Chloroplatinat, $2(C_5H_{13}O_2N \cdot HCl) + PtCl_4$, bildet glänzende Nadeln, zwl. in k. W. — Bei der Dest. des rohen Äthanoldiacetonalkamins hinterbleibt ein hochsiedender, sehr zähfl. Rückstand, wahrscheinlich *Diäthanoldiacetonalkamin* (IV.). — Methyl-diacetonalkamin liefert mit Äthylenoxyd *Äthanol-*

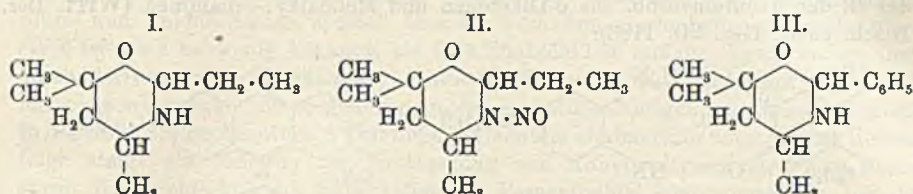


methyl-diacetonalkamin (V.), farblose, dicke, geruchlose Fl., Kp_{11} . 146° , l. in W. unter Erwärmung. Chloroplatinat, $2(C_5H_{13}O_2N \cdot HCl) + PtCl_4$, ockerfarbiger Nd.

Das Aurichlorat des *Methyl-diacetonalkamins*, $C_5H_{13}ON \cdot HCl + AuCl_3$, bildet glänzende, feine Kristalle, F. $101-103^{\circ}$. — Aurichlorat des *Dimethyl-diacetonalkamins*, $C_8H_{19}NO \cdot HCl + AuCl_3$, wollige Kriställchen, F. ca. 185° nach vorheriger Dunkel-färbung; schm. in h. W. zu einem rotbraunen Öl. (Monatshefte f. Chemie **26**. 939—49. 23/9. [8/6.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) BLOCH.

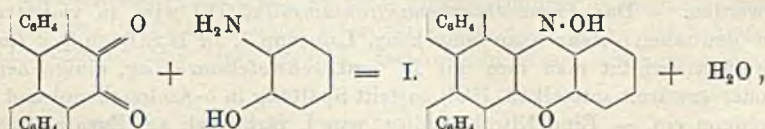
Moritz Kohn, *Beitrag zur Kenntnis des Oxy- β -isohexylamins*. (Vgl. KOHN u. LINDAUER, Monatshefte f. Chemie **23**. 754; C. **1902**. II. 1096; KOHN, Monatshefte f. Chemie **25**. 817. 850; C. **1904**. II. 1239. 1240.) Oxy- β -isohexylamin liefert durch Oxydation mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 *Alanin*, Aceton u. Essigsäure. — Auf Aldehyde wirkt es leicht ein, indem unter Wasseraustritt einsäurige, sekundäre Basen entstehen. — Mit Propionaldehyd entsteht unter Kühlung die *Tetrahydrometuoaxazinbase* $C_9H_{19}ON$ (I.); farblose, leicht bewegliche, ammoniakalisch und gleichzeitig gewürzhaft riechende Fl., Kp_{750} . $165-168^{\circ}$; l. in Ä. Chloroplatinat, $2(C_9H_{19}ON \cdot HCl) + PtCl_4$, spiefsige, glänzende Kristalle. Die *Nitroverb.* der Base $C_9H_{18}O_2N_2$ (II.),

bildet ein gelbes, moschusartig riechendes, in Ä. l. Öl. — Benzaldehyd gibt mit Oxy- β -isohexylamin bei 120° die Base C₁₃H₁₉ON (III.); farbloses, dickliches, der

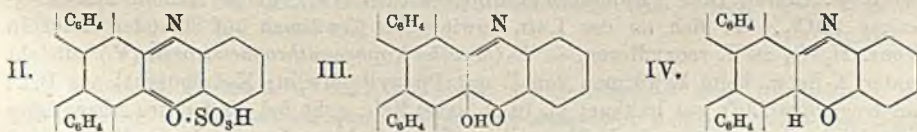


Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin ähnlich riechendes Öl, l. in Ä.; Kp₁₃. 145—146°; wird durch Erhitzen mit verd. HCl in Oxy- β -isoxylamin u. Benzaldehyd gespalten. Das Chloroplatinat, 2(C₁₃H₁₉ON·HCl) + PtCl₄, bildet warzenförmige Kristalle. — Die Nitroverb. ist ein zähfl., schwach angenehm riechendes Öl. (Monatshefte f. Chemie 26. 951—58. 23/9. [8/6.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) BLOCH.

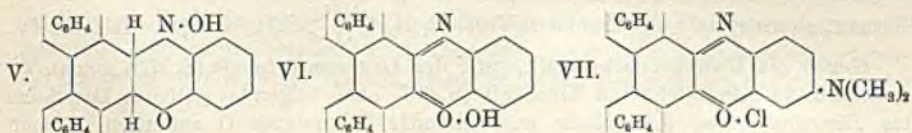
F. Kehrman, Über Azoxoniumverbindungen. (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1623; C. 1901. II. 133.) Phenanthrenchinon und o-Aminophenol kondensieren sich in A.- oder Bzl.-Lsg. zur farblosen Pseudoform I. des Phenanthrophenazoniums:



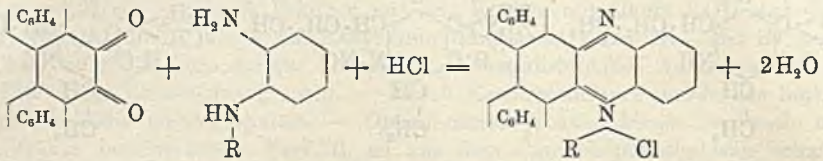
während bei Ggw. von SS., besonders Eg., gleichzeitig Oxydationsprodukte des o-Aminophenols auftreten. Konz. Mineralsäuren, vor allem H₂SO₄, wandeln I. in die violetten Phenanthrophenazoniumsalze, z. B. II., um, aus welchen schon durch wenig W. die Pseudoform I. regeneriert wird, nachdem intermediär eine gelbe Nebenform III. der letzteren aufgetreten ist. Saure SnCl₂-Lsgg. reduzieren die Oxoniumsalze zu Pseudophenanthrophenazoxin (IV.); diese sehr oxydable, gelbe



Verb. wird schon vom Luftsauerstoff in I. zurückverwandelt. — Phenylhydrazin lagert an die Pseudobase I. 2 Mol. H an unter B. von N-Oxydihydrophenanthrophenazoxin (V.), das seinerseits schon durch Spuren von SS. unter Abspaltung von H₂O in IV. übergeführt wird. — Das eigentliche Phenanthrophenazoniumhydroxyd VI., das wie seine Salze (II.) violett gefärbt sein müßte, scheint in freiem Zustande nicht dauernd existenzfähig zu sein. — Auch das m'-Dimethylamino-o-aminophenol, C₆H₃(NH₂)²(OH)[N(CH₃)₂]¹, das sich durch Reduktion des o-Nitroso-m'-dimethylaminophenols, C₆H₃(NO)²(OH)[N(CH₃)₂]¹, gewinnen läßt, kann mit Phenanthrenchinon kondensiert werden; bei Ggw. von starken SS. liefert es Azoxoniumfarbstoffe, von welchen das Chlorid VII. als Meldolablauf der Phenanthrenreihe aufzufassen ist. —

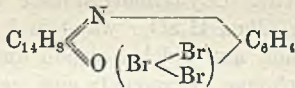


Diese Rk., über welche demnächst eingehend berichtet werden soll (vgl. auch FRIES, DRP. 130743; C. 1902. I. 1139), ist auch theoretisch von Interesse, da sie der B. der Azoniumverb. aus o-Diketonen und Monoalkyl-o-diaminen (WITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1183):



ganz analog ist und die bisher noch vorhandene Lücke in dem Parallelismus der zu Azonium- und Azoxoniumfarbstoffen führenden Synthesen ausfüllt.

Die farblose *Phenanthrophenazoxoniumpseudobase* (I.), welche Vf. früher für *Phenanthrophenazoxin* gehalten hat, scheidet sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 10 g Phenanthrenchinon mit 5 g o-Aminophenol in 100 ccm Bzl. als hellgraues Kristallpulver ab. Nadelchen aus A. + Bzl.; F. 206°; unl. in W., swl. in A. oder Bzl., leichter in A. + Bzl., sowie in Eg.; die blauviolette Lsg. in konz. H₂SO₄ wird auf Zusatz von wenig W. blutrot und scheidet dann (bei Anwendung von Eis) orange-gelbe Flocken der Pseudobase III. ab, die aber rasch unter Umwandlung in I. farblos werden. — Das *Phenanthrophenazoxoniumsulfat* (II.) wird in violetten Kriställchen gewonnen, wenn man eine konz. Lsg. von I. in H₂SO₄ an der Luft W. anziehen läßt; erhitzt man ihre mit A. verd. schwefelsaure Lsg. einige Zeit zum Sieden oder erwärmt mit alkoh. HCl, so tritt Spaltung in o-Aminophenol und Phenanthrenchinon ein. — Eine Nitrobenzollsg. von I. färbt sich auf Zusatz von Brom



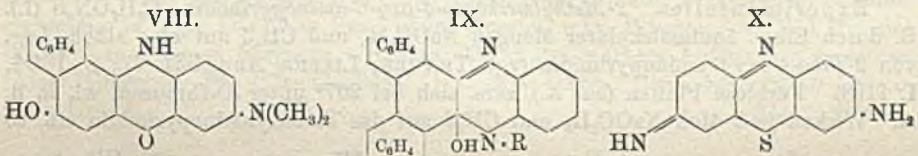
kirschrot und scheidet dann nach Zufügen von Bzl. das *Phenanthrophenazoxoniumperbromid* (siehe nebenstehende Formel) als grünlich metallglänzenden, kristallinischen Nd. ab. — Die Reduktion von I. mit SnCl₂ + konz. HCl in A. oder die

Zugabe einiger Tropfen verd. HCl zu einer alkoh. Lsg. der gleich zu beschreibenden Verb. V. führen zum *Pseudophenanthrophenazoxin* (IV.); gelbe Nadeln aus A. + etwas SnCl₂, die sich an der Luft, sowie beim Erwärmen auf 80° oder Lösen in konz. H₂SO₄ zu I. reoxydieren. — *N-Oxydihydrophenanthrophenazoxin* (V.) entsteht unter N-Entw. beim Erwärmen von I. mit Phenylhydrazin; Nadelbüschel aus Bzl.; an trockener Luft gut haltbar; zl. in A. oder Bzl.; geht bei 100° unter Abspaltung von W. und Oxydation in I. über; die anfangs farblose Lsg. in konz. H₂SO₄ wird bald unter Entw. von SO₂ und B. des Oxoniumsalzes II. blauviolett.

Aus den vorliegenden und früheren Beobachtungen zieht Vf. folgende Schlüsse: Von den beschriebenen Verb. sind die mit einer oder zwei chinoiden C-N-Doppelbindungen gefärbt, die anderen farblos; die Veränderungen in ihrem Molekül beruhen auf dem Verschwinden, bzw. der Wiederherstellung dieser Doppelbindungen. — Den Azoxoniumsalzen entsprechen unter Umständen nicht nur eine, sondern auch zwei oder mehrere, unter sich isomere Pseudoformen der Basen, z. B. den Salzen II. das violette Hydroxyd VI., die gelbe Base III. und die farblose Verb. I., die sämtlich mit SS. die Salze II. zurückliefern, also Pseudobasen im Sinne von HANTZSCH sind. — Auch die Azoxine existieren in mehreren strukturisomeren Formen; so entspricht der farblosen Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_9 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ das gelbe Isomere IV.

Gegen die HANTZSCHsche Auffassung der *Oxoniumfarbstoffe* (S. 253) macht Vf. in Ergänzung seiner früheren Einwände (S. 637) noch folgendes geltend: Die Salze des *Dimethylpyrons*, die primär und sekundär gebundenen O enthalten, können

nicht mit den eigentlichen Oxonium- und Thioniumverb., in welchen O und S tertiär gebunden sind, verglichen werden, vielmehr müssen zwischen beiden Körperklassen ähnliche Unterschiede bestehen wie zwischen den schwach basischen Arylaminen und den Azoniumderivaten. — Über die nicht amidierten, tertiären Oxonium- und Thioniumsalze, speziell über ihr Verhalten gegen hydrolysierende Mittel (W.), ist noch zu wenig bekannt, als daß Rückschlüsse auf die Eigenschaften ihrer Aminoderivate zulässig wären. — Amino-oxoniumverb. sind nicht mit p-, sondern mit o-Azoniumverb. zu vergleichen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Basizität in der Reihenfolge Azonium > Thionium > Oxonium abnimmt; in umgekehrter Reihenfolge steigt die Neigung zur Umlagerung und Anhydrierung der freien Basen, sowie die Leichtigkeit der Substitution. — Parachinoide Ammoniumverb. mit den Gruppen: $:NH_2 \cdot OH$, $:NH_2 \cdot Cl$ oder $:N(CH_3)_2 \cdot OH$, wie man sie z. B. in den wss. Lsgg. des Phenosafranins annehmen müßte, sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. — Die Konstitution der *Triphenylmethanfarbstoffe* wird am besten durch die BÄEYERSche Carboniumformel (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 569. 1136; C. 1905. I. 821. 1246) ausgedrückt. — Der Parallelismus in den Eigenschaften der Azonium-, Azthionium- und Azoxoniumfarbstoffe ist festgestellt (Vf., LIEBIGS Ann. 322. 1; C. 1902. II. 219). — Die Verb., welche HANTZSCH für die *Pseudobase des Meldolablaues* hält und als VIII. formuliert, ist *Leukomeldolablaue*, das von SS. nicht verändert wird und sich an der Luft zu Dimethylaminophenonaphthoxazon oxydiert. — Die *Pseudobasen der Flavindulingruppe* entsprechen sehr wahrscheinlich Formel IX. — Das *Chinondiimid*, $C_9H_4(NH)_2$, ist nicht farblos, sondern — allerdings sehr hell — gelb gefärbt, Phenylchinondiimid ist sogar schon orange-gelb; die Schlussfolgerung von HANTZSCH, daß eine Verb. X. farblos sein könne, erscheint demnach nicht



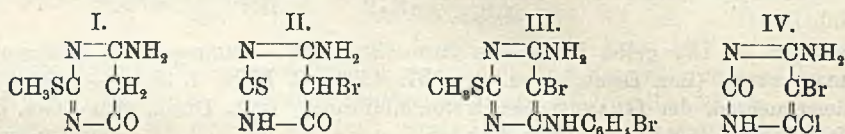
berechtigt. — Die gelbe Farbe des *Auramins* steht — entgegen der Auffassung WILSTÄTTERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4606; C. 1905. I. 361) — nicht im Widerspruch zu der GRAEBESchen Ketonimidformel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2952—62. 30/9. [5/8.] Genf. Univ.-Lab.)
STELZNER.

Treat B. Johnson u. Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak und von Anilin auf einige Halogen- und Merkaptopyrimidine*. (10. Mitteilung.) Bei der Darst. von Aminopyrimidinen fanden Vf., daß der Ersatz von Halogenen und Merkapto-radikalen durch die NH_2 -Gruppe in sehr verschiedener Weise erfolgt, je nachdem wss. und alkoh. NH_3 verwendet wird. — WHEELER u. JAMIESON (Amer. Chem. J. 32. 343; C. 1904. II. 1413) haben gezeigt, daß beim 2-Methylmerkapto-5-methyl-4,6-dichlorpyrimidin durch Erhitzen mit alkoh. Methylamin und analog beim 2-Methylmerkapto-4,6-dichlorpyrimidin durch Erhitzen mit alkoh. NH_3 nur 1 Chloratom durch die CH_3NH -Gruppe, bzw. die NH_2 -Gruppe ersetzt werden kann. Vf. fanden, daß 2-Methylmerkapto-4-chlor-6-aminopyrimidin quantitativ in das 4,6-Diaminoderivat übergeführt werden kann, wenn es mit wässerigem NH_3 auf 185—195° erhitzt wird. Ein analoges Verhalten zeigt das 2-Methylmerkapto-4-chlor-5-brom-6-aminopyrimidin. Es kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit konz. alkoh. NH_3 auf 150—160° erhitzt werden, wird aber quantitativ in 2-Methylmerkapto-5-brom-4,6-diaminopyrimidin umgewandelt, wenn es unter den gleichen Bedingungen mit

wässrigem NH_3 erhitzt wird. Es könnte demnach erscheinen, als ob in den Pyrimidinen ein Cl-Atom leichter durch die NH_2 -Gruppe ersetzt wird, wenn wss. NH_3 angewendet wird. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. Während 2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140—150° in 2-Äthylmerkapto-6-aminopyrimidin übergeführt wird (vgl. WHEELER u. JOHNSON, Amer. Chem. J. 31. 603; C. 1904. II. 240), bleibt es bei der Einw. von wss. NH_3 unter gleichen Bedingungen vollkommen unverändert. Ein weiterer Mangel an Analogie zeigte sich beim 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-chlorpyrimidin. Dieses Pyrimidin wird sowohl durch alkoh. NH_3 (bei 120—130°), wie durch wss. NH_3 (bei 140—150°) quantitativ in das 6-Aminoderivat übergeführt.

Ein gleichfalls schwankendes Verhalten zeigt sich beim Ersatz der Merkapto-Gruppe durch die NH_2 -Gruppe. 2-Methylmerkapto-4,6-diaminopyrimidin u. 2-Methylmerkapto-5-brom-4,6-diaminopyrimidin bleiben unverändert, wenn sie sowohl mit wss., als auch mit alkoh. NH_3 auf 205—215° erhitzt werden. 2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin dagegen wird beim Erhitzen mit wss. NH_3 auf 185—195° in 2,6-Diaminopyrimidin übergeführt, während 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-chlorpyrimidin unter praktisch den gleichen Bedingungen (190—200°) mit wss. NH_3 2-Äthylmerkapto-5-brom-6-aminopyrimidin liefert. Die Merkapto-Gruppe wird nach den Erfahrungen der Vf. leichter durch die $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -Gruppe als durch die NH_2 -Gruppe ersetzt. 2-Methylmerkapto-4-chlor-6-aminopyrimidin gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 120—130° 2-Methylmerkapto-4-anilido-6-aminopyrimidin, beim Erhitzen mit 2 Mol. Anilin auf 140—150° 2,4-Dianilido-6-aminopyrimidin. Dies entspricht dem von WHEELER u. BRISTOL (Amer. Chem. J. 33. 448; C. 1905. I. 1713) beim 2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin beobachteten Verhalten.

Experimentelles. 2-Methylmerkapto-4-oxy-6-aminopyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3\text{S}$ (I.). B. durch Einw. äquimolekularer Mengen NaOC_2H_5 und CH_3J auf eine alkoh. Lsg. von 2-Thio-4-oxy-6-aminopyrimidin (vgl. TRAUBE, LIEBIGS Ann. 331. 71; C. 1904. I. 1198). Farblose Platten (aus A.), zers. sich bei 267° unter Aufbrausen, wl. in h. A. Wirken je 2 Mol. NaOC_2H_5 und CH_3J auf das Thioxyaminopyrimidin ein, so



entsteht 2-Methylmerkapto-4-methoxy-6-aminopyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$. Lange, gut entwickelte Prismen (aus A.), F. 256°, l. in SS., unl. in Alkali. — Durch Einw. der berechneten Menge Br_2 auf 2-Methylmerkapto-4-oxy-6-aminopyrimidin in Eg. wird 2-Methylmerkapto-4-oxy-5-brom-6-aminopyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_3\text{BrS}$, erhalten. Schlanke Prismen (aus Eg.), die sich bei 200° zu bräunen beginnen, aber unterhalb 300° nicht schmelzen, wl. in W. und A. — Analog wie die 2-Methylmerkaptoverb. wurde 2-Äthylmerkapto-4-oxy-6-aminopyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$, dargestellt. Große, schlanke Prismen (aus W.), F. 216—217°, sl. in A. — 2-Methylmerkapto-4-chlor-6-aminopyrimidin entsteht leichter, als nach der von WHEELER und JAMIESON (l. c.) angegebenen Methode, aus dem 4-Oxypprimidin durch Kochen mit überschüssigem POCl_3 und Zers. des entstandenen, unbeständigen P-Derivates mit Eisw. Als Reaktionsprod. wird ein Gemisch von 4-Chlor- und 4-Oxypprimidin erhalten, aus dem die letztere Verb. durch Auswaschen mit verd. NaOH entfernt werden kann. Das 4-Chlorderivat hat F. 132° (WHEELER u. JAMIESON geben 126—127° an) u. in Alkali unl. Beim Erhitzen mit wss. NH_3 auf 185—195° geht es in 2-Methylmerkapto-4,6-diaminopyrimidin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$ (vgl. WHEELER u. JAMIESON, l. c.) über. — Wirkt eine äquimolekulare Menge Br_2 auf die essigsäure Lsg. von 2-Methylmerkapto-4-chlor-6-amino-

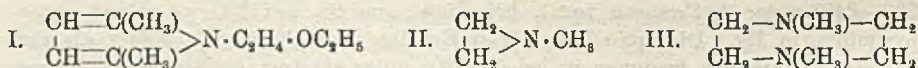
pyrimidin ein, so wird als Hydrobromid *2-Methylmerkpto-4-chlor-5-brom-6-amino-pyrimidin* erhalten. Das Hydrobromid, $C_6H_6N_3ClBr_2S$, sintert bei 180—190° und zers. sich bei 208° unter heftigem Aufbrausen. *Freie Base*, $C_6H_5N_3ClBrS$, F. 165° ohne Aufbrausen, wl. in W. — *2-Methylmerkpto-5-brom-4,6-diaminopyrimidin*, $C_6H_7N_4BrS$, gut entwickelte Prismen (aus W.), F. 192°. — *2-Thio-4-oxy-5-brom-6-aminopyrimidin*, $C_4H_4ON_3BrS$ (II.), entsteht bei Einw. der äquimolekularen Menge Br_2 auf *2-Thio-4-oxy-6-aminopyrimidin*. Schmilzt unterhalb 300° nicht, wl. in Eg., unl. in W. — *2-Methylmerkpto-4-anilido-6-aminopyrimidin* wird bei Einw. von Anilin auf die 4-Chlorverb. als Dihydrochlorid, $C_{11}H_{14}N_4Cl_2S$ [rhombenförmige Prismen (aus A.), F. 121° unter lebhaftem Aufbrausen] erhalten. *Freie Base*, $C_{11}H_{12}N_4S$, Krusten, mkr. Prismen (aus A.), F. 124° ohne Aufbrausen. — *2,4-Dianilido-6-aminopyrimidin*, $C_{16}H_{15}N_5$, beim Stehen langsam erstarrendes Öl, F. 65—70°, sl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wurde über das saure Sulfat, $C_{16}H_{15}N_5 \cdot H_2SO_4$ (körnige Kristalle, aus H_2SO_4 -haltigem Alkohol, F. 190—193°), gereinigt. — *2-Methylmerkpto-4-anilido-6-aminopyrimidin* gibt bei Einw. von Br_2 in Eg. das Hydrobromid eines Dibromsubstitutionsprod. Diese Verb. kann ein oder auch beide Br-Atome im Benzolkern enthalten. Dafs nicht das 4-Dibromanilidoderivat, sondern *2-Methylmerkpto-4-parabromanilido-5-brom-6-aminopyrimidin*, $C_{11}H_{10}N_4Br_2S$ (III.), vorliegt, geht daraus hervor, dafs die Verb. auch durch Erhitzen von *2-Methylmerkpto-4-chlor-5-brom-6-aminopyrimidin* mit p-Bromanilin auf 120—130° erhalten werden konnte. Schlanke Prismen (aus Eg.), F. 202°. Hydrobromid, $C_{11}H_{11}N_4Br_2S$, gedrungene Prismen, die sich bei 210—220° bräunen und ca. 290° unter starkem Aufbrausen zers., wl. in Eg., unl. in W. — *2-Oxy-4-chlor-5-brom-6-aminopyrimidin*, $C_4H_3ON_3ClBr$ (IV.) entsteht als Hydrobromid (orangefarbiges Pulver, das sich bei 230—240° unter Aufbrausen zers.), bei Einw. von Br_2 auf *2-Oxy-4-chlor-6-aminopyrimidin* in Eg. Die freie Base bildet Krusten mkr. Prismen (aus W.), die sich bei 210° zu bräunen beginnen u. bei ca. 230° unter starkem Aufbrausen zersetzen. (Amer. Chem. J. 34. 175—91. Sept. [1/5.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Ludwig Knorr u. Georg Meyer, *Über den Aminoäthyläther*. Den β -Dimethylaminoäthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, hat KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3494. 3499. 3504; C. 1904. II. 1319. 1320. 1321) durch Spaltung des Methylmorphimethins, Thebain- u. Codeinonjodmethylats erhalten und dann aus β -Jodäthyläther + Dimethylamin, bzw. aus β -Chloräthyl dimethylamin + Na-Äthylat synthetisiert. — Analog gelingt der Aufbau des β -Aminoäthyläthers, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, indem man aus Äthylenoxyd u. viel NH_3 den β -Aminoäthylalkohol darstellt, diesen durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° in β -Chloräthylaminchlorhydrat umwandelt u. auf letzteres dann $NaOC_2H_5$ -Lsg. 3 Stdn. bei 150—160° einwirken läßt. — In gleicher Weise ist aus dem Äthanolmethylamin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, der β -Methylaminoäthyläther (vgl. weiter unten) erhältlich; in beiden Fällen entstehen jedoch weit grössere Mengen von Nebenprodd. als bei der Darst. des Dimethylaminoäthyläthers. — Beim Erhitzen mit A. liefern das β -Chloräthylamin und -methylamin ebenfalls Amino-, bzw. Methylaminoäthyläther, doch ist auch in diesen Fällen die Ausbeute ziemlich unbefriedigend. — Der über BaO getrocknete β -Aminoäthyläther ist eine leicht bewegliche Fl. von deutlichem Aminbasengeruch und stark alkal. Rk.; $Kp_{765} 108^\circ$ (F. i. D.); $D^{20} 0,8512$; $n_D^{20} = 1,4101$; $M_{Na} 25,76$; mischbar mit W., A., Ä., doch aus der konz. wss. Lsg. durch KOH fällbar; die Salze sind in W. ebenfalls meist ll. — Chlorhydrat, $C_4H_{11}ON \cdot HCl$. Nadeln aus wenig W.; F. 192° unter Zers. — Pikrat, $C_4H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Derbe, gelbe Kriställchen aus sehr wenig W.; F. 122°. — Pikrolonat, $C_4H_{11}ON \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe

Säulen; F. 204° unter Zers. — β -Äthoxyäthylharnstoff, $C_2H_5O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht beim Eindampfen von K-Cyanat mit β -Aminoäthylätherchlorhydrat in W.; Kristalle; sintert bei 53°; schm. bei 56°; ll. in W., A.; unl. in Ä. — *N*- β -Äthoxyäthyl-*N'*-phenylharnstoff, $C_2H_5O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus β -Äthylaminoäthyläther und Phenylisocyanat in Ä.; Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 68—70°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg.; wl. in Lg.; unl. in W. — Mit Phenylsenföl entsteht analog der *N*- β -Äthoxyäthyl-*N'*-phenylthioharnstoff, $C_2H_5O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; Prismen aus A.; F. 112°; l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg.; wl. in Lg.; unl. in W. — Acetylaceton- β -äthoxyäthylimid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot C_2H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot CH_3$, bildet sich aus β -Aminoäthyläther und Acetylaceton unter starker Selbsterwärmung; obstartig riechendes Öl; Kp₇₅₂. 254° (F. i. D.); ll. in Ä., A.; unl. in W. — 2,5-Dimethyl-1- β -äthoxyäthylpyrrol (I) entsteht aus Aminoäthyläther und Acetylaceton; Öl; Kp₇₅₁. 225—226° (F. i. D.).

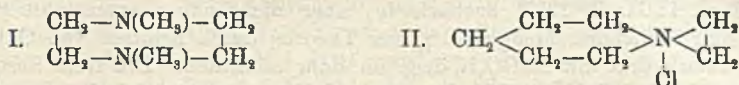
Aus Äthanolmethylamin und rauch. HCl erhält man bei 160—170° das Chlorhydrat des Methyl- β -chloräthylamins, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Die von MARCKWALD und FROBENIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3548; C. 1901. II. 1257) aus p-Toluolsulfo- β -naphthoxyäthylmethylamid gewonnene Base wurde noch durch Darst. des Aurats, $C_6H_5NCl \cdot HAuCl_4$ (gelbe Nadeln aus verd. HCl; F. 126°) und des BiJ₂-Doppelsalzes (purpurfarbene, hexagonale Säulen; F. 208°) charakterisiert. — Beim 15-stdg. Erhitzen von Äthanolmethylamin mit HBr der D. 1,49 auf 160° bildete sich bromwasserstoffsaurer Methyl- β -bromäthylamin, $C_2H_5NBr \cdot HBr$; Kristalle aus A.; F. ca. 80°. — Beide halogenierten Amine konnten durch Erhitzen mit NaOC₂H₅-Lsg. in β -Methylaminoäthyläther übergeführt werden; als Nebenprodukte traten *N*-Methyläthylenimin (II.) und *N*-*N'*-Dimethylpiperazin (III.) auf. Letztere Base



(Kp. 130—132°), deren Entstehung analog der B. von Dimethylpiperazindichlor-methylat aus β -Chloräthyl-dimethylamin (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3507; C. 1904. II. 1322; vgl. auch die beiden folgenden Ref.) vor sich geht, ist durch Fraktionieren nur schwer aus dem Gemisch zu entfernen; die letzten Reste fällt man am besten als wl. Au-Salz, $C_6H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$ (rautenförmige Blättchen; zers. sich bei 214—215°). — Die Iminbase II. kann dagegen, da sie schon bei 20—21° sd., leicht vom β -Methylaminoäthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, getrennt werden. — Dieser Äther entstand auch bei 4—5-stdg. Erhitzen der halogenwasserstoffsaurer Halogenäthylmethylamine mit der 4—5-fachen Menge A. auf 160°. Leicht bewegliche Fl. von alkal. Rk. und ausgeprägt basischem Geruch; Kp₇₄₄. 114—115° (F. i. D.); D₂₀⁴. 0,8363; n_D²⁰ = 1,4147; M_{Na} . 30,82; mischbar mit W., A., Ä.; die Salze sind ebenfalls ll. — Au-Salz, $C_6H_{13}ON \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 127°. — Pt-Salz, $(C_6H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln; F. 208° unter Zers. — Pikrat, $C_6H_5ON \cdot C_6H_5O_7N_9$. Häufig halbkugelförmig gruppierte Prismen; F. 119°. — Pikrolonat, $C_6H_5ON \cdot C_{10}H_8O_6N_4$. Strahlenförmig angeordnete Nadelchen; F. 111°; ist, da relativ wl., zur Identifizierung der Base gut geeignet. — Mit Phenylsenföl entsteht der *N*-Methyl-*N*- β -äthoxyäthyl-*N'*-phenylthioharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_4 \cdot OC_2H_5$. Hellbräunliche Kristalle aus A.; F. unscharf 78—80°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3129—36. 30/9. [2/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

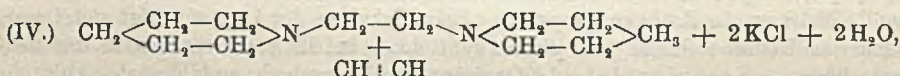
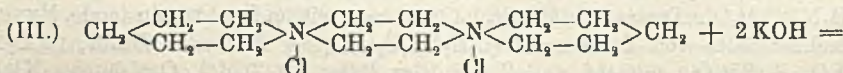
L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth, Über Piperazinderivate aus Chloräthylmethylamin und Chloräthylpiperidin. Bei der Behandlung von Methyl- β -chloräthylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, mit NaOH erhielten MARCKWALD u. FROBENIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3551; C. 1901. II. 1257) eine „polymere Base“ der Zus. $C_6H_{14}N_2$, die sie für nicht identisch mit dem *N*-*N'*-Dimethylpiperazin (I.) erklärten;

gleichzeitig beschrieben sie ein Umlagerungsprodukt des *N*- β -Chloräthylpiperidins, $C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, das sie als *Äthylendipiperidiniumchlorid* (II.) ansprachen. — Die schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3507; C. 1904. II. 1322) von KNORR

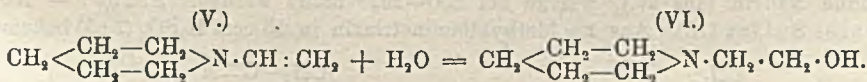


geäußerte Vermutung, daß erstere Base doch Dimethylpiperazin, letztere aber das quartäre Salz III. sei, konnte jetzt experimentell als richtig erkannt werden. — Die nach MARCKWALD und FROBENIUS aus Methyl- β -chloräthylamin (vgl. auch das voranstehende Ref.) und die durch Methylieren von Piperazin mit Formaldehyd (ESCHWEILER, DRP. 80520) oder K-Methylsulfat (LADENBURG) gewonnenen Dimethylpiperazine zeigten übereinstimmend folgende Eigenschaften: Kp_{760} . 131–132° (F. i. D.); das in W. fast unl. Pikrat zers. sich bei ca. 280°; die wl. Blättchen des Aurats zerfallen bei ca. 220°; das aus W. in Nadeln kristallisierende Pt-Salz zers. sich bei ca. 270°.

Salzsaures *N*- β -Chloräthylpiperidin, $C_7H_{14}NCl \cdot HCl$, das durch Erhitzen von β -Oxyäthylpiperidin mit konz. HCl auf 170° dargestellt war, schm., aus Aceton umkristallisiert, bei 208°. — Die durch NaOH in Freiheit gesetzte Base gab beim Kochen mit A. ca. 50% *Bisäthylendipiperidiniumchlorid* (III.), neben β -Piperidinoäthyläther (vgl. das folgende Ref.). — Charakteristischer als das Chlorid ist das analoge Pikrat, $C_{26}H_{44}O_{14}N_8$; rhombisch dichroitische Blättchen aus W.; verkohlt gegen 300°. — Die quartäre Natur der Salze wurde durch Kochen mit konz. KOH sichergestellt; hierbei erfolgte Spaltung einerseits in *Acetylen* und Äthylendipiperidin (IV.):



und andererseits in 2HCl und 2 Mol. *Piperidinoäthylen* (V.), das durch Wasseraufnahme alsbald in *N*- β -Oxyäthylpiperidin (VI.) überging:



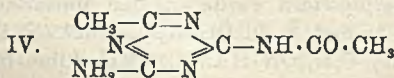
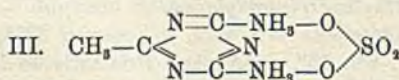
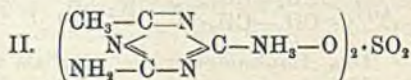
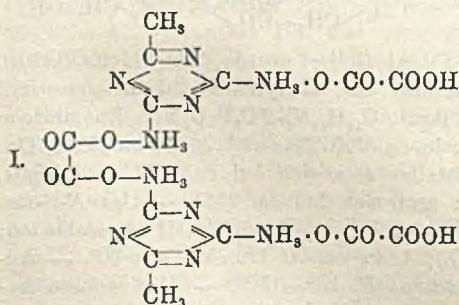
Das *Äthylendipiperidin*, das als wl. Pikrat isoliert wurde, hat bereits BRÜHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 4. 738) aus Piperidin und Äthylbromid erhalten und „Äthylendipiperidylidiamin“ benannt. — Pikrat, $C_{13}H_{24}N_2 \cdot 2C_2H_5O_7N_3$. Rhombische Nadeln aus W.; zers. sich gegen 225°; l. in ca. 250 Tln. sd., bezw. ca. 2500 Tln. W. von 15°. — Aurat. Prismatische Kristalle; zers. sich bei ca. 207°. — Pt-Salz, $C_{13}H_{24}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Monokline Blättchen; zers. sich bei ca. 255°. — Das *N*- β -Oxyäthylpiperidin wurde aus den Mutterlaugen des Pikrats durch NaOH abgeschieden: In A. und Ä. ll. Öl; Kp_{745} . 263° (F. i. D.); l. in ca. 20 Tln. W. von 20°. — Au-Salz, $C_7H_{16}ON \cdot HAuCl_4$. Monokline Blättchen; F. 129–130°. — Die weitere Angabe von MARCKWALD u. FROBENIUS, daß ihr „Äthylendipiperidiniumchlorid“ beim Erhitzen mit HCl auf 100° β -Chloräthylpiperidin zurückbilde, ist ebenfalls irrtümlich: das Salz bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3136–41. 30/9. [14/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

I. Knorr, H. Hörlein und P. Roth, *Über den β -Piperidinoäthyläther*. Beim

Kochen von *N*-β-Chloräthylpiperidin mit A. (vgl. das voranstehende Ref.) bilden sich, neben dem Bisäthylendipiperidiniumchlorid, etwa 17% salzsaurer β-Piperidinoäthyläther. Die bereits von MARCKWALD und FROBENIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3558; C. 1901. II. 1257) beobachtete, aber nicht näher untersuchte Substanz ist in weit reichlicherer Menge (75% der Theorie) durch Erhitzen von Chloräthylpiperidinchlorhydrat mit NaOC₂H₅-Lsg. im Rohr erhältlich. Die freie Base ist ein bei 196° (F. i. D.) sd. Öl. Das Chlorhydrat blieb sirupös; das ölig ausfallende Aurat, C₉H₁₉ON·HAuCl₄, erstarrte zu einem bei ca. 85° schm. Kristallkuchen. — Pt-Salz, (C₉H₁₉ON·HCl)₂PtCl₄. Fläche, verästelte, monokline Säulen aus verd. A.; F. 116—117°; sl. in W. — Pikrolonat, C₉H₁₉ON·C₁₀H₈O₅N₄. Fächerförmig gruppierte Blättchen aus A.; F. 169°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3141—42. 30/9. [14/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Adriano Ostrogovich, *Beitrag zur Kenntnis des Methyl-diaminotriazins*. Vf. bearbeitet weiter das von NENCKI 1874 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 775) begonnene Studium über „Methyl-diaminotriazin“. Er betrachtet diese Destillationsprodd. der verschiedenen Guanidinsalze als s. Triazine und benennt sie mit dem Namen, der ihren Ursprung anzeigt, im Gegensatz zu NENCKI, der sie *Guanamine* nannte. Bei Dest. des Guanidinacetats entstehen mehrere Prodd., von denen Vf. nur zwei, mittels Oxalsäure, abgeschieden hat: Aummelin und Ammelid.

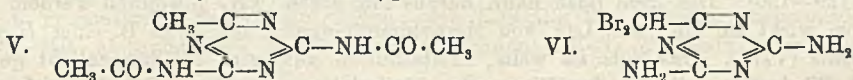
Experimenteller Teil. *Zweibasisches Oxalat des Methyl-diaminotriazins*. Beim Verdampfen einer Lsg. von 4 Mol. Base in 1 Mol. Oxalsäure bekommt man beim Erkalten eine gelatinöse M., welche, getrocknet, eine harte, weiße, unkristallisierte Substanz bildet. Wird sie im Trockenschranke erhitzt, so verliert sie W. Die Zahl der H₂O-Moleküle ist wechselnd. Dieser Verb. entspricht die Formel (C₄H₇N₃)₂C₂H₂O₄. Dieses Salz ähnelt, im trockenen wie im feuchten Zustande, NENCKIS basischem Salze von der Formel (C₄H₇N₃)₂C₂H₂O₄. — *Neutrales Oxalat*, (C₄H₇N₃)₂C₂H₂O₄ + 2H₂O, entsteht aus 2 Mol. der Base mit 1 Mol. Oxalsäure. Kleine, weiße Prismen, in Rosetten gruppiert. Beim Erkalten der Lsg. scheidet sich immer auch das basische Oxalat ab; dieses geht dann bei längerem Stehen in das neutrale über. — *Sesquioxalat*. Ist Oxalsäure im Überschufs, so bilden sich kubische Kristalle von der Formel 2(C₄H₇N₃)·3C₂H₂O₄ (I.). — Das Pikrat, C₄H₇N₃·C₆H₃N₃O₇, entsteht beim Behandeln einer verd. Lsg. der Base mit Pikrinsäure. Gelbe, lange, dünne Nadeln (aus W.), welche bei 250—257° braun werden. F. 275°. — *Neutrales Sulfat* (II.). Aus 1 g Methyl-diaminotriazin in 15 ccm H₂SO₄ (1:5) bekommt



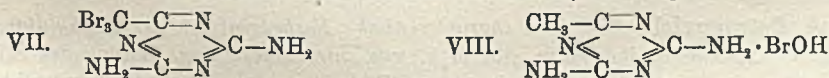
man das wasserfreie Sulfat als weißes, kristallinisches Pulver; mkr. kleine Täfelchen, schwärzen sich bei 270—285°. Das Sulfat des Methyl-diaminotriazins kann mit mehreren Molekülen H₂O kristallisieren. Das 1½ Mol. H₂O enthaltende Salz bekommt man, wenn man das wasserfreie Sulfat langsam aus einer nicht zu verd. Lsg. auskristallisieren läßt. Das Salz mit 3 Mol. H₂O entsteht beim raschen Er-

kalten einer h. Lsg. des neutralen Sulfats. Es bildet sehr dünne, weiße Nadeln. Beim Stehen in der Mutterlauge verwandelt es sich in das Sulfat mit $1\frac{1}{2}$ H₂O. — Saures Sulfat (III.), entsteht aus $\frac{1}{2}$ g der Base in 15 ccm H₂SO₄ (1:1) unter langsamem Hinzufügen (unter Umrühren) von 95%ig. A. Beim Stehen kristallisiert es in silberglänzenden Tafeln, F. 238°, zu einer gelben Fl. Beim Umkristallisieren verwandelt es sich in das $1\frac{1}{2}$ Mol. H₂O enthaltende Sulfat.

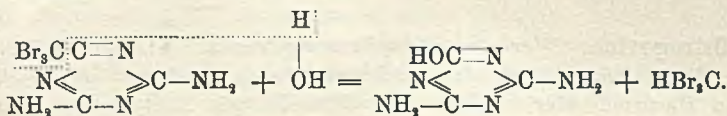
Essigsäureanhydrid liefert 2 Verb.: das *Acetylmethyl-diaminotriazin* (IV.), erhalten durch Erhitzen am Rückflusskühler von 3 g wasserfreier Base in 25 ccm Essigsäureanhydrid. Anfangs löst sich ein Teil der Base auf, bald nachher entsteht ein weißer, pulveriger Nd.; schm. bei 284° zu einer dunkelbraunen Fl.; unl. in H₂O, A. etc.; l. in Eg. — *Diacetylmethyl-diaminotriazin* (V.) kann aus 3 g Base in 50 ccm Essigsäureanhydrid erhalten werden. Man erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stde. nach dem Niederschlagen des Monoacetats. Weiße, kleine, nadelförmige Kristalle; l. in Eg. und h. Essigäther, schm. bei 212—213°, zu einer gelben Fl. Aus Essigsäure u. Essigäther umkristallisiert, verliert es einen Acetylrest. — Brom wirkt verschiedenartig auf Methyl-diaminotriazin ein. Beim Erhitzen mit Br bekommt man Dibrom- u. Tribrom-verb. Bromwasser gibt bei 50° ein Hypobromit. — *Dibrommethyl-diaminotriazin* (VI.).



Das *Bromhydrat* dieser Verb. bekommt man, indem man 2 g Methyl-diaminotriazin in 40 ccm Eg. löst, unter Rückfluß erhitzt und nach und nach eine essigsäure Lsg. von Brom hinzufügt so lange, bis die Farbe des Br bleibt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weißes Pulver ab; l. in Eg., HBr. In lauwarmem W. erleidet es eine hydrolytische Dissociation, indem die Base ausfällt. Aus sd. H₂O fällt es in Prismen aus; in HCl oder HNO₃ löst es sich ohne Dissociation auf, aus Eg. kann es umkristallisiert werden. Aus diesem Bromhydrat kann das freie *Dibrommethyl-diaminotriazin* durch Auflösen in HCl u. Neutralisation mit NH₃ dargestellt werden. Die freie Base bildet feine Nadeln; färbt sich bei 215° braun; F. 223°. — Pikrat des Dibrommethyl-diaminotriazins. Man löst die Base in Methylalkohol und fügt eine wss. Lsg. von Pikrinsäure hinzu. Beim Erkalten erhält man lange, prismatische Nadeln von gelber Farbe. F. 207—206°. — *Tribrommethyl-diaminotriazin* (VII.). Man bekommt auch hier erst das Bromhydrat: 3 g wasserfreie Base



in 100 ccm Eisessig werden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann fügt man nach und nach eine Lsg. von 8 ccm Br in 20 ccm Essigsäure zu, bis die Farbe bleibt, dann auf einmal den Rest und kocht, bis die Fl. eine violette Farbe annimmt, und erwärmt noch 7—8 Stdn. auf 70°. Auf dem Boden des Kolbens sammeln sich kleine, schwach gelbe Prismen, die man nach 3 Tagen abfiltriert. In H₂O erleidet das *Bromhydrat* hydrolytische Spaltung, ohne sich aufzulösen. In h. H₂O zersetzt es sich unter Bromoformgeruch. Bei Ggw. von HCl, HBr, HNO₃ löst es sich ohne Zers. auf. Das freie *Tribrommethyl-diaminotriazin* kann durch Einw. von NH₃ auf eine Lsg. des Bromhydrats in Methylalkohol erhalten werden; in was. Lsg. wird die abgeschiedene Tribrombase sogleich von H₂O in Ammelin und Bromoform gespalten:



Das Tribrommethyldiaminotriazin bildet kleine, glänzende Nadeln, welche in h. W. l. sind ohne Zers. Sie färben sich bei 190° braun und schm. bei 210°. Bei Ggw. von HCl oder HBr oder KOH zers. es sich in Ammelin und Bromoform. — Das *Pikrat* erhält man, indem man die Base in Methylalkohol auflöst und etwas Pikrinsäurelsg. hinzufügt. Kleine, gelbe Nadeln; F. 194—195°. Durch H₂O wird es leicht dissociiert.

Einw. von Brom auf das Bromhydrat des Methyldiaminotriazins in wss. Lsg. Die Dibromverb. entsteht auch bei Einw. von Br auf eine 60—70° w. Lsg. von Methyldiaminotriazin in HBr als weiße Nadeln. Die Tribromverb. entsteht auch durch Einw. von Brom auf eine konz. Lsg. der Base in konz. HBr.

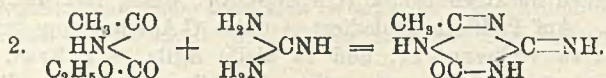
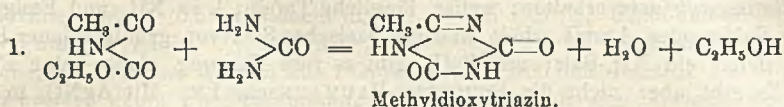
Einw. von Br auf das Sulfat in wss. Lsg. Das *saure, schwefelsaure Dibrommethyldiaminotriazin*, C₄H₅N₃Br₂SO₄H₂, entsteht durch Einw. von Brom (2 Mol.) auf eine h. Lsg. von Base in H₂SO₄ (1:5). Kleine, glänzende Kriställchen; F. 129 bis 130°. Es enthält kein Kristallwasser. Mit NH₃ dissociiert es. — Das *saure, schwefelsaure Tribrommethyldiaminotriazin*, C₄H₄N₃Br₃·H₂SO₄ + H₂O, entsteht beim Hinzufügen von 3 Mol. Br. Es bildet lange, glänzende Nadeln; F. 129—130°. Die freie Base kann daraus mit alkoh. NH₃ gewonnen werden. — Brom wirkt auf eine wss. Lsg. von Methyldiaminotriazin ein unter B. eines *Hypobromits* (VIII.). Das Salz ist weiß, kristallinisch und wird im Sonnenlicht gelb. Mit Pikrinsäure gibt es das Pikrat des Methyldiaminotriazins. Das Br muß als Ion vorhanden sein, und zwar als HOBr, wie verschiedene Verss. gezeigt haben (mit AgNO₃, J etc.). Dieses Hypobromit entsteht auch beim Behandeln einer wss. Lsg. von Methyldiaminotriazin mit einer wss. Lsg. von HOBr. Daneben bildet sich stets auch das entsprechende Bromid. Das Hypobromit ist sehr beständig. Trocken löst es sich nicht in h. H₂O. CO₂ verdrängt nicht die HOBr. Pikrinsäure macht HOBr frei, indem sie sich damit zu Brompikrin verbindet (Geruch).

Wenn bei der B. des Hypobromits Brom im Überschuss vorhanden ist, so entsteht eine rötliche Verb.: ein Additionsprod. von Br an das Hypobromit. Dieses zerfällt sehr leicht in Br und Hypobromit. Unter W. bleibt es einige Monate beständig, allmählich zers. es sich unter B. von Bromoform. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 49—85. Jan.-April. Bukarest. Institutul Chemic Universitar.) BLOCH.

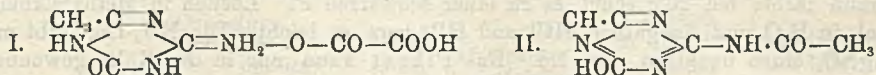
A. Ostrogovich, *Über eine charakteristische Farbenreaktion des Methyldiaminotriazins*. *Methyldiaminotriazin* gibt in k. wss. oder alkoh. Lsg. ähnlich der Stärke mit einer Lsg. von J in KJ eine blaue Färbung; nach kurzer Zeit entsteht ein blauer, gelatinöser, flockiger Nd., der sich beim Erwärmen auf 35—40° mit je nach der Substanzmenge mehr oder minder tief gelber Farbe löst; beim Abkühlen färbt sich die Fl. wieder blau und scheidet nach kurzer Zeit den blauen Nd. ab. Aus einer heifs gesättigten Lsg. der Base fällt beim Versetzen mit Jodlsg. und Abkühlen die farbige Substanz in kleinen, flachen, blauen Nadeln; sie ist ein Additionsprod. von J an Methyldiaminotriazin von je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Zus.; durchschnittlich enthielt sie auf 10 Mol. Base 1 Mol. J; in sehr verd. Lsgg. der Base entsteht sie nicht, da sie mit W. dissociiert. Mit Salzen oder Derivaten der Base tritt die Rk. nicht ein, ebensowenig mit Methyliminooxy-, Methyldioxy-, Triamino-, Diaminooxy- u. Dioxyaminotriazin. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 317—19. Mai-August. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

A. Ostrogovich, *Über das Methyliminooxytriazin*. Vf. hat 1895 eine neue Synthese dieses Körpers gefunden, und zwar durch Erwärmen im geschlossenen Rohr von Harnstoff oder kohlen-saurem Guanidin mit Acetylurethan. Im ersten

Falle erhielt Vf. Methylendioxytriazin (Gaz. chim. ital. 25. II. 224), im zweiten Falle Methyliminooxytriazin:

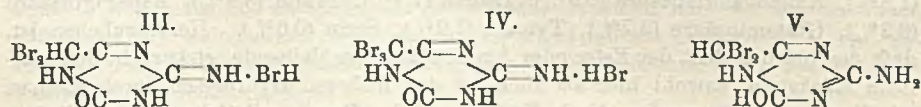


Nach dieser Rk. will Vf. durch Anwendung von Benzoylurethan Phenyl-oxytriazin etc. bekommen. — *Methyliminooxytriazin* bildet im reinen Zustande weiße, glänzende Prismen. Unl. in k. W., ll. in HCl und fixen Alkalien, nicht l. in NH₃. — Oxalsäure wirkt auf Methyliminooxytriazin besser in einer konz. alkoh. Lsg., da das Oxalat sehr l. ist. Der entstehende Nd. scheint ein Gemisch von Oxalaten zu sein. Ein saures Oxalat (I.) kann erhalten werden, indem man in 10 ccm h. H₂O 1/2 g Base und 3 g Oxalsäurekristalle löst. Beim Erkalten scheiden sich kleine prismatische Nadeln ab, denen auch Kristalle von Oxalsäure beigemischt sind. Mit Methylalkohol kann man sie trennen. Beim Umkristallisieren aus



H₂O spaltet es sich hydrolytisch. — Das Pikrat entsteht beim Behandeln des Chlorhydrats mit Pikrinsäure, oder indem man die Base direkt in Pikrinsäure auflöst. Gelbe, kleine Nadeln; aus H₂O erscheinen die Kristalle, welche 1 Mol. H₂O enthalten, von goldgelber Farbe. Bei 110° verlieren sie das H₂O und werden heller. — Dem Methyliminooxytriazin kommt eine Ketoniminformel zu. Dafür sprechen alle seine Eigenschaften. Mit FeCl₃ gibt es keine Färbung, kein NH₄-Salz etc., wie die Körper, die ein OH enthalten. Es ist eine Pseudosäure, und die B. von K-, Ag- etc. Salzen wird durch eine intramolekulare Umlagerung erklärt. — Das Acetylderivat kann nur dann rein erhalten werden, wenn ein großer Überschuss an Essigsäureanhydrid vorhanden ist. Es bildet kleine, gelbe Lamellen. Auf Pt-Blech schm. es zuerst mit gelber Farbe, dann aber wird eine rötliche M. niedergeschlagen. Bei 220° färbt es sich rötlich und dann ziegelrot ohne Zers. Es löst sich in Eg., H₂O, KOH, NH₃. Es hat die Formel II., weil es ein Ammoniumsalz bildet, welches aber bald dissociiert.

Brom wirkt auf Methyliminooxytriazin wie auf Methyl-diaminotriazin. Das Bromhydrat des *Dibrommethyliminooxytriazins* (III.) wird aus der Lsg. der Base in Eg. und einer essigsäuren Lsg. von Br erhalten. Es stellt kleine, gelbe Prismen dar, die l. in Essigsäure und in Mineralsäuren sind. In H₂O dissociiert es. — Das Bromhydrat des *Tribrommethyliminooxytriazins* (IV.) entsteht wie das Bromhydrat



des Tribrommethyl-diaminotriazins, nur dafs es mit 1 Mol. Essigsäure kristallisiert. Durch HBr in Methylalkohol kann man es davon befreien. Kleine Nadeln; geruchlos. Mit Alkalien und NH₃ zers. es sich sogleich in Bromoform und Ammelid; mit H₂O bei 35–40° ebenfalls. In Methylalkohol und in sd. Eg. ist es ohne Zers. l. In wss. Lsg. wirkt Brom ebenfalls unter B. zweier Derivate, eines Dibromids

und Tribromids. — Durch Auflösen von Bromhydratdibrommethyliminooxytriazin in NH_3 und nachheriges Ansäuern mit Essigsäure kann man das freie *Dibrommethyliminooxytriazin* erhalten; weisse, längliche Tafeln; l. in NH_3 und Essigsäure. Mit Cu-Sulfat oder -Acetat erhält man ein basisches Salz von grünlichblauer Farbe. — Es liefert ein NH_4 -Salz; mit FeCl_3 gibt es rote Färbung, daher seine Formel (V.). Es gibt aber nicht die SCHOTTEN-BAUMANNsche Rk. Mit AgNO_3 in NH_5 -Lsg. gibt es einen flockigen Nd., $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{Br}_2 \cdot \text{OAg}$; weiss, fast unl. in H_2O , ll. in NH_3 u. HNO_3 . Auf Pt-Blech explodiert es unter C-Abscheidung; wird der C-Rest weiter erhitzt, so verbrennt er, und es bleibt AgBr. — Pikrat. Dünne, konzentrisch gruppierte Nadeln, mit gelben Lamellen gemischt. Rein kann das Pikrat erhalten werden, indem man die Base in Methylalkohol auflöst u. dann auf einmal einen Überschuss von Pikrinsäure darauf gießt. Mit CuO explodiert es. In Röhrcchen bei 173 – 174° schmilzt es zu einer braunen Fl. Löslich in Methylalkohol, unl. in Ä.

Das freie *Tribrommethyliminooxytriazin* wird schwierig rein erhalten, da es sich leicht in Bromoform und Ammelid zers. Man kann es aber auf folgende Weise bekommen: Man löst das Bromhydrat in absolutem Methylalkohol und mengt, unter schnellem Umrühren, einen Überschuss von essigsaurem Kalium bei, filtriert schnell und trocknet über H_2SO_4 . Es bildet ein weisses Kristallpulver, das bei 180° sich braun färbt; bei 205° schm. es zu einer schwarzen Fl. Löslich in Methylalkohol, unl. in H_2O und Essigäther, HCl und HBr zers. es leicht. Die NH_5 -Lsg. gibt mit AgNO_3 einen flockigen, wss. Nd. Das Pikrat kann nur in der Kälte gewonnen werden, und zwar geht man vom Bromhydrat aus, das in wenig Methylalkohol gelöst wird, und fügt auf einmal Pikrinsäure hinzu. Weisse, lange, dünne Nadeln; F. 177 – 178° ; sll. in Methylalkohol. Mit h. W. zers. es sich unter Bromoformntw. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 288–314. Mai-Aug. Bukarest. Institutul Chemical Universitatei.)

BLOCH.

Emil Abderhalden und Fritz Pregl, *Die Monoaminosäuren des kristallisierten Eieralbumins*. Dreimal umkristallisiertes, nach der durch F. G. HOPKINS und S. N. PINKUS modifizierte Methode von HOFMEISTER dargestelltes Eieralbumin ergab bei der Hydrolyse mit konz. HCl: Alanin (2,1%), Leucin (6,1%), Prolin (2,25%), Asparaginsäure (1,5%), Glutaminsäure (8,0%), Phenylalanin (4,4%), Tyrosin (1,1%), Cystin (0,2%). Glykokoll war nicht vorhanden. Die Anwesenheit von Aminovaleriansäure liess sich nicht exakt genug feststellen. Vf. benutzen die Gelegenheit, davor zu warnen, aus einer gut stimmenden Analyse einer einzigen Kristallisation Schlüsse zu ziehen, weil gar zu leicht Mischkristalle vorliegen können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 24–30. 12/10. [2/8.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden u. H. Gideon Wells, *Die Monoaminosäuren des Keratins aus Pferdehaaren*. Keratin aus Pferdehaaren enthält Glykokoll (4,7%), Alanin (1,5%), Aminovaleriansäure (0,9%), Leucin (7,1%), Prolin (3,4%), Asparaginsäure (0,3%), Glutaminsäure (3,7%), Tyrosin (3,2%), Serin (0,6%). Hervorzuheben ist, dass der bei der Dest. der Ester oder Aminosäuren verbleibende, stets recht beträchtliche Rückstand sowohl hier als auch bei den früheren Hydrolysen durch Kochen mit Baryt verseift wurde. Nach Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure liess sich Leucin (durch Kristallisation) und Glutaminsäure (als Chlorhydrat) isolieren. Zum Schluss hinterbleibt stets ein Sirup, aus dem es bis jetzt nicht gelungen ist, Verbb. zu isolieren, welche als einheitlich und sichergestellt angesprochen werden dürfen. Analysen allein beweisen nichts. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 31–39. 12/10. [5/8.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden und E. R. Le Count, *Die Monoaminosäuren des Keratins aus Gänsefedern*. Keratin aus Gänsefedern enthält: Glykokoll (2,6%), Alanin (1,8%), Aminovaleriansäure (0,5%), Leucin (8,0%), Prolin (3,5%), Glutaminsäure (2,3%), Asparaginsäure (1,1%), Tyrosin (3,6%), Serin (0,4%). Es zeigt somit eine recht ähnliche Zus. wie das Keratin aus Pferdehaaren. Mit dem Keratin aus Horn dagegen besteht wenig Übereinstimmung, ebensowenig mit den übrigen Vertretern der sehr heterogenen und kaum haltbaren Gruppe der sog. „Albuminoide“. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 40—46. 12/10. [5/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERH.

Physiologische Chemie.

G. André, *Über die gleichzeitigen Veränderungen der organischen Säuren bei einigen Fettpflanzen* (vergl. C. 1904. I. 1091). Als Untersuchungsmaterial dienten Mesembrianthemum crystallinum (I.) und Sedum azureum (II.). Beide Pflanzen enthalten nur Oxalsäure und Äpfelsäure; Weinsäure fehlt, die Ggw. von Citronensäure ist zweifelhaft. Die nachstehenden Resultate beziehen sich mit einer Ausnahme (W.) auf 100 Tle. Trockengewicht.

		Oxalsäure		Äpfel- säure	Gesamt- Oxalsäure + Äpfelsäure	Wasser in 100 Tln. frischer Pflanzen	Gewicht von 100 Pflanzen
		der l. Oxalate	der unl. Oxalate				
I.	26/5.	10,53	11,92	3,67	15,59	96,34	44,98
	13/6.	6,16	9,68	4,40	14,08	96,54	374,82
	1/7.	5,29	5,50	10,81	16,31	94,58	2187,67
	22/7.	4,86	4,79	—	—	89,79	4873,23
	17/8.	1,90	2,56	13,83	16,39	90,38	9042,80
II.	25/5.	0,15	1,67	7,62	9,29	96,99	3,40
	17/6.	0,23	0,25	8,73	8,98	96,89	8,40
	21/6.	0,45	1,62	8,42	10,04	94,34	142,74
	8/7.	Spur	0,74	10,13	10,87	93,89	302,72
	29/7.	Spur	0,35	7,72	8,07	93,06	379,96

Mesembrianthemum wurde am 1. Juli umgesetzt u. blühte am 22. Juli. Sedum begann am 21. Juni zu blühen. — Die obigen Resultate werden vom Vf. eingehend besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1708—11. [22/6.*]) DÜSTERBEHN.

W. F. Sutherst, *Die Säure von Früchten*. Früchte, wie Pflaumen, Johannis- oder Stachelbeeren, schmecken nach dem Kochen mit W. saurer als rohe. Stachelbeeren zeigten jedoch nach halbstündigem Kochen mit W. eine Abnahme der Acidität, wohl infolge der Flüchtigkeit einiger SS. Zugleich wurde der ganze vorhandene Rohrzucker durch die anwesenden SS. invertiert. Da die Schalen der Früchte weit mehr SS. enthalten als das Fleisch, so nimmt man die SS. der rohen Früchte nicht wahr, wenn man die Schale nicht mitisst. Beim Kochen mit W. aber werden die SS. im Fleische gleichmäÙig verteilt. (Chem. News 92. 163. 6/10. Tamworth. Agricult. College.) HAHN.

Karl Jouck, *Über die blausäureabspaltenden Glucoside in den Kirschlorbeerblättern und in der Rinde des Faulbaumes (Prunus Padus)*. Die Verss. des Vf. zur Darst. der Glucoside verliefen insofern ergebnislos, als es nicht gelang, die Körper in reiner Form zu isolieren. Die Hauptschwierigkeit lag vor allem in dem amorphen Charakter der gewonnenen Körper, der eine Reindarst. ungeheuer erschwert, dann

in dem Umstande, daß bei etwas erhöhter oder vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zers. der Körper eintritt. Das auf mühsame Weise aus der Rinde von *Prunus Padus* in einer Ausbeute von 0,5% gewonnene Glucosid bildet eine hellgelbe, amorphe, sehr hygroskopische M., ll. in W. u. A., unl. in Ä., PAe. und Essigester, bräunt sich zwischen 60 und 70° und entw. bei 130° den Geruch nach Benzaldehyd. Die Analysenwerte stimmten auf die Formeln $C_{45}H_{65}O_{21}N_2$ oder $C_{46}H_{65}O_{24}N_2$. Die quantitative Spaltung durch Emulsin ergab einen Gehalt von 6,05% HCN und 38,85% Glucose; Benzaldehyd konnte wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden. Das Ba-Salz der der Amygdalinsäure analogen Säure, $C_{28}H_{46}O_{10}Ba$ oder $C_{28}H_{46}O_{20}Ba$, liefs sich sehr leicht darstellen, während die freie S. sich bei erhöhter Temperatur zers. — Das aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* in einer Ausbeute von 0,80% isolierte Glucosid bestand aus einer gelblichen, amorphen, an der Luft zerfließenden und sich bräunenden M. von der Zus. $C_{42}H_{60}O_{21}N$ oder $C_{48}H_{62}O_{21}N$, sl. in W. und A., unl. in Ä., PAe. und Essigester. Die quantitative Spaltung mittels Emulsin ergab 2,75% HCN und 27,2% Glucose; Benzaldehyd konnte wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden. Die mit der Amygdalinsäure korrespondierende S. stellte eine hellgelbe, hygroskopische, bei erhöhter Temperatur sich zers. M. dar, deren Ba-Salz, $C_{35}H_{52}O_{23}Ba$ oder $C_{35}H_{63}O_{24}Ba$, leicht in kristallinischer Form erhalten werden konnte. (Arch. der Pharm. **243**. 421—26. 19/8. Strafsburg. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Mai und C. Rath, *Über Bestandteile der Früchte von Copaifera Mopane*. Durch Erschöpfen der enthülsten, zerkleinerten, 0,4—0,5 g schweren Samen dieser in Südafrika verbreiteten Cäsalpiniacee mit Chlf. gewannen Vff. in einer Ausbeute von ca. 20% einen dickflüssigen, dunkel grünlichbraunen Balsam, der einen wenig charakteristischen, von dem des Kopaivabalsams völlig abweichenden Geruch besafs; SZ. 57,4, VZ. 212. Bei längerem Stehen in der Kälte schieden sich farblose Kristalle aus, unl. in W., Sodalsg. u. k. Kalilauge, ll. in den organischen Lösungsmitteln, die, aus Aceton umkristallisiert, den F. 96° zeigten u. bei der Verbrennung 74,65% C und 11,51% H lieferten. Bei der Wasserdampfdest. lieferte der Balsam eine sehr geringe Menge eines dickflüssigen hellgelben äth. Öles. Ausschütteln des Balsams mit 5%ig. Sodalsg. ergab in der Hauptsache amorphe, gelbe Harzsäuren, darauffolgendes Erhitzen mit 5%ig. Kalilauge ein Gemisch von Fettsäuren, farblose Schüppchen aus A., F. 77°. — Den von den Samen befreiten Hülsen liefs sich durch Chlf. ebenfalls, wenn auch in viel geringerer Menge, ein Balsam entziehen, der dem aus den Samen gewonnenen sehr ähnlich war, ohne aber dessen Geruch zu besitzen. (Arch. der Pharm. **243**. 426—30. 19/8. München. Pharm. Inst. u. Lab f. angew. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

A. Tschirch u. U. Cristofoletti, *Über die Rhaponticwurzel*. (Vgl. S. 82). Untersucht wurde eine aus Österreich bezogene und eine im botanischen Garten zu Bern kultivierte Droge. Die zerkleinerte Wurzel wurde nacheinander mit 70 und 95%ig. A. perkoliert, das mit 70%ig. A. gewonnene Perkolat zu einem dünnen Extrakt eingedampft und dieses mit Ä. ausgeschüttelt. Das mit 95%ig. A. hergestellte Perkolat wurde durch Dest. vom A. befreit und die sich aus der zurückbleibenden Fl. absetzende gelbe Kristallm. auf Oxymethylantrachinone verarbeitet. Nachdem die Auszüge von den freien Oxymethylantrachinonen befreit waren, wurde der Ä. entfernt und zunächst mit verd. H_2SO_4 , dann mit 3%ig. alkoh. Kalilauge hydrolysiert und von neuem mit Ä. ausgeschüttelt.

Rheum Rhaponticum aus Österreich: Das mit 70%ig. A. erhaltene, zu einem dünnen Extrakt eingedampfte Perkolat schied beim Durchschütteln mit Ä. einen kristallinischen Nd. von *Rhaponticin*, $C_{21}H_{24}O_2$, ab. Farblose, geruch- und

geschmacklose Prismen aus verd. A. und h. W., F. 231°, bräunt sich bei 210°, unl. in Ä., Bzl., Chlf. und PAe. selbst in der Wärme, in Aceton, Eg., A. und Holzgeist in der Kälte, wl. in k. W., ll. in h. W., verd. A., verd. Holzgeist und Mischungen von Aceton und W. Alkalilaugen, Sodalsg. und NH_3 nehmen das Rhaponticin farblos auf, jedoch färben sich die Lsgg. beim Erwärmen. Konz. H_2SO_4 färbt die Rhaponticinkristalle rot und löst sie mit orange-gelber Farbe, konz. HNO_3 färbt sie braun, konz. HCl löst sie in der Wärme und liefert beim Erkalten eine rosenrote Lsg. Die Acetonlsg. wird durch FeCl_3 blaugrün, die verd.-alkoh. Lsg. durch Chlorkalklsg. gelbbraunlich gefärbt. Wird Rhaponticin auf einem Uhrglase mit verd. HNO_3 erwärmt, so entw. sich ein Geruch nach Bittermandelöl. Das Rhaponticin reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte nicht, in der Wärme schwach. Es ist identisch mit dem Rhaponticin von HORNE-MANN, dem *Rhapontin* HESSES und dem *Ponticin* GILSONs. — *Diacetylderivat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_3$, farblose Nadelchen, F. 138°, l. in h. A. und h. Holzgeist, ll. in Pyridin, Chlf., Ä., Bzl. und Eg., unl. in PAe., Ätzalkalien, NH_3 und Carbonaten. Die verd.-alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 nicht gefärbt, durch Chlorkalklsg. hellgelb gefällt. — Bei vorsichtig geleiteter Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 spaltet sich das Rhaponticin in Glucose und *Rhapontigenin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$, farblose Nadeln aus verd. Holzgeist, F. 180—181°, ll. in Aceton, A., Ä., Holzgeist, Eg. und Pyridin, kl. in k. W., wl. in h. W., unl. in Bzl. und PAe. Die alkoh. Lsg. wird durch alkoh. Bleiacetatlsg. weiß gefällt, durch Chromsäurelsg. braunschwarz gefärbt, die methylalkoh. Lsg. durch Chlorkalklsg. orange-gelb, durch FeCl_3 grün gefärbt, die wss. Lsg. durch MILLONs Reagens orange-gelb gefällt. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich das Rhapontigenin farblos, die Lsgg. bräunen sich indessen an der Luft. Die Sodalsg. wird durch Natriumsulfit allmählich grün gefärbt. Konz. H_2SO_4 löst das Rhapontigenin mit orangeroter Farbe; Wasserzusatz ruft zunächst eine Trübung und rosa Färbung, weiterhin einen weißen Nd. hervor. Konz. HNO_3 färbt das Rhapontigenin braun, konz. HCl blafsrosa. Das Rhapontigenin enthält eine Methoxygruppe, bildet ein Dibenzolat u. ein Diacetat, besitzt also die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{17}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$. — *Dibenzoylrhapontigenin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}(\text{OCH}_3)(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, farblose Nadeln aus Aceton + W., F. 145—146°, ll. in Aceton, Pyridin, Chlf., Bzl., A. unl. in A., Holzgeist, Eg., PAe., Alkalien und Alkalicarbonaten. Die Acetonlsg. gibt mit Chlorkalklsg. einen weißen Nd. Durch konz. HCl und HNO_3 wird die Verb. nicht, durch konz. H_2SO_4 schwach gelb, auf Zusatz von rauchender HNO_3 schwarzbraun gefärbt. — *Diacetylrhapontigenin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3(\text{COCH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{COOH}$, dargestellt nach dem Verf. von LIEBERMANN und HÖRMANN, große Prismen aus Eg., F. 108—110°, farblose Nadelchen aus A., F. 110—112°. — Eine Gleichung für die Rhaponticinspaltung läßt sich vorläufig nicht aufstellen. Mit den Oxymethylantrachinonen und den Anthraglucosiden hat das Rhaponticin nichts zu tun; es liefert z. B. mit HNO_3 keine Chrysaminsäure.

Die mit Ä. ausgeschüttelten freien Oxymethylantrachinone ließen sich durch 10%ige Sodalsg. in *Chrysohansäure*, F. 181—182° (noch 1,48% Methoxyl enthaltend) und *Tetrahydromethoxydioxymethylantrachinon* (*Tetrahydromethoxychrysophanol*?), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ zerlegen. Emodin und Rhein fehlten. Das Tetrahydromethoxydioxymethylantrachinon kristallisiert aus Toluol in goldgelben Schuppen, F. 216°, l. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl. und Pyridin, unl. in PAe., wl. in NH_3 und Natronlauge mit roter Farbe, in reinem Zustande unl. in Sodalsg. Wird durch konz. H_2SO_4 blutrot, auf Zusatz von HNO_3 gelb gefärbt.

Abbau der mit starkem Ä. erhaltenen Auszüge: Das durch 95%ig. A. bereite Perkolat (s. o.) hinterließ nach dem Abdestillieren des A. Chrysohansäure und ein Anthraglucosid; beide Körper wurden durch Sodalsg. getrennt. Das Anthraglucosid lieferte bei der Hydrolyse Glucose und Tetrahydromethoxychrysophanol (s. o.).

Anthraglucoside: Der von den freien Oxymethylantrachinonen durch Ausschütteln mit Ä. befreite Auszug (s. o.) lieferte bei der Hydrolyse mittels 3% ig. alkoh. Kalilauge Glucose, ein Oxymethylantrachinon und als sekundäre Zersetzungsprodd. Rheumrot und Rheonigrin. Das Oxymethylantrachinon erwies sich als *Tetrahydrodioxydimethylantrachinon* (*Tetrahydromethylchrysophanol*?) $C_{18}H_{16}O_4$, orangefarbene, goldglänzende Schuppen aus h. Bzl., F. 195—196°, ll. in Chlf., Bzl., Ä. und Eg., swl., in k. A. und h. Holzgeist, l. in verd. Kalilauge mit purpurroter, in konz. Kalilauge mit rotvioletter, in NH_3 spurenweise mit roter Farbe, unl. in Barytw. und Sodalsg. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt. Konz. H_2SO_4 nimmt den Körper mit purpurroter Farbe auf, die nach kurzer Zeit gelbrot wird; auf Zusatz von HNO_3 scheiden sich hellgelbe Flocken aus. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_4(COCH_3)_2$, hellgelbe Nadeln aus h. A., F. 205°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Toluol, w. A., w. Holzgeist und w. Eg., swl. in Ä., unl. in PAe., verd. und konz. Natronlauge und Sodalsg., l. in konz. H_2SO_4 mit orangefarbener Farbe. NH_3 färbt sich mit dem Diacetylderivat langsam purpurrot. Die alkoh. Lsg. wird durch Chlorkalklösung anfangs kirschrot gefärbt, später aber unter B. eines rotgelben Nd. getrübt. — Chrysophansäure, Emodin und Rhein fehlten.

Rheum Rhaponticum in Bern kultiviert. Die Wurzeln der in Bern kultivierten Droge enthielten ebenfalls Rhaponticin und Chrysophansäure, aber kein Tetrahydromethoxychrysophanol, Emodin und Rhein. Anthraglucoside waren nur in geringer Menge vorhanden. Kristallisierte Oxymethylantrachinone konnten bei der Hydrolyse nicht erhalten werden, nur Rheumrot und Rheonigrin. FEHLINGSche Lsg. wurde nur schwach reduziert. — Es dürfte sich empfehlen, den Namen *Chrysophansäure* nur für die aus den Drogen isolierte Substanz anzuwenden (vgl. OESTERLE, S. 897), den reinen, methoxylfreien Körper aber *Chrysophanol* zu nennen. (Arch. der Pharm. 243. 443—57. 19/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Molisch, Die Lichtentwicklung in den Pflanzen. Bekanntlich wird das Leuchten von Fleisch, von abgestorbenen Pflanzenteilen (Blätter, Holz etc.) durch Pilze bewirkt. Leuchtendes Fleisch beherbergt das Bacterium phosphoreum (COHN) MOLISCH, leuchtendes Holz den Agaricus melleus und das Mycelium X, das bis jetzt nicht zur Fruktifikation zu bringen war. Das Leuchten und die Entwicklung der Leuchtbakterien stehen unter anderem in Abhängigkeit von gewissen Salzen und organischen Körpern. Die Salze, z. B. 3% NaCl, zum Nährmedium zugefügt, wirken nicht einfach als Nahrungsstoff, sondern offenbar indirekt als osmotischer Faktor. Deshalb kann NaCl durch KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KNO_3 , KJ und K_2SO_4 ersetzt werden. BEIJERINCK hat die Beziehungen zwischen Nährmittel, Lumineszenz und Wachstum eingehend verfolgt und gefunden, daß Photobakterien auf Gelatine nur so lange leuchten, als Nahrungsstoffe vorhanden sind. Lävulose und Glucose bewirken sofortiges Aufleuchten. Bezüglich der C- und N-Nahrung verhalten sich die Leuchtbakterien verschieden. Die einen verlangen Peptone oder Eiweiß, andere dazu noch eine andere C-Verb. — BEIJERINCK hat auch die Leuchtbakterien zum Nachweis minimaler Mengen von Enzymen verwendet. Photobacterium phosphorescens z. B. gibt mit Maltose Licht, Photobacterium Pflügeri nicht. — Zum Leuchten ist freier O unumgänglich notwendig. Das Leuchten beruht auf einer Oxydation. Die Leuchtbakterien bilden das feinste O-Reagens, das wir momentan besitzen. Das Wesen des Leuchtens ist noch nicht einwandfrei aufgeklärt. Man nimmt an, daß innerhalb der Zelle ein hypothetischer Stoff, das Photogen, entsteht, der bei Gegenwart von freiem O zu leuchten vermag. Eine solche Annahme wird dadurch gestützt, daß lebende Zellen zum Leuchten nicht unbedingt notwendig sind. (Vortrag vor der Versamml. deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran; Naturw. Rundsch. 20. 505—10. 5/10. [29/9.*] Prag.) ABDERHALDEN.

Theodor Johannsen, Über die Reduktionskraft antiseptisch entnommener Organe.

Es handelte sich bei diesen Unterss. um die Feststellung der Zeitdauer und des Ablaufes der Reduktion, der Stärke derselben bei den einzelnen Organen, der Schnelligkeit des Eintrittes derselben, der Beeinflussung der Reduktion durch verschiedene Bedingungen, wie Luftabschluss, Temp., vorherige Autolyse, Erhitzen etc. Als Mittel zum Nachweis der Reduktionskraft der aseptisch entnommenen Organe diente das Methylenblau. Die Leber besitzt die größte Reduktionskraft, ihr folgt die Niere, deren Reduktionskraft zwar nicht die gleiche Höhe erreicht, aber an Dauer der Leber sogar etwas überlegen ist, dann das Herz und die Psoas. Die Lunge besitzt keine Reduktionskraft. Vorherige Aufbewahrung in NaCl, also der Ablauf der sog. autolytischen Prozesse, schädigt die Intensität des zugesetzten Farbstoffes nicht, dagegen ist die Dauer der Reduktionskraft etwas verkürzt. Letztere scheint parallel zu gehen mit der Lebhaftigkeit der chemischen Umsetzungen im Protoplasma, sie verläuft mit der Fähigkeit des Organs, autolytisch zu zerfallen. — Die Dauer der Reduktion ist bei den einzelnen Organen sehr verschieden und hängt von Luftabschluss und Temp. ab. Ersterer verlängert die Dauer der Reduktionskraft etwas bei 37°. Mit Paraffinüberschichtung beträgt die Dauer der Reduktionskraft der Leber 14, der Niere 15, des Herzens 8 und der Psoas 7 Tage, ohne Paraffinüberschichtung bei der Leber 11—12, der Niere 12, beim Herz 5 und beim Psoas 5 Tage.

Das Optimum für den raschen Eintritt der Reduktion liegt bei 37°, bei niedriger Temp. tritt die Reduktion viel langsamer ein, hält aber auch viel länger vor. Erhitzen, sogar bis 100°, vermag die Reduktionskraft der Leber nicht völlig zu vernichten, während die Niere noch bis 80° standhält. Die Reduktionsfähigkeit überlebender Organe rührt demnach wohl her von der Gegenwart reduzierender Substanzen, die bei der Autolyse vermehrt in Freiheit gesetzt bzw. gebildet werden, sich jedoch im weiteren Verlauf derselben erschöpfen oder zers. werden. Es läßt sich nicht sagen, ob diese Substanzen schon *intra vitam* die Reduktionsprozesse in der Zelle ausführen, ebensowenig ist ihre Fermentnatur (Reduktasen) zu erweisen. — Die reduzierend wirkenden Stoffe gehen nicht in die Fl. über [im Gegensatz zu der Behauptung von ABELOUS und GÉRARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 56. 1023; 130. 420; C. 99. II. 344. 455; 1900. I. 210. 659), während MAASSEN (Arb. Kais. Ges.-A. 21. 377) filtrierten Auszügen von Organen ein geringeres Reduktionsvermögen als den ungel. gebliebenen Substanzen zuschreibt]. Sie sind an die festen Substanzen des Organs gebunden; die Fernwrkg. in der Fl. ist also nur durch Übertritt des H₂ oder äquivalenter Stoffe in dieselbe zu erklären. (BAUMGARTENS Arb. a. d. Gebiete der pathol. Anat. u. Bakteriologie. 5. 326—42. Oktober. Reval. Pathol.-anat. Inst. Tübingen.)

PROSKAUER.

Leon Asher und R. Rosenfeld, Über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blute. Der Zucker des Blutes findet sich in frei gelöstem Zustande, denn der Zucker diffundiert durch eine Pergamentmembran auch dann, wenn die Außenflüssigkeit aus Blut besteht, dessen Zucker vorher durch Hefe weggegärt worden ist. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 449—53. 7/10. Bern. Physiol. Inst. der Univ.)

ABDERHALDEN.

Lafayette B. Mendel und Harold C. Bradley, Experimentelle Studien über die Physiologie der Mollusken. — Zweite Mitteilung. Die anorganischen Bestandteile der Leber von Sycotypus. Als normale Bestandteile der Leber von Sycotypus sind zu betrachten Cu, Zn, Fe, Ca, Mg u. Ph. Der Kupfergehalt beträgt bis 8% der gesamten Asche oder 1,2% des trockenen Gewebes. Zink findet sich bis 15% der Asche = 1,7% des trockenen Gewebes. Zink findet sich hauptsächlich in den Drüsenzellen, Kupfer ist allgemein im Lebergewebe in kleinen Quantitäten verbreitet. Beide Metalle, Kupfer und Zink, werden durch die Nahrung aufgenommen

und in der Leber als Reserve abgelagert, um der Blutbildung zu dienen. Beide Metalle finden sich im Blut und vermitteln mit Eiweiß zusammen die Atmung. (Amer. Journ. of Physiology 14. 313—27. 2/10. Sheffield Lab. of Physiol. u. Chem. Yale Univ.)
ABDERHALDEN.

Rud. Meyer, *Beiträge zur vergleichenden Fettuntersuchung: Über das Fett der Menschenhaare*. Das im Menschenhaar gemischter Altersstufen zu ca. 2% enthaltene, durch Extraktion mit Bzl. gewonnene, bräunlich-trübe Öl wurde bei 27° klar und zeigte den Duft des Haupthaars in verstärkter Form. D¹⁹. 0,9086; Mol.-Refr. n_D²⁰ = 1,47009; REICHERT-MEISSLsche Zahl (auf 5 g bezogen) 2,3; VZ. 200; HEHNERSche Zahl 93% inklusive ca. 3% Unverseifbarem, aus welchem Cholesterin gewonnen wurde; Jodzahl 67 (vgl. PARTHEIL, Arch. der Pharm. 241. 567; C. 1904. I. 222). Bei annähernder Gleichheit des Alters schwankt die Jodzahl zwischen 66,30 und 57,21, die VZ. zwischen 196,25 und 194,20. Die unl. SS. zeigten den F. 35°; E. 23°; VZ. 208; Jodzahl 68; Mol.-Refr. n_D²⁵ = 1,46456. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 978. 7/10. Essen a. d. R.)
HAHN.

Carl Spencer Milliken und Percy Goldthwait Stiles, *Die angenommene Äquivalenz von Natrium- und Lithiumionen in den Skelettmuskeln*. Die chemisch so ähnlichen Na- und Li-Ionen sind physiologisch nahe verwandt, entsprechen sich jedoch in ihren Wrkgg. nicht ganz, d. h. sie sind einander nicht äquivalent. Immerhin lassen sich beide Elemente durcheinander ersetzen, ein Fall, der nur noch für Calcium und Strontium gilt. Chemisch nahe verwandte Elemente (z. B. Na u. K) können physiologisch die größten Unterschiede zeigen. (Amer. Journ. of Physiology 14. 359—65. 2/10. Biol. Lab. of the Massachusetts Inst. of Technology.)
ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden und Fritz Pregl, *Über einen im normalen menschlichen Harn vorkommenden, schwer dialysierbaren Eiweißabkömmling*. Außer den bekannten kristallinen Bestandteilen enthält der Harn noch kolloidale N-haltige Substanzen, und zwar in solcher Menge, daß durch ihr V. der scheinbare Widerspruch, der zwischen dem auf direktem Wege ermittelten Verhältnis von C zu N und dem aus den isolierten, kristallinen Bestandteilen berechneten besteht, befriedigend aufgeklärt wird. Über die Natur dieser Prodd. ist bis jetzt so gut wie nichts bekannt. Ihre Darst. erfolgte durch Extraktion des Trockenrückstandes von menschlichem Harn mit absol. A. Aus der Lsg. wurde durch Eintragen von gepulverter Oxalsäure die Hauptmenge des Harnstoffs entfernt, aus dem Filtrat des Harnstoffoxalats die überschüssige Oxalsäure mit Baryt gefällt, und das Filtrat hiervon mit Schwefelsäure schließlich vom Überschufs an Baryt quantitativ befreit. Durch mehrtägige Dialyse des Filtrats vom Bariumsulfat wurden die letzten Reste kristallinischer Substanzen möglichst entfernt. Nach dem Einengen des nicht dialysierbaren Teiles wurde eine durchsichtige, bräunliche, sirupöse Fl. erhalten. In dieser ließen sich weder direkt, noch mit Hilfe von β -Naphthalinsulfochlorid Aminosäuren gewinnen. Wurde jedoch das erhaltene Prod. 6 Stunden mit konz. HCl hydrolysiert, so konnten mit Hilfe der Estermethode Glykokoll, Alanin, Leucin, Glutaminsäure und Phenylalanin nachgewiesen werden. Asparaginsäure war höchstwahrscheinlich auch vorhanden. Bemerkenswert ist auch der große Gehalt an Huminsubstanzen. — Was die Auffassung dieses Prod. anbelangt, so liegt offenbar ein eiweißartiger Abkömmling vor, der dem totalen Abbau entgangen ist. Vf. lassen die Frage offen, ob diese Verbb. regelmäÙig auftreten, und einen wie großen Teil des auf die geschilderte Art gewonnenen Prod. sie ausmachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 19—23. 12/10. [2/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden u. Otto Rostoski, *Beitrag zur Kenntnis des Bence-Jones-schen Eiweißkörpers*. Der im Jahre 1847 von BENCE-JONES im Harn aufgefundene, durch mehrere charakteristische Eigenschaften sich scharf von anderen Eiweißarten unterscheidende Eiweißkörper ist weder was seine Herkunft, noch was seine Zus. anbetrifft, bekannt. Vff. suchten mit Hilfe der biologischen Methode zu entscheiden, ob der BENCE-JONESsche Eiweißkörper als „körperfremdes“ oder als „körpereigenes“ Eiweiß aufzufassen ist. Es ergab sich, daß Kaninchen, denen entweder BENCE-JONESsches Eiweiß enthaltender Urin oder eine Lsg. des Eiweißkörpers injiziert worden war, im Urin weder Eiweiß, noch Albumosen, bezw. Peptone aufwiesen. Da nach Injektion von Albumosen und Peptonen solche im Harn von Kaninchen ausgeschieden werden, spricht der genannte Befund dafür, daß es sich bei dem BENCE-JONESschem Eiweiß um ein wenig oder gar nicht abgebautes Eiweiß handelt. Nach mehreren Injektionen bilden Kaninchen Präzipitine, welche außer auf den BENCE-JONESschen Eiweißkörper auch auf menschliches Serum u. den daraus dargestellten Eiweißfraktionen (Euglobulin, Pseudoglobulin, Albumin) reagierten. Mit tierischem Serum blieb die Rk. aus, resp. sie fiel viel schwächer aus. Der BENCE-JONESsche Eiweißkörper stammte von einem 55 Jahre alten Tagelöhner, der an Sarcomatosiss ossium columnae vertebralis et thoracis litt. Der Tagesharn war fast stets sauer, seine Menge schwankte zwischen 1000 u. 1800 u. das spez. Gew. zwischen 1009 und 1018. Der Eiweißgehalt betrug 7—12‰. Beim Erhitzen des neutral reagierenden Harns trat bei 55—60° eine Trübung, bei 60° eine Fällung auf. Wurde der Harn angesäuert, so erfolgte die Trübung bei 48—49°, die Fällung bei 52—53°. Bei Siedetemperatur löste sich der Nd., um beim Erkalten wieder zu erscheinen. — HNO_3 bewirkte in der Kälte einen Nd., der sich im Überschuss nicht löste, jedoch beim Erhitzen meist ganz verschwand. Es trat die Xanthoproteinkr. auf. — HCl und H_2SO_4 erzeugten in der Kälte einen Nd., der sich beim Erhitzen vollständig löste. Der Schwefelsäurend. kehrte beim Erkalten nicht wieder, der Salzsäurend. zum Teil. Der Trichloressigsäurend. löste sich beim Erhitzen nur zum geringsten Teil. Das meiste war koaguliert. Genau so verhielt sich die Pikrinsäurefällung. — Mit Essigsäure n. Ferrocyankalium entstand ein Nd., der sich beim Erhitzen wieder löste u. beim Erkalten von neuem auftrat. — Durch Zusatz eines gleichen Volumens konz. Kochsalzlg. und Ansäuern mit Essigsäure trat vollkommene Ausfällung ein, der Nd. löste sich beim Erhitzen nicht. Erst bei reichlichem Essigsäurezusatz verschwand der Nd. in der Hitze. — Durch A. erfolgt Fällung. Wird sie rasch abcentrifugiert, so löste sie sich wieder. — Kochsalz oder Magnesiumsulfat bewirken bei der Sättigung im nativen Harn nur eine geringe Trübung, im neutralisierten Harn blieb auch diese aus. Durch Ammoniumsulfat wurde der Eiweißkörper im nativen und im neutralisierten Harn vollkommen ausgefällt. Die Grenzen lagen im neutralisierten Harn zwischen 42 und 58% Sättigung. An einigen Tagen war daneben noch ein später bis 72% Sättigung ausfallender Eiweißkörper zu konstatieren. — Die Biuretreakt. zeigte rotviolette Färbung. — Beim Dialysieren passierte der Eiweißkörper die Membran nicht. In salzfreiem W. blieb er in Lsg. — Zur Hydrolyse mit SS. wurde der BENCE-JONESsche Eiweißkörper wiederholt mit Ammoniumsulfat ausgefällt. Der Nd. zuletzt in W. aufgenommen und dialysiert. Dann wurde der nicht dialysierte Teil bei 35—40° auf ein kleines Volumen eingedampft, mit A. ausgefällt, und der Nd. mit A. u. Ä. gewaschen. Zunächst wurde in bekannter Weise durch Hydrolyse mit Schwefelsäure das Tyrosin bestimmt, nachdem vorher die Lsg. mit Phosphorwolframsäure gefällt worden war. Die Mutterlauge von Tyrosin wurde dann stark eingengt, die Glutaminsäure durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat abgeschieden, das Filtrat vom Glutaminsäurechlorhydrat zum Sirup eingedampft, und der Rückstand in der gewohnten Weise mit A. und gasförmiger, trockener HCl verestert. Bei der Darst.

der freien Ester aus deren Hydrochloraten wurde ein neues Verf. eingeschlagen. Die salzsauren Ester wurden in A. gelöst, die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen gebracht, und nun in einem aliquoten Teil titrimetrisch genau die HCl bestimmt. Nun wurde zur gesamten Lsg. die berechnete Menge Natriumäthylat zugesetzt, u. so die Ester in Freiheit gesetzt. Das gebildete NaCl wurde mit Ä. möglichst gefällt, das äth.-alkoh. Gemisch mit Na_2SO_4 getrocknet, dann der Ä. abdestilliert, und nun die alkoh. Lsg. der Ester in gewohnter Weise fraktioniert. Es wurden folgende Aminosäuren gefunden: Glykokoll (1,7%), Alanin (4,5%), Leucin (10,6%), Prolin (1,9%), Phenylalanin (1,5%), Glutaminsäure (6,0%), Asparaginsäure (4,5%), Tyrosin (1,7%). Ferner wurden qualitativ nachgewiesen Lysin, Arginin und Histidin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 125—35. 12/10. [16/8.] Berlin und Würzburg. I. Chem. Inst. d. Univ. und Medizin. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Ernst Laqueur, *Über die Wirkung der Labfermente auf Milch und Kasein*. Vf. gibt eine Übersicht über die jetzigen Kenntnisse der Labwrkg., u. zwar einmal des Einflusses von Temperatur, von Salzen, des Kochens u. Sterilisieren der Milch, der strahlenden Energie, organischer Stoffe, der Blutsera (Antilab) auf das Labferment und dann der Labwrkg. selbst. (Biochem. Centr.-Bl. 4. 333—47. 1/10. Heidelberg.)

ABDERHALDEN.

Philip Shaffer, *Einige Beobachtungen über die Katalase*. Die Katalase schützt Harnsäure und Xanthin vor der Oxydation durch H_2O_2 , wie die Verss. des Vfs. zeigen, und zwar wird molekularer O frei. Die Katalase ist nicht als oxydierendes Ferment aufzufassen. Die physiologische Funktion der Katalase ist die, H_2O_2 so zu zerstören, daß kein O in aktiver Form entstehen kann. (Amer. Journ. of Physiology 14. 299—312. 2/10. New-York. Depart. of Experim. Pathology. CORNELL Univ.)

ABDERHALDEN.

Leo von Liebermann, *Sind Toxine Fermente?* Die Meinung, daß die Toxine Fermente oder diesen außerordentlich ähnliche Stoffe sind, ist eine sehr verbreitete. Vf. hat zur Beantwortung der obigen und auch noch zu der bisher noch nicht aufgeworfenen Frage, ob die Wrkg. der Toxine nicht doch eine fermentative sei, selbst in dem Falle, daß das Toxin selbst kein Ferment ist, Verss. mit Abrin und Ricin angestellt unter Berücksichtigung der Betrachtung, daß es möglich wäre, daß sich das Toxin, allerdings nach konstanten Gewichtsverhältnissen mit dem Substrate verbindet — (in der Literatur über Toxine und Antitoxine vielfach fälschlich als Gesetz der Multipla genannt) —, daß aber diese Verb. erst unter dem Einflusse eines oder mehrerer fermentartig wirkender Körper zu Stande kommt, die vielleicht in den verschiedenen Seris, Kulturfl. oder im Tierkörper vorhanden sind. Vf. weist nach, daß eine bestimmte Blutkörperchenmenge nicht mehr als ein bestimmtes Ricin-Agglutininquantum zu binden vermag; ein Überschufs bleibt unverbunden. Weitere Verss. überzeugten den Vf., daß das Ricin, soweit seine agglutinierende Wrkg. in Betracht kommt, kein Ferment ist. Sowohl das Verhalten gegen Blausäure, als auch die relativ hohe Thermostabilität gestatten nach unseren bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Fermente den Schlufs, daß weder im Ricin, noch in den Blutkörperchen ein Ferment vorkommt, unter dessen Einflufs die Verb. von Ricin mit Blutkörperchen zu Stande kommt, daß also diese Agglutination kein fermentativer Prozeß ist. Im Ricin nimmt Vf. das V. eines Agglutinins und eines Toxins von allgemeiner Wrkg. nebeneinander an. — Die Verss. mit Abrin führten zu den bei Ricin angegebenen Ergebnissen.

Vf. diskutiert danach die Frage, ob Toxine Fermente und Toxinwrkgg. Fermentwrkgg. sind. Für die Erklärung der enormen Giftigkeit der Toxine kann deren

Fermentnatur nicht herangezogen werden. Hingegen kann diese Giftwrkg. auf zweierlei Arten erklärt werden, nämlich: 1. durch die Annahme eines prävalierenden Giftbindungsvermögens giftempfindlicher Zellgruppen von hervorragender physiologischer Dignität, — 2. durch die gleichberechtigte andere, derzufolge die Toxine auf solche im Tierkörper normalerweise vorhandene Stoffe schädigend wirken, welche physiologisch wichtige Wrkgg. entfalten, und zwar in Mengen von der gleichen Größenordnung, wie die entgegengesetzt wirkenden Toxine. (Deutsch. med. Wochenschr. 31. Nr. 33. Hyg. Inst. Univ. Budapest. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Leo Rapoport, *Experimentelle Untersuchungen über Glykolyse*. Vf. hat seine Verss., die über die Ggw. eines glykolytischen Enzyms im Organismus entscheiden sollten, mit Pankreaspulver, Blutserumeiweiß, Schilddrüsensubstanz, Leber, Milz, Darm, Muskelpulver und Blutfibrin angestellt. Die Ergebnisse führten Vf. zu der Ansicht, daß der gegenwärtige Stand der Frage der Glykolyse im Organismus dahin festzulegen sei, daß alle analytischen Werte, Zwischen- und Endprodd., die Bedingungen, unter denen diese chemische Prozesse überhaupt verlaufen, dafür sprechen, daß wir es tatsächlich im Sinne LÉPINES mit enzymatischen Kräften „ferment glycolytique“ zu tun haben. (Z. f. klin. Med. 57. 208—14. I. Med. Klin. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

W. Caspari, *Physiologische Studien über Vegetarismus*. Ausgedehnte Stoffwechselunterss. an einem sich nur von Vegetabilien nährenden Ehepaar und einem sich ausschließlich von Obst nährendem Individuum. Der letztere Vers. dauerte 76 Tage. Aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen seien folgende hervorgehoben. Ein kräftiger, jugendlicher Organismus kann sich mit rein pflanzlicher Kost auf der höchsten Stufe körperlicher u. geistiger Frische u. Leistungsfähigkeit erhalten. Dennoch ist diese Diätform unzweckmäsig. Einmal wegen der schlechten Ausnutzung der Kost-, besonders der Eiweißstoffe, dann wegen der Reizlosigkeit der Kost u. ihres großen Volumens. Durch Anwendung der KELLOGGSchen Präparate werden diese Übelstände mit Ausnahme des Geschmacks eingeschränkt. — Bezüglich der Leistungsfähigkeit bietet die vegetarische Kost sicher im allgemeinen keinen Vorteil gegenüber der gemischten. — Vf. hat seinen Erwägungen auch die Beobachtungen an Vegetariern bei sportlichen Leistungen zu Grunde gelegt. (PFLÜGERS Arch. 109. 473—595. 30/9. Berlin. Tierphysiol. Inst. der kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) ABDERHALDEN.

N. O. Popovici-Lupa, *Versuche über den Nährwert des Kukuruz (Mais)*. Vf. untersucht die Frage, ob Kukuruz und eine rein vegetabilische Ernährung im Stande ist, dem Körper die zu seiner Erhaltung nötigen Materialien beizubringen. Er hat einen gesunden Menschen mit 1. Brot, Fleisch, Mehl, Salz, Schmalz etc. und 2. Mais, Brot, Bohnen, Fett sich ernähren lassen und dabei die Nährstoffe, die Exkremente und den Urin chemisch untersucht, um zu sehen, wie viel im Körper zurückgeblieben ist. Im ersten Teil wurde der Versuchsperson ein K_2O -reicheres Material gegeben, als im 2. Teil. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß in beiden Verss. der Verbrauch an K_2O fast gleich ist, auch bei K_2O -ärmerem Material; denn der Organismus hat die Eigenschaft, K_2O in sich zu behalten, wenn ihm weniger davon gegeben wird. Was den verbrauchten N betrifft, so hat Vf. nachgewiesen, daß im ersten Experiment der Organismus eine größere Quantität N zu sich genommen und somit die Eiweißstoffe vermehrt hat. Im zweiten Experiment (bei ausschließlich vegetabil. Nahrung) sind dem Körper ebensoviele Eiweißkörper zugeführt worden, wie beim ersten Vers. Der Verbrauch an K_2O ist sogar größer; eine vegetabilische Nahrung mit Kukuruz ist aber gar nicht arm daran, sondern

hinreichend, um dem Körper die nötige Erhaltungskraft zu geben. Daraus schließt Vf., daß eine exklusiv vegetabilische Nahrung mit Kukuruz als Basis genügt, den Organismus zu befriedigen; sie enthält genügende Mengen Kalium; Stickstoff ist sogar in Überschufs vorhanden. Die Behauptung, der rumänische Bauer, der sich ausschließlich aus Mais, Bohnen, Kohl ernährt, hätte keine genügende Nahrung, muß also auf anderer Grundlage beruhen. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 86—113. Januar—April) BLOCH.

Orville Harry Brown u. Charles Claude Guthrie, *Der Einfluss intravenöser Injektionen von Knochenmarkextrakt auf den Blutdruck*. Im Mark der Röhrenknochen findet sich eine Substanz, welche, mit Kochsalzlg. gemischt, beim Hunde nach der Injektion in die Venen den Blutdruck herabsetzt. Benutzt wurde Mark von Knochen von Hunden und Ochsen. Die Ursache der Blutdrucksenkung ist wahrscheinlich eine Gefäßerweiterung. Sie tritt rasch nach der Injektion ein. Die Herzstätigkeit ist nicht verändert. Auf die Respiration wirkt die Substanz anregend. — Knochen zerstört das wirksame Prinzip nicht. (Amer. Journ. of Physiology 14. 328—38. 2/10. Chicago. Hull. Physiol. Lab. of the Univ.) ABDERHALDEN.

Emil Fischer und Emil Abderhalden, *Über das Verhalten der verschiedenen Polypeptide gegen Pankreassaft und Magensaft*. Durch die Arbeiten u. Methoden von E. FISCHER sind eine große Zahl von Peptiden bekannt geworden. Es war nun von hohem Interesse, zu verfolgen, ob diese Aminosäureketten, die zum Teil typische Eiweißrkk., wie z. B. die Biuretrk. etc. zeigen, auch die für die Eiweißkörper so charakteristische Spaltung durch das Pankreasferment aufweisen. E. FISCHER und P. BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2592 und 37. 3103; C. 1903. II. 618 u. C. 1904. II. 1210) hatten bei Verss. mit Pankreatin bereits darauf hingewiesen, daß die einzelnen Peptide sich recht verschieden verhalten. So wurde Glycylglycin nicht angegriffen, Glycyl-l-tyrosin dagegen leicht gespalten. Das racemische Leucylalanin wurde asymmetrisch angegriffen, d. h. die Hydrolyse durch das Ferment beschränkte sich auf die eine optisch-aktive Komponente des Racemkörpers. — In den vorliegenden Unterss. wurde das Verhalten einer großen Anzahl von künstlichen Peptiden gegen den Pankreassaft des Hundes (gewonnen aus einer Pankreasfistel und mit Darmsaft aktiviert) untersucht. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate:

Hydrolysierbar.	Nicht hydrolysierbar.
*Alanylglycin.	Glycylalanin.
*Alanylalanin.	Glycylglycin.
*Alanylleucin A.	Alanylleucin B.
*Leucylisoserin A.	Leucylalanin.
Glycyl-l-tyrosin.	Leucylglycin.
Leucyl-l-tyrosin.	Leucylleucin.
*Alanylglycylglycin.	Aminobutrylglycin.
*Leucylglycylglycin.	Aminobutrylaminobuttersäure A.
*Glycylleucylalanin.	Aminobutrylaminobuttersäure B.
*Alanylleucylglycin.	Aminoisovalerylglycin.
Dialanalcystin.	Glycylphenylalanin.
Dileucylcystin.	Leucylprolin.
Tetraglycylglycin.	Diglycylglycin.
Triglycylglycinester (CURTIUS' Biuretbase)	Triglycylglycin.
	Dileucylglycylglycin.

Wie der Vergleich zwischen den beiden Reihen ergibt, ist der Angriff des

Pankreasferments durch recht verschiedene Ursachen bedingt. Es seien folgende Punkte hervorgehoben:

1. Einfluss der Struktur.

Alanylglycin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, wird gespalten, während das isomere Glycylalanin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, indifferent ist. Wahrscheinlich gehört hierhin noch der Gegensatz zwischen Alanylleucin A und Leucylalanin, vorausgesetzt, dass dieser Fall nicht durch sterische Verschiedenheit bedingt ist.

2. Einfluss der einzelnen Aminosäuren.

Bei den Dipeptiden, bei denen die Verhältnisse am einfachsten liegen, wird die Hydrolyse befördert, wenn Alanin als Acyl fungiert, wie der Hinweis auf Alanylglycin, Alanylalanin und Alanylleucin zeigt. Eine ähnliche Wrkg. haben die Oxyssäuren Tyrosin und Isoserin, wenn sie am Ende der Kette stehen. Vielleicht ist das dem elektronegativen Charakter dieser Aminosäuren zuzuschreiben. In ähnlicher Weise könnte die leichte Hydrolyse der beiden Cystinderivate interpretiert werden, obschon man hier auch die längere Kette in Betracht ziehen muss. Bemerkenswert ist die Resistenz der Dipeptide, in denen α -Aminobuttersäure, α -Aminovaleriansäure und Leucin als Acyl fungieren, obschon die beiden letzten Aminosäuren in der Natur so sehr verbreitet sind.

3. Einfluss der Konfiguration.

Sämtliche in der ersten Spalte der Tabelle mit * angeführten Polypeptide sind Racemkörper. Die Hydrolyse findet hier asymmetrisch statt, derart, dass nur die eine Hälfte des Racemkörpers angegriffen wird. Als Prodd. der Hydrolyse resultieren stets diejenigen aktiven Aminosäuren, welche in den natürlichen Proteinstoffen enthalten sind. Einen besonderen Fall bietet hier der Gegensatz zwischen dem spaltbaren Alanylleucin A und dem nicht hydrolysierbaren Alanylleucin B. In diesen beiden Racemkörpern sind alle 4 Kombinationen der 4 aktiven Aminosäuren enthalten, d. h. der eine Racemkörper ist d-Alanyl d-leucin + l-Alanyl-l-leucin, u. der zweite d-Alanyl-l-leucin + l-Alanyl-d-leucin. Unsere Beobachtung führt zu dem Schlusse, dass von den 4 aktiven Kombinationen nur eine, und zwar das d-Alanyl-d-leucin durch das Ferment angegriffen wird, dass mithin die Verb. A der erstere Racemkörper sein muss. Vf. zweifeln nicht daran, dass die Unters. der aktiven Dipeptide, deren Bereitung schon in Angriff genommen ist, diesen Schlus bestätigen wird. Diese Überlegung zeigt, dass man die Wrkg. des Pankreassafts für die Ermittlung der Konfiguration mancher Polypeptide benutzen kann.

4. Einfluss der Zahl der Aminosäuren.

Hier ist der Vergleich der verschiedenen Glycinkörper besonders lehrreich. Glycylglycin, Diglycylglycin u. Triglycylglycin werden nicht angegriffen, während beim Tetraglycylglycin eine unverkennbare Spaltung eintritt. Merkwürdigerweise schließt sich ihm die Biuretbasis an, die nach den neuen Unters. von CURTIUS der Äthylester des Triglycylglycins ist. Man ersieht aus diesem Vergleich, dass einerseits die Länge der Glycinkette, andererseits aber auch die Veränderung des Carboxyls von Einfluss auf die Hydrolyse ist. Die Länge der Kette macht sich auch deutlich bemerkbar bei dem Leucylglycylglycin, das im Gegensatz zum Leucylglycin gespalten wird. Dass andererseits Dileucylglycylglycin nicht hydrolysiert wird, liegt vielleicht an der Konfiguration der Dileucylgruppe.

5. Einfluss der Beschaffenheit des Ferments.

Dass die Art des verwendeten Ferments nicht gleichgültig ist, beweist der Umstand, dass z. B. Leucylalanin von dem künftlichen Pankreatin angegriffen wird, dagegen gegen Pankreassaft beständig ist. Vf. führen diese Beobachtung darauf zurück, dass das erstere Prod. seiner ganzen Gewinnung nach andere Fermente aufser denen des Pankreassaftes selbst enthalten kann.

Auf Grund der jetzt vorliegenden Beobachtungen kann man die Behauptung aufstellen, daß die Prüfung mit Pankreassaft ein Mittel ist, die große Zahl der künstlichen Polypeptide in biologisch verschiedene Klassen einzuteilen. Dieser Vorteil wird noch mehr hervortreten, sobald es gelingt, eine größere Zahl der optisch-aktiven Polypeptide in gleicher Weise zu untersuchen.

Bei der natürlichen Verdauung unterliegen die Proteinstoffe zunächst der Wrkg. der Magenfermente. Wie weit hier die Hydrolyse geht, ist noch strittig. Vff. haben es nicht für überflüssig gehalten, auch die künstlichen Polypeptide der Wrkg. von Magensaft zu unterwerfen, der aus einem nach PAWLOW dargestellten kleinen Magen gewonnen war. Die bisherigen Unterss. erstrecken sich nur auf die folgenden 5 Dipeptide: Glycyl-l-tyrosin, Dialanyl-cystin, Leucylalanin, Leucylglycin, Leucylleucin, von denen die beiden ersten durch Pankreassaft sehr leicht und die drei anderen gar nicht angegriffen werden. Das Resultat war in allen Fällen negativ.

Folgende Methoden ermöglichten die Verfolgung der Wrkg. des Pankreassaftes.

Für die qualitative Erkennung der Hydrolyse war häufig die polarimetrische Unters. das bequemste Mittel. Die Lsgg. von Polypeptiden, welche Aminosäuren mit asymmetr. C-Atomen enthielten, wurden bei Beginn des Vers. u. während desselben optisch untersucht. An der eingetretenen Veränderung liefs sich dann der Verlauf der Hydrolyse verfolgen. War das zu untersuchende Polypeptid ein Racemkörper, so zeigte die ursprüngliche Lsg. trotz des Gehaltes an Pankreassaft nur eine minimale Drehung, und in allen Fällen, in denen diese Inaktivität blieb, konnten wir auch durch die chemischen Methoden keine Hydrolyse nachweisen. Eine Ausnahme bilden natürlich die Polypeptide, die aus Glykokoll zusammengesetzt sind, da hier keine optisch-aktiven Prodd. entstehen können.

Für den chemischen Nachweis der Spaltprodd. ist die Isolierung der einzelnen Substanzen unerläßlich. Am häufigsten handelte es sich um die Erkennung von Aminosäuren. Sind dieselben wl., wie Tyrosin und Cystin, so kristallisieren sie während des Vers. aus den wss. Lsgg. aus. In der Regel aber ist eine umständliche Operation für die Abscheidung notwendig. In solchen Fällen haben Vff. die Fl. nach Abtrennung des Toluols kurz aufgeköcht, um das Ferment zu zerstören, filtriert und unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Für die Trennung von Aminosäuren und Polypeptiden hat die Estermethode in den meisten Fällen am raschesten zum Ziele geführt. Zu dem Zwecke wurde das Gemisch mit der 5fachen Menge absol. A. übergossen u. gasförmige Salzsäure unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet, dann gerade zum Aufkochen erwärmt und rasch wieder stark abgekühlt. War Glykokoll als Spaltprod. zu erwarten, so wurde die Lsg. mit einem winzigen Kriställchen von salzsaurem Glykokollester geimpft, und blieb dann in einer Kältemischung unter häufigem Reiben mehrere Stunden stehen. Der ausgeschiedene salzsaure Glykokollester wurde filtriert, mit eiskaltem A., später mit Ä. gewaschen u. nach dem Trocknen im Exsikkator gewogen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus h. A. zeigte dieses Präparat stets den F. 144° u. die Zus. $C_4H_{10}NO_3Cl$. So liefsen sich auch geringe Mengen von Glykokoll isolieren.

Die salzsaure alkoh. Mutterlauge oder bei Abwesenheit von Glykokoll die ursprüngliche Veresterungsf. wurde sofort bei sehr geringem Druck (12—15 mm) verdampft, und der Rückstand auf die freien Ester verarbeitet. Es ist dabei am vorteilhaftesten, die Hydrochlorate nicht durch wss. Alkalien, sondern in methylalkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Natriummethylat zu zerlegen, durch vorsichtigen Zusatz von Ä. das Kochsalz auszufällen, die methylalkoh. Mutterlauge wieder unter stark vermindertem Druck abzudestillieren und die Dämpfe in verd. Salzsäure auf-

zufangen. Hierbei geht der geringe Rest des Glykokollesters u. der gesamte Ester des Alanins, dessen Menge bei solchen Verss. immer relativ klein ist, völlig in das Destillat über. Beim Abdampfen desselben bleiben die Hydrochlorate der Aminosäuren, von denen das Salz des Alanins in bekannter Weise durch das Drehungsvermögen oder die Umwandlung in die Aminosäure identifiziert werden kann.

Der Rückstand, der beim Verdampfen des Methylalkohols bleibt, enthält die Ester von höheren Aminosäuren und Polypeptiden. Laugt man ihn mit P.Ae. aus, so gehen die Ester der einfachen Aminosäuren, wie Leucin, Phenylalanin, in Lsg., während die Polypeptidester zurückbleiben. Aus dem Gemisch der Polypeptidester lassen sich nun die Dipeptide recht bequem als Diketopiperazine isolieren. Zu dem Zwecke behandelt man mit alkoh. Ammoniak und trennt nachher die Diketopiperazine, die nicht mehr basisch und in W. zwl. sind, von den Derivaten der höheren Peptide.

Durch Kontrollverss. haben Vf. sich überzeugt, daß absichtlich hergestellte Gemische von Aminosäuren, Dipeptiden u. Tripeptiden auf diese Weise recht gut getrennt werden können, und daß insbesondere auch bei vorsichtiger Ausführung der Operation keine Hydrolyse der Polypeptide stattfindet.

Bei jeder Untersuchungsreihe wurde die Wirksamkeit des Fermentes und die Abwesenheit von Bakterien durch besondere Kontrollverss. festgestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 52—59. 12/10. [10/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERH.

Oefele, Die Bedeutung der Mineralstoffe des menschlichen Kotes. Der Aschengehalt des Kotes sinkt mit dem Aschengehalt des Blutes und steht im umgekehrten Verhältnis zu dem Aschengehalt des Harns. Bei krankhafter Verarmung des Organismus an Mineralstoffen kann bis zu einem gewissen Grad die Demineralisation des Kotes an Stelle der des Blutes bestimmt werden. (Pharm. Centr.-H. 46. 737. 21/9. Bad Neuenahr. Rheinpr.) BLOCH.

S. J. Meltzer und John Auer, Physiologische und pharmakologische Studien über Magnesiumsalze. — I. Allgemeine Anästhesie nach subkutanen Injektionen. Bestimmte Dosen von $MgSO_4$ bewirken eine tiefe, oft lange dauernde Anästhesie mit vollständiger Erschlaffung aller willkürlichen Muskeln und Aufhebung einiger Reflexe. Eine große Dosis des Salzes führt eine sehr tiefe Anästhesie mit allgemeiner Paralyse herbei. Allmählich erfolgt ohne vorheriges Erregungsstadium der Tod. In keinem einzigen Falle konnte bei Anwendung von $MgSO_4$ eine Zunahme der Erregbarkeit beobachtet werden, im Gegenteil, es trat stets Abschwächung ein. $MgCl_2$ hatte denselben Effekt. Die Verss. sind an Kaninchen, Katzen, Hunden, Meerschweinchen, weißen Ratten, Fröschen und an Vögeln ausgeführt worden. — Mit Ausnahme der Katze hatte 1 g $MgSO_4$ pro Kilo Körpergewicht wenig Einfluss. Etwas über 2 g brachte schon eine tiefe Anästhesie hervor. Dosen zwischen 1 und 2 g $MgSO_4$ erzeugten eine bedeutende Anästhesie, der dann wieder Restitution folgte. $MgSO_4$ wurde subkutan eingeführt. Bei Katzen ist 0,9 g pro kg die richtige Dosis, junge Tiere scheinen mehr zu vertragen. — Intramuskuläre Injektionen oder auf verschiedene Körperteile verteilte subkutane Einspritzungen beförderten den Beginn der Anästhesie. — Diejenigen Tiere, die häufig urinierten, erholten sich rascher wieder. Es scheint auch, daß $MgSO_4$ bei subkutaner Einführung ein Diuretikum ist. Bei Katzen u. hauptsächlich bei Hunden trat oft auch Erbrechen auf. $MgCl_2$ hatte diese Wrkg. nicht. Diarrhöen wurden im allgemeinen nicht beobachtet. — 25%ige $MgSO_4$ -Lsgg. scheinen den Versuchstieren bei der Injektion keine Beschwerden zu machen, 19%ige $MgCl_2$ -Lsgg. dagegen reizten. — Bei größeren Dosen von $MgSO_4$ wird der Tod bewirkt durch Lähmung der Atemmuskeln.

(Amer. Journ. of Physiology 14. 366—88. 2/10. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)
ABDERHALDEN.

J. Theodore Cash u. Wyndham R. Dunstan, *Pharmakologie von Indakonitin und Bikhakonitin*. *Indakonitin* wurde in den Wurzeln einer indischen Eisenhutart gefunden (*Aconitum napellus*, var. *hians* = *Aconitum chasmanthum*). *Bikhakonitin* stammt von *Aconitum ferox*, var. *spicatum* = *Ac. spicatum*. *Indakonitin* kristallisiert gut. Die Kristalle sind wahrscheinlich denen des *Akonitins* isomorph. Bei der partiellen Hydrolyse entsteht 1 Mol. *Essigsäure* und eine Base, genannt *Benzoylpseudoakonin*. Bei weiterer Hydrolyse liefert diese Verb. *Benzoesäure* u. eine Base, welche mit dem *Pseudoakonin* identisch ist. *Indakonitin* enthält somit die Acetyl- und Benzoylgruppe, welche dem *Akonitin* europäischen Ursprungs eigen ist, und daneben den basischen Kern des indischen *Pseudoakonitins*. — *Bikhakonitin* gleicht dem *Pseudoakonitin*. Es kristallisiert gut, ebenso seine Salze. Bei der partiellen Hydrolyse entsteht 1 Mol. *Essigsäure* u. *Veratrylbikhakonin*. Aus diesem geht bei weiterer Hydrolyse *Veratrin*säure und *Bikhakonin* hervor.

Die pharmakologische Unters. dieser Präparate ergab folgende Resultate: Beide Verbb. gleichen in ihren Wrkkg. den anderen Substanzen dieser Gruppe, wie *Akonitin*, *Japakonitin* u. *Pseudoakonitin*. Die Giftigkeit, geprüft bei Warmblütern, des *Indakonitins* ist geringer als die des *Bikhakonitins*. *Indakonitin* steht dem *Akonitin* aus *Ac. napellus* nahe, *Bikhakonitin* steht zwischen *Japakonitin* und dem *Pseudoakonitin*, aus *Ac. ferox*. Die Herabsetzung der Atmung ist beim *Indakonitin* geringer als beim *Bikhakonitin*. — Gegenüber Fröschen sind beide Alkaloide gleich wirksam. — Beide Alkaloide können an Stelle von *Akonitin* und *Pseudoakonitin* innerlich gebraucht werden. — Aus *Pseudoakonitin* und *Bikhakonitin* gewonnenes *Pseudoakonin* zeigte auf Frösche gleiche Wrkg. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 76. 468—90. 7/10. [8/6.])
ABDERHALDEN.

K. Kress, *Wirkungsweise einiger Gifte auf den isolierten Dünndarm von Kaninchen und Hunden*. *Pilocarpinum hydrochloricum* (Merck), *Physostigminum salicylicum* (Merck), *Atropinum sulfuricum* (Merck), *Nikotin* (Kahlbaum), *Strophantin* (Thoms), *Suprareninum hydrochloricum* (Höchst), *Apocodeinum hydrochloricum* (Merck) u. *Chlorbaryum* wirken auf den isolierten, überlebenden Dünndarm des Kaninchens u. des Hundes im allgemeinen in derselben Weise, wie auf den Katzendarm. Nur in folgenden Punkten ergaben sich Unterschiede. *Nikotin* bewirkt zuerst Hemmung, dann Erregung. Lähmung tritt erst nach enorm hohen Dosen auf. Bei der Katze ist die Hemmung sehr ausgesprochen, die Erregung gering; beim Kaninchen die Hemmung kurz und schwach, die Erregung hochgradig; beim Hund fehlt die Hemmung in weitaus den meisten Fällen ganz. — Nach kleinen *Atropindosen* ist bei der Katze, nicht aber beim Kaninchen u. Hund die *Nikotinhemmung* mit nachfolgender Erregung aufgehoben. Die *Nikotinerregung* wird beim Kaninchen kaum, beim Hunde überhaupt nicht durch nachher gegebenes *Atropin* beeinflusst. — Zur Aufhebung der *Physostigminerregung* sind beim Kaninchen schon kleine, bei der Katze erst größere Mengen *Atropin* wirksam. — Am schon *atropinisierten* Darm wirken bei der Katze *Pilocarpin* und *Physostigmin* anfangs noch gut, nach Beginn der *Atropinlähmung* aber nicht mehr. Beim Kaninchen wird die Wrkg. dieser Erregungsmittel am *atropinisierten* Darm schon weit früher aufgehoben. (PFLÜGERS Arch. 109. 608—20. 30/9. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Efront, *Über das Gärverfahren mit Kolophonium. Abittinsäure*, über deren Einw. auf Fermente bereits berichtet wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1556; C. 1903. II. 593), und das von flüchtigen Prodd. freie Kolophonium wirken nicht antiseptisch, sondern begünstigen die Entw. des anfänglich in der Überzahl vorhandenen Organismus. Die Art der Wrkg. läßt sich wie folgt erklären. In einer viele Hefezellen und wenig Milchsäurebakterien enthaltenden Nährlg. setzt sich das in äußerst feiner Verteilung ausscheidende Kolophonium auf der relativ größeren Oberfläche der Stäbchen in stärkerem Maße ab, als auf der der Hefezellen, so daß die anfänglich geringere D. der Stäbchen der der Hefe nahe kommt. Der Kampf der Hefe gegen die Bakterien wird dadurch sehr erleichtert. Auch die Beschaffenheit der Fermentoherhaut, ob porös oder glatt, muß bei der Verteilung des Harznd. eine Rolle spielen. In der zweiten Phase des Vorganges ballt sich der Nd. infolge Wasseraufnahme zu Flocken zusammen, durch welche die noch vereinzelt Stäbchen mit den Hefen niedergerissen werden. In der Praxis wird nach Einbringung der Hefe in die Maische eine alkal. Lsg. von Kolophonium in einer Menge von 20—30 g pro hl zugegeben. Es werden sehr reine Gärungen erzielt, und die Sterilisation der Maische, die Zufügung von S., sowie die Verwendung großer Hefemengen wird überflüssig. Das besonders für die Vergärung von *Melasse* sehr geeignete Verf. (DRP. 146499; C. 1903. II. 1264) hat bereits, speziell in Frankreich, große Verbreitung gefunden. (Mon. scient. [4] 19. II. 721—22. Okt.) MACH.

H. Wichmann u. H. Zikes, *Ein neues Verfahren zur Reinzüchtung von Hefe*. Vf. verwenden quadrierte Deckgläschen von ca. 2 mm Maschenweite, die mit Würzelatine überzogen sind. In jedes Quadrat werden mittels einer sterilen Kapillare je ein Tröpfchen einer entsprechend verd. Aufschlämmung der Hefe in Bierwürze aufgetragen, ohne daß die Oberfläche der Gelatine geritzt wird. Die Tröpfchenplatte wird dann in üblicher Weise über eine BÖTTCHERSche Kammer oder auf einen hohlgeschliffenen Objektträger mit Vaselineverschluss gebracht. Das *Tröpfchenplattenverfahren* läßt ein rasches Auffinden der einzelnen Zellen, leichte Beobachtung ihrer Vermehrung unter den günstigsten Entwicklungsbedingungen, bequemes Abimpfen der Kolonie und größere Dauer der Kulturen zu. (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1905. August. Wien. Vers.-Stat. und Akad. f. Brauind. 2 S.; Sep. v. Vf.) MACH.

Julius Hirsch, *Der Einfluß von Formaldehyd auf die Vermehrungsenergie und Gärungsenergie, sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefearten*. Saccharose-Hefewasserlsgg. wurden mit der gleichen Anzahl Zellen verschiedener Hefearten beimpft, die ca. 1 Stde. bei 20° mit wechselnden Formalinmengen behandelt, hierauf zentrifugiert und mit W. entsprechend verd. worden waren. Aus den Veränderungen der Nährlsgg. bei 25° nach 4 Tagen, bzw. bei Eiskastentemperatur nach 8 Tagen, sowie aus der Zahl der Hefezellen wurde die Vermehrungsenergie nach PRIOR, die Gärungsenergie (die von 1 Million Zellen in der angegebenen Zeit zersetzte Zuckermenge in mg) u. das Inversionsvermögen (die von 1 Million Zellen umgesetzte Zuckermenge) ermittelt. Die Saccharomycesarten verhielten sich bei der Behandlung mit Formaldehyd verschieden. Auf die Vermehrungsenergie wirkten die geringsten Aldehydmengen, mit Ausnahme der bei 3° gehaltenen Hefe Saaz, in allen Fällen anregend. Hefe Saaz und Sacch. ellipsoideus I waren früher abgetötet als Sacch. pastorianus III und diese wieder rascher als Hefe Froberg und Logos. Das Gärungsmaximum wurde im allgemeinen erst bei bedeutender Abnahme der

Vermehrungsenergie erreicht, und das Ende der Gärung fiel, wenn nicht etwas früher, mit dem Abtöten der Zellen zusammen. In allen Fällen wurde ein Anwachsen der Inversion beobachtet, sobald keine Gärung u. Vermehrung vorhanden war; Formaldehyd hindert also die Zellen nicht, Invertin auszuscheiden. Bei Verss. über die Abtötung giftstarrer Zellen und zur Best. der Generationsdauer wurde beobachtet, daß die Kulturhefen widerstandsfähiger sind als die übrigen. (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. 1905. August. Wien. Vers.-Stat. und Akad. f. Brauind. 15 S.; Sep. v. Vf.)

MACH.

Kurt Teichert, *Beitrag zur Biologie des in Milch gezüchteten Bacillus typhi murium*. Von PFREIMBTNER ist empfohlen worden, die zur Mäusevertilgung bestimmten Kulturen des Mäusetyphus in Milch zu züchten und zu verwenden. Vf. zeigt, daß durch die Tätigkeit des Bacillus die Rk. der Milch nur in geringem Grade sauer wird und niemals eine Koagulation eintritt. Die Milchkulturen erwiesen sich lange für Feldmäuse virulent. Von einer längeren als höchstens vierwöchentlichen Aufbewahrung der Kulturen wird abgeraten. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 447—50. Okt. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen. Wreschen.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. A. Fabre, *Die spontane Vegetation und die gesunde Beschaffenheit des Wassers*. Vf. schreibt der Vegetation auf der Erdoberfläche einen großen Einfluss auf die Reinigung des W. von krankmachenden Organismen bei der natürlichen Bodenfiltration zu. Der Luftsauerstoff dringt bei der Vegetation langsam mit dem versickernden W. in den Boden ein, zerstört die organischen Stoffe des Bodens, begünstigt die Entw. und Wachstumsfähigkeit der Aeroben u. verhindert die Vermehrung der pathogenen Anaeroben, die auch, weil ohne Wert für die Pflanzen, beseitigt oder nach Verlust ihrer Virulenz den Aeroben nutzbar gemacht werden. Der Waldbau bietet deshalb besonders große Vorteile für die Assanierung des W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 537—39. [25/9].)

PROSKAUER.

Robert Stritter, *Über Körper im Serum normaler und pathologischer Milch, welche mit β -Naphthalinsulfochlorid reagieren*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat zu den Verss. frische, nicht über 4 Stunden alte Milch verwendet, aus der vorher durch die ALMÉNSche Gerbsäure-Essigsäurelsg. sämtliche Eiweißkörper entfernt worden waren. Aus der klaren Fl. wurde das Tannin mit Bleizucker u. aus dem Filtrat davon das Blei durch H_2S beseitigt. Nach Entfernen des H_2S durch leichtes Erwärmen wurde etwa vorkommende Hippursäure mittels Ä. ausgeschüttelt, dem $\frac{1}{10}$ seines Vol. Ä. zugesetzt war. Hippursäure wurde aber nicht nachgewiesen. Nach vorsichtigem Alkalisieren wurde dann mit 10%ig. äth. β -Naphthalinsulfochloridlsg. 3 Stunden lang geschüttelt. Die wss., vom Ä. getrennte Fl. wurde mit HCl angesäuert und über Nacht im Eis stehen gelassen, worauf die über dem entstandenen Bodensatz stehende Fl. abgehebert und mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt wurde. Der Bodensatz löste sich in h. A. auf; die alkoh. Lsg. wurde mit Tierkohle entfärbt, vorsichtig eingeeengt und die so konz. Lsg. stehen gelassen. Der mit Baryt zur Verjagung etwaiger Ammoniumverb. eingedampfte Rückstand ergab nur ganz minimale N-Mengen (2 mg N für 100 cem Milch).

In der ammoniumsulfathaltigen Fl. liefs sich eine Aminoverb. nicht nachweisen. Es konnte also die Ggw. einer Aminoverb. oder eines Körpers, der mit dem β -Naphthalinsulfochlorid in Wechselwrkg. getreten wäre, in n. frischer Milch nicht positiv aufgefunden werden; für sehr wahrscheinlich aber darf man doch annehmen,

dafs eine N-Verb. besteht, wenn auch in sehr geringer Menge, die mittels des Chlorids aus dem Milchserum isoliert werden konnte. Unterss. der Milch mit dem Chlorid bei verschiedenen Erkrankungen sind im Gange. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 44—47. Okt. Lab. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen Kiel.) PROSKAUER.

Bruno Czaplicki, *Die Homogenisierung der Milch als Nährboden für Bakterien*. Die stärkste Entw., die bedeutendste Peptonisation und die intensivste Entfärbung fanden — bei Verss. mit 40 Bakterienarten — in verd. pasteurisierter Milch statt; in unverd. Milch, die ebenso pasteurisiert war, war die Entw. schwächer, am schwächsten aber in der unverd., überwärmten Milch. Je länger u. bei je höherer Temperatur die unverd. Milch erwärmt wird, desto schwieriger wachsen in ihr die Bakterien. Die Rk. der Milch stand nicht regelmäfsig im engen Zusammenhange mit ihrer Koagulation. Unverd., pasteurisierte Milch wurde nicht immer von der nämlichen Bakterienart koaguliert, wie dies Verss. mit Choleravibrionen verschiedener Herkunft zeigten, dagegen trat die Koagulation bei verd. pasteurisierter Milch immer rasch und unabhängig von der Herkunft der Choleravibrionen ein. Das verschiedene Verhalten der Milch gegenüber diesen Mikroben wird hauptsächlich durch ihren verschiedenen Zucker- und Fettgehalt und durch ihre ungleichmäfsige Zubereitung in den Laboratorien (z. B. übermäfsige Erwärmung) bedingt. — Als Nährboden wurde zum Vergleich mit Milch auch noch eine Auflösung des als Galakton in den Handel kommenden Milchpulvers untersucht.

Vf. empfiehlt, die Milch für Zwecke der Bakterienzüchtung mit gleichen Teilen W. zu verdünnen und fraktioniert an drei aufeinanderfolgenden Tagen 40 Minuten lang bei 90—92° zu erwärmen; während der 24stündigen Unterbrechungen bewahrt man die Milch bei 35° auf. — Vf. macht schliesslich auf die Gefahren aufmerksam, welche vornehmlich die mit infiziertem W. verd. Milch als Krankheitsüberträger spielen kann. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 450—56. Okt.) PROSKAUER.

Heinrich Wichmann, *Japanisches Bier*. In 2 Proben pasteurisierten, japanischen Bieres wurden keine Bakterien und Sprosspilze, dagegen einzelne Mycelien von höheren Fadenpilzen gefunden. Da diese Pilze keine Bedeutung für die Haltbarkeit besitzen, können die Biere praktisch als keimfrei gelten. Nach dem Gehalt an A. (3,03, bezw. 4,25 g), Extrakt (5,14, bezw. 4,81 g) und der D. (1,0134, bezw. 1,0115) sind es kräftig eingebraute Biere von hoher Vergärung. Der deutliche Pasteurisiergechmack beeinträchtigte einigermaßen die Qualität des lichten, fein gehopften Bieres. Die Unters. läfst erkennen, dafs die japanische Brauindustrie eine hohe Stufe erreicht hat. (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. 1905. August. Wien. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. 2 S.; Sep. v. Vf.) MACH.

K. Micko, *Hydrolyse des Fleischextraktes*. Nach Vfs. Unterss. des LIEBIGSchen Fleischextraktes (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 5. 193; C. 1902. I. 890) beträgt der N-Gehalt in dem nach BÖMER mit Zinksulfat aussalzbaren Anteil 1,63% oder, mit dem Faktor 6,25 multipliziert, 10,20% des Fleischextraktes. Diese „Albumosen“ zeigen die allgemeinen Rkk. der Eiweifsstoffe. Für die Ggw. nennenswerter Mengen Leim fanden sich keine Anhaltspunkte. Das Filtrat des $ZnSO_4$ -Nd. gab direkt geprüft keine Biuretrk.; es zeigte auch nach Beseitigung des Zinks u. vorsichtige Einengung keine deutliche Biuretrk. Bei 9,27% Gesamt-N des Fleischextraktes können 0,39% N auf NH_3 , 1,63% auf Albumosen, 1,80% auf Kreatinin, 0,70% auf Xanthinkörper, zusammen 4,52%, so dafs noch 4,75% N auf Stickstoff unbekannter Herkunft entfallen. Nun haben E. FISCHER u. ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 81; C. 1903. II. 580) durch künstliche Verdauung des Kaseins und ebenso aus einer Reihe von Eiweifskörpern eine Gruppe von Körpern, die Polypeptide, als

Abbauprodukt der Eiweißstoffe gewonnen, welche zwar kein Biuretreaktion geben, wohl aber bei der Hydrolyse dieselben Aminosäuren liefern wie die ursprünglichen Eiweißstoffe selbst. Das Ausbleiben der Biuretreaktion ist somit kein Beweis für die Abwesenheit hochmolekular zusammengesetzter Körper, welche den Eiweißstoffen nahe stehen. Vfs. Arbeit hat zum Ziel die Beantwortung der Frage, ob im Fleischextrakt derartige polypeptidartige Stoffe vorhanden sind.

Zur Hydrolyse des Fleischextraktes wurde das Esterverfahren von FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 151; C. 1901. II. 691) benutzt, damit verbunden eine Untersuchung des nicht veresterten Teiles, ferner des Fleischextraktes auf Hexonbasen und Tyrosin und eine gesonderte Hydrolyse der Albumosen als des mit $ZuSO_4$ aussalzbaren Anteiles.

Im salzsauren Vorlauf des veresterten Fleischextraktes hat Vf. vorwiegend Milchsäureester, dann auch Bernsteinsäureester gefunden. Der Hauptbestandteil der in A. unl., bzw. swl. Aminosäuren war Alanin. Ausser diesem wurden Glykokoll u. Leucin nachgewiesen, welche beide der Menge nach jedoch weitaus zurücktraten. Die Aminovaleriansäure liefs sich mit Sicherheit nicht nachweisen, aber vermuten. Den rohen Aminosäuren war eine nicht unbedeutliche Menge einer sirupartigen M. beigeemengt, die noch weiter analysiert werden soll (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 393—415. 1/10. Graz. Staat. Untersuchungsanst. f. Lebensmittel.) Woy.

Analytische Chemie.

A. Skrabal, *Zur Kinetik der Oxydationsvorgänge. Die Permanganatoxalsäurereaktion.* Bei den meisten Oxydationsreaktionen entsteht zunächst ein labiles Zwischenprodukt; seine Bildung erfolgt langsamer als sein Zerfall, daher mufs sie für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges maßgebend sein. Dies gilt z. B. für die vom Vf. studierte Permanganatoxalsäurereaktion (Z. f. anorg. Ch. 42. 1; C. 1904. II. 1601), bei welcher intermediär die Manganstufe auftritt. Bei dieser gekoppelten Reaktion wirkt Manganoxalsalz als Induktor, indem es mit dem Permanganat Manganoxalsalz bildet, und dieses dann durch die Oxalsäure reduziert wird. Ähnlich wie die Oxydation von Oxalsäure verläuft wahrscheinlich diejenige von HCl , HJ u. Fe^{++} -Salzen. (Z. f. Elektrochemie 11. 653—56. 6/10.) SACKUR.

Oswald Schreiner, *Ein einfaches Kolorimeter von allgemeiner Anwendbarkeit und Bemerkungen über kolorimetrische Methoden und Apparate.* Vf. bespricht die allgemeinen Gesichtspunkte, die für die Wahl kolorimetrischer Methoden maßgebend sind, und erörtert die Faktoren, durch welche die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methoden bestimmt wird. Es wird sodann ein Kolorimeter von allgemeiner Anwendbarkeit beschrieben. Betreffs der Einzelheiten mufs auf das Original und die in demselben enthaltenen Abbildungen verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1192—1203. Sept. Washington, D. C. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

F. Pannertz, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Leuchtgases.* Vf. hat eine früher (J. f. Gasbel. 44. 936) von ihm angegebene Abänderung des BUNSEN-SCHILLINGSchen Apparates zur Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen dahin verbessert, dafs er statt der zwei ineinanderstehenden Zylinder zwei nebeneinander, in Stativen ruhende, kugelige, oben und unten in enge Röhren auslaufende Glasgefäfsse (HEMPPELSche Explosionspipetten) verwendet, die unten durch einen Gummischlauch verbunden sind. Das eine Gefäfs (die Mefspipette) trägt an den beiden Röhren je eine Ringmarke, sowie oben zwei Metallhähne, von denen der eine zur Zuleitung des zu untersuchenden Gases dient, der andere, ein

Dreiwegbahn, die Verb. mit der äußeren Luft, bezw. mit dem aufgelöteten, feindurchlochtem Pt-Blättchen herstellt. Das andere Gefäß ist oben offen. Die Messpipette wird unter entsprechendem Heben und Senken des einen Gefäßes, was durch zwei Tischchen von abgepaßter Höhe erleichtert wird, mit der nötigen Menge W. und darauf mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, dessen Auströmungsgeschwindigkeit durch die Dauer des Emporsteigens der Wassersäule zwischen den beiden Ringmarken bestimmt wird. — Der App. wird in geprüfter Form von der Firma W. MÜLLER, HILLENHAGEN Nachfolger in Krefeld hergestellt. (J. f. Gasbel. 48. 901—2. 7/10. Krefeld.) HAHN.

Hugo Hermann, *Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen*. Bei den Verbesserungen der Elementaranalyse seit LIEBIG wurde übersehen, daß außer den leicht erkennbaren Fehlerquellen (Hygroskopizität des CuO und der Kautschukstopfen etc.) den Verf. auch andere Mängel anhaften. Zur Aufsuchung solcher verbrannte Vf. N-, S-, Cl-, Br-, und J-haltige Substanzen — bei solchen Körpern, die nur aus C, H und O bestehen, ist die Verbrennung fast immer durchführbar — nach DENNSTEDT (Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903) und stellte fest, daß die analytische Best. gasförmiger Verb. durch Absorption in Schiffchen, welche entsprechend beschickt und in die Bahn des Gasstromes gebracht werden, sehr gute Resultate liefern kann (bei N und J). Bei der Analyse organischer Körper wurden jedoch die beträchtlichen Fehler zu wenig gewürdigt, die infolge der Absorption von H₂SO₄, bezw. Halogenen durch Glasrohr und Kontaksubstanz gemacht werden können. — Aus den Einzelresultaten sei hervorgehoben, daß entgegen CALBERLA, (J. f. pr. Chem. 104. 232), Silber bei heller Rotglut Stickoxyde nicht vollständig zu zerlegen vermag. Die der Absorption entgangenen Stickoxyde werden im Natronkalkrohr zurückgehalten und kompensieren den meist negativen Fehler der CO₂-Best. (Z. f. anal. Ch. 44. 686—98. Wien. Analyt. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

S. S. Sadtler, *Einsatztiegelmethode zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen*. An Stelle der CARIUSSchen Methode empfiehlt Vf. die folgende, auf der Anwendung eines Einsatztiegels beruhende Methode.

Der App. besteht aus dem Aufsentiegel, einem konischen, 1½—2 Zoll hohen Platintiegel mit gerade verlaufenden (nicht ausgebauchten) Wänden und gut schließendem Deckel, u. einem Einsatztiegel. Der Aufsentiegel hat am Boden eine cylindrische Einbuchtung, um die hoch erhitze Zone im Einsatztiegel zu vergrößern. Der Einsatztiegel hat Wände, die denen des Aufsentiegels nahezu parallel sind, wenn er umgekehrt in den Aufsentiegel eingesetzt wird, hat also am eigentlichen Tiegelboden einen größeren Durchmesser als am offenen Ende. Am Boden des Einsatztiegels sind kleine Platinringe angelötet, die den Einsatztiegel in centrischer Stellung im Aufsentiegel erhalten. Am offenen Ende des Einsatztiegels sind die Wände so dünn als möglich, damit das Wärmeleitungsvermögen herabgesetzt wird. Der Einsatztiegel ist so in den Aufsentiegel eingepaßt, daß der obere Rand des Einsatztiegels auf dem Boden des Aufsentiegels gerade in der Mitte zwischen der centralen Einbuchtung und den Wänden aufsitzt.

Die Ausführungsweise der Methode variiert etwas mit dem zu untersuchenden Material. Bei Fl., besonders bei S-haltigen, ist eine sorgfältige Isolierung beider Tiegel erforderlich, und sehr flüchtige Substanzen, wie z. B. CS₂, müssen in kleinen Kügelchen eingeschlossen werden. Von der zu analysierenden Substanz wird in den Einsatztiegel gerade so viel eingewogen, als notwendig ist, um gut wägbare Ndd. zu erhalten. Von S-haltigen Verb., die 1% S enthalten, wird ca. 1 g genommen u. ebensoviel von 5% Halogen enthaltenden Verb. Der Tiegel

wird dann mit einem Gemisch aus gleichen Teilen MgO u. Na₂CO₃ (beide vollkommen entwässert) unter mäsigem Eindrücken nahezu gefüllt. Obenauf bis zu glatter Füllung wird eine Schicht von reinem MgO gebracht, damit der Boden des Platintiegels durch bei der hohen Erhitzung entstehendes NaOH nicht angegriffen wird. Auf den Boden des Aufsentiegels wird dann so viel frisch ausgeglühter Asbest gebracht, daß beide Tiegel sich nicht direkt berühren können, der Aufsentiegel über den Einsatztiegel gestülpt u. beide Tiegel umgekehrt. Der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln wird nun ca. ¼ Zoll hoch mit dem Magnesiagemisch gefüllt u. der Tiegel in die Öffnung einer dünnen, aber festen Asbestpappe so eingesetzt, daß möglichst nur der Boden und nicht die Wände des Tiegels der direkten Einw. der Flamme ausgesetzt sind. Es wird nun mit sehr kleiner Bunsenflamme so erhitzt, daß die Flamme sich hauptsächlich in der Einbuchtung des Bodens befundet. Wenn nach 3—4 Min. aus dem Tiegel keine Gase mehr entweichen, wird stärker erhitzt. Sobald kein Geruch mehr wahrnehmbar ist, wird der Tiegel in eine größere Öffnung einer Asbestpappe eingesetzt und 10 Min. lang so erhitzt, daß der Tiegel bis zur Hälfte rotglühend wird. Nach dem Abkühlen wird der Einsatztiegel etwas gehoben, durch vorsichtiges Klopfen der Inhalt in den Aufsentiegel fallen gelassen und die noch vorhandene Kohle vollkommen verbrannt. Bei S-Bestst. muß der Tiegelinhalt vor dem Zutritt der S-haltigen Flammengase geschützt werden. Die Lsg. der Schmelze wird bei S-Bestst. zur Oxydation von Sulfiten mit Brom behandelt und BaSO₄ in bekannter Weise gefällt. Auch bei Bestst. von Halogenen u. P werden die Schmelzen in bekannter Weise aufgearbeitet. Über die Best. von Halogenen gedenkt Vf. noch später eingehender zu berichten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1188—92. Sept. Philadelphia, Pa. Lab. of SAMUEL P. SADTLER and Son.)

ALEXANDER.

Th. Schumacher und E. Feder, *Über die Verwendung von Jodsäure in der Mafsanalyse*. Bei der Best. der SO₂ nach HAAS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 154) muß die von BEYTHIEN (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 6. 497; C. 1903. II. 311) beobachtete Tatsache berücksichtigt werden, daß das durch Verbrennung des Leuchtgases gebildete SO₂ beim Verjagen des Jods leicht in die Jodlsg. gelangt und hier zu H₂SO₄ oxydiert wird. In Aachen, dessen Leuchtgas im cbm 40—45 g S enthält, ergaben 50 cem 1/10-n. Jodlsg. auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Jods erhitzt, durch Fällung mit Bariumchlorid 4,5 mg BaSO₄. Vff. haben Verss. angestellt, ob sich die SO₂ nicht durch einfache Titration des aus Kaliumjodat durch Reduktion ausgeschiedenen Jods:



ohne Berücksichtigung der noch vorhandenen Jodatmenge bestimmen liefse. In s. Lsg. wirkt die gebildete H₂SO₄ bei Titration mit Na-Thiosulfat sofort weiter auf das hierbei entstehende NaJ unter Jodausscheidung ein, so daß im ganzen die fünffache Menge Jod, wie durch SO₂ allein ausgeschieden wird. Neutralisiert man jedoch vor der Titration die H₂SO₄ z. B. durch CaCO₃, so wird nur das erst ausgeschiedene Jod titriert. Die Ergebnisse fielen sehr genau aus. Der Durchgang der CO₂ ist auf 10—12 Gasblasen für die Minute zu beschränken.

Die bekannte Tatsache, daß ein Gemisch von Alkalijodid- und Alkalijodatlg. als ein ungemein scharfes Reagens auf S-Ionen zu gelten hat, kann zur Einstellung einer Na-Thiosulfatlg. durch n. Säure benutzt werden. Weiter läßt sich eine gemischte Lsg. von Alkalijodat u. Alkalijodid zur gelegentlichen schnellen Darst. von volumetrischen Jodlsgg. verwerten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 415—17. 1/10. Aachen. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

Woy.

O. Brunck, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in der Kohle*.

Wie Vf. (Z. f. anorg. Ch. 10. 222; C. 96. I. 9) mitgeteilt hat, rührt der bei der Zers. von Kaliumchlorat entstehende Geruch von einer Ozonbildung her. Auch molekularer Sauerstoff wird beim Überleiten über erhitzten Braunstein ozonisiert. Als besonders wirksamer Katalysator erwies sich das schwarze Kobaltoxyd, das man sich durch schwaches Glühen von Kobaltnitrat selbst herstellt. Auf Veranlassung von CLEMENS WINKLER hat Vf. schon früher Verss. angestellt, ob sich diese Wrkg. des Kobaltoxyds nicht verwenden lasse zur Verbrennung der organ. Substanz bei der Schwefelbest. Folgende Arbeitsweise hat sich am zweckmäßigsten erwiesen: Man mischt 1 g feingepulverte Kohle innig mit 2 g eines Gemenges von 2 Teilen entwässertem Na_2CO_3 , schiebt das Gemisch in einem geräumigen Porzellan- oder Pt-Schiffchen in ein etwa 30 cm langes Verbrennungsrohr, leitet Sauerstoff durch und erhitzt das der Einleitungsstelle abgewendete Ende des Schiffchens mit ganz kleiner Flamme, bis der Inhalt an dieser Stelle zu glimmen beginnt. Dann entfernt man die Flamme und reguliert die Verbrennung lediglich durch Vermehrung oder Verminderung der Sauerstoffzufuhr. Ein Aufhören des Glühens zeigt des Ende der Verbrennung an. Nach dem Erkalten laugt man den Inhalt des Schiffchens mit wenig w. W. aus u. filtriert. Das dichte Filter wäscht man mit W. aus, dem man etwas Sodalsg. zugibt, um ein Trüblaufen zu verhindern. Das alkal. Filtrat erwärmt man mit etwas H_2O_2 , um etwaiges Sulfit zu oxydieren, säuert dann an u. fällt SO_3 als BaSO_4 . Während eine unvollständige Verbrennung in keinem Falle beobachtet werden konnte, hält bei der Verbrennung sehr schwefelreicher Kohlenarten das Kobaltoxyd leicht etwas H_2SO_4 zurück, vermutlich in Form basischen Sulfats. In solchen Fällen trocknet man den Nd., l. nach Einäscherung des Filters denselben in wenig Salzsäure, filtriert u. fällt das Filtrat mit BaCl_2 . Die BENDERsche Abänderung (Z. f. angew. Ch. 18. 293; C. 1905. I. 1046) ist zwar eine wesentliche Verbesserung der ESCHKA'schen Methode, gibt aber keine Gewähr, daß nicht Schwefel in Form gasförmiger Verbb. entweicht. Im allgemeinen stimmen die nach der Kobaltoxydmethode erhaltenen Werte gut mit denen nach ESCHKA überein. In Fällen, wo sie höher auskamen, wurden diese höheren Werte durch S-Best. in der BERTHELOT'schen Bombe, die LANGBEIN ausführte, als die richtigen bestätigt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1560—62. 29/9. [11/7.] Freiberg i/S. Chem. Lab. der Kgl. Bergakademie.)

Woy.

Charles R. Mc Cabe, *Notiz über die gravimetrische Bestimmung von Schwefel in Stahl und Eisen*. Zur Vermeidung der Gefahr, daß während der lebhaften Einwirkung der lösenden HNO_3 auf die Späne etwas S unoxydiert entweicht, empfiehlt Vf., in folgender Weise zu verfahren: 5 g Späne werden in einem Literkolben mit doppelt durchbohrtem, am spitzen Ende angekohlten Korkstopfen gebracht. Durch die eine Bohrung führt ein mit Hahn versehenes Trichterrohr, durch die andere ein ein wenig unter dem Korke endigendes Glasrohr von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser und 18 Zoll Länge. Dieses Glasrohr ist am oberen Ende in eine Spitze ausgezogen. In den Trichter werden bei geschlossenem Hahn 50 ccm konz. HNO_3 gebracht und der Hahn so geöffnet, daß nicht mehr als zwei Tropfen in der Sekunde in die Flasche einfließen. Wenn alle S. eingetropft ist, wird der Hahn geschlossen und der Kolben gelinde erwärmt, bis die Späne vollkommen gelöst sind. Die Lsg. wird dann in eine Schale übertragen, der Kolben mit konz. HCl ausgespült u. die Lsg. über kleiner Flamme nur gerade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 40 ccm konz. HCl gelöst, die Lsg. nahezu zur Trockne verdampft, verd. u. filtriert. Das Filtrat wird bis zu beginnendem Sieden erhitzt und mit 10 ccm 10%iger BaCl_2 -Lsg. versetzt. Die Lsg. wird dann wieder eingedampft, bis FeCl_3 -Kristalle sich auszuscheiden beginnen, mit 175 ccm k. W. verd. und 6 Stdn. lang bei Zimmertemperatur oder 2 Stdn. lang in fließendem W.

stehen gelassen. Nach den Erfahrungen des Vf. ist diese Vorsichtsmaßregel, wegen des lösenden Einflusses, den die saure FeCl_3 -Lsg. auf BaSO_4 ausübt, von großer Wichtigkeit. Die Resultate stimmen, wenn die Späne fein sind, u. die Lsg. schnell erfolgt, speziell bei Gußeisen sehr genau mit den nach der Evolutionsmethode erhaltenen überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1203—4. Sept. Monessen, Pa.)

ALEXANDER.

M. Couleru, *Chloratbestimmungen und Ausbeuteberechnungen in der elektrolitischen Industrie der Chlorate*. Von den chemischen Methoden der Chloratbest. zieht Vf. die KMnO_4 -Methode der Jodmethode vor. Bedeutet x die Anzahl Ampèrestunden, v die Elektrodenspannung, y die gefundene Chloratmenge in g, so ist

Ampèreausbeute = $\frac{100 y}{x \cdot a}$ und Energieausbeute = $\frac{100 y}{x \cdot v \cdot e}$. Die Werte für a sind 0,7635 g KClO_3 , 0,6640 g NaClO_3 , 0,9485 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, die Werte für e : 0,3054 g KClO_3 , 0,2656 g NaClO_3 , 0,3794 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$.

Die indirekten Methoden beruhen auf gasanalytischer Grundlage. Der gebildete H ist durch O und Spuren von Cl und Chlorprodd. verunreinigt, deren Menge von der Stromausbeute abhängig ist. Der O-Gehalt des Gases kann als Kriterium der mehr oder minder richtigen Stromausnutzung dienen. Man kann den O-Gehalt durch Absorption mit Pyrogallollsg. bestimmen oder noch einfacher mit einer Gaswaage, etwa der LUXschen, da die Gewichtsunterschiede zwischen H u. O genügend groß sind. Hat der Betriebsleiter ein genaues registrierendes Voltmeter einerseits, eine registrierende LUXsche Gaswaage andererseits, so wird er den Gang der Elektrolyse genau überwachen können. (Chem.-Ztg. 29. 1072—74. 7/10. Genf.) WOY.

F. Winteler, *Über Gehaltsbestimmung hochkonzentrierter Salpetersäure durch das spezifische Gewicht*. Vf. erwidert die LUNGESchen Ausführungen (S. 1050) gegen Vfs. Arbeit S. 512. Es sei selbstverständlich, daß er mit normal geeichten Gefäßen bis 15° unter Zugrundelegung von W. von 4° und Luftleere gearbeitet und möglichst reine HNO_3 benutzt habe, die ja jetzt leicht herzustellen sei. Daß gegen die Ungenauigkeit der LUNGE-REYSchen Zahlen bisher kein öffentlicher Einspruch erhoben wurde, liegt wohl daran, daß für die Best. des Verkaufswertes nicht die D.D. maßgebend sind, sondern der titrimetrische Gehaltsnachweis. Die Frage, welche Tabelle nun die richtige sei, läßt sich nicht durch Vergleich der bisher veröffentlichten Tabellen entscheiden, sondern durch neue exakte Verss. Während sich in der von LUNGE S. 1050 gegebenen Kurve nur ein Knickpunkt zeigt, hat LUNGE in der Originalpublikation (LUNGE u. REY, Z. f. angew. Ch. 1891. 165; C. 91. I. 857) selbst erwähnt, daß bei den höchsten Konzentrationen Unregelmäßigkeiten nach seinen Beobachtungen eintreten, deren erhebliche Abweichungen von einer Geraden keine einfache Kurve ergeben, sondern mindestens 3 Knickpunkte bei 91,6, 96,3 und 97,5 zeigen, während S. 1050 der Knickpunkt bei 98,2 liegt. Das Vorhandensein einer sogenannten eutektischen Lsg. in konz. HNO_3 wird in LUNGES Erwiderung zum ersten Male öffentlich erwähnt. Es wird nicht schwer halten, nachzuweisen, ob dieser Knickpunkt bei 98,2 existiert. Vf. schließt hieran die Frage, warum derselbe Umstand nicht auch bei Salzsäure eintreten würde, während doch dort in LUNGE-MARCHLEWSKYS Tabelle die Zahlen bis zum Sättigungspunkt bei 38,5% auf einer völligen Geraden liegen. (Chem.-Ztg. 29. 1009—10. 27/9.)

WOY.

G. Lunge, *Über die spezifischen Gewichte von konzentrierter Salpetersäure*. Vf. beantwortet die Entgegnung WINTELEERS (s. vorst. Ref.) dahin, daß durch sie kein einziger seiner Einwürfe gegen WINTELEERS Tabelle widerlegt sei. Es stehen 6 veröffentlichte, unter sich nicht über 0,3% abweichende Tabellen gegen die eine WINTELEERSche Tabelle. Was die von BERL gezeichnete Kurve anbelangt, so

entspricht sie genau den im Texte gegebenen Daten, die nach ganzen Hundertsteln der D. fortschreiten, und sind für diese richtig. Sie sind auch völlig hinreichend zur Demonstration der Abweichung der WİNTELErschen Zahlen von denen der anderen Beobachter. Benutzt man sämtliche Daten der Beobachtungen von LUNGE und REY, so ändert sich die Kurve natürlich ein wenig. Das Verhalten der Salzsäure kann mit dem der HNO_3 garnicht in Vergleich gezogen werden. (Chem.-Ztg. 29. 1072. 7/10.) Woy.

Carl Friedheim, O. Decker und E. Diem, *Über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän und die Bestimmung des ersteren*. Bei der Best. der rationellen Formel der sich von Arsensäure, Vanadinsäure und Molybdänsäure ableitenden, ungemein kompliziert zusammengesetzten hochmolekularen Verb., in denen das As gering ist, sind sehr genaue Trennungen der genannten SS. erforderlich. Vff. besprechen zunächst bisher angegebene Trennungsverf. (SCHMITZ-DUMONT, PUFÄHL). Bei der Abscheidung von Arsen aus einer ammoniakal. Lsg. von Arseniat und Molybdat ohne vorherige Spaltung mit konz. H_2SO_4 beeinflusst, wie Vff. zeigen, die Ggw. von 9 Mol. MoO_3 die Genauigkeit der As-Best. nicht, aber mit steigendem Mo-Gehalte findet ein geringes Anwachsen der Werte für Arsensäure statt, was offenbar auf ein Mitfallen von Molybdäntrioxyd und Magnesiummolybdat zurückzuführen ist. In Ggw. von H_2SO_4 wird der As-Gehalt in Übereinstimmung mit früheren Angaben von FRIEDHEIM und MICHAELIS (Z. f. anal. Ch. 34. 538; C. 96. I. 67) wegen Mitfallens von basischem Magnesiumsulfat fast durchweg zu hoch gefunden, und zwar wächst der Fehler im allgemeinen mit steigendem H_2SO_4 -Gehalte. Es ist alsdann doppelte Fällung nötig.

Für die Analyse des As-V-Molybdates ergibt sich folgendes Verf.: Die schwefelsaure Lsg. des Salzes wird mit H_2SO_4 unter Druck gefällt, das Sulfidgemenge abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem W. auf einem glatten Filter ausgewaschen. Der Nd. wird möglichst vollständig in eine Schale gespritzt, deren Inhalt auf dem Wasserbade eingedampft und der auf dem Filter verbliebene Rest mittels einiger Tropfen konz. Bromw. gel., das überschüssige Bromw. verdampft und sodann in üblicher Weise mit HNO_3 resp. Königsw. oxydiert. Die erhaltene Lsg. wird auf dem Wasserbade bis zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft und hierauf die beschriebene doppelte Fällung mit Magnesia Mischung vorgenommen und das As in üblicher Weise bestimmt. Im Filtrat der ersten Fällung wird nach dem Fortdampfen des A. das Molybdän in der Weise abgeschieden, dass man mit Ammoniumpolysulfid erwärmt, sodann mit Salzsäure oder H_2SO_4 schwach ansäuert, das Sulfid im Goochtiegel sammelt und in üblicher Weise in Molybdäntrioxyd überführt. Das Filtrat der ursprünglichen Fällung mit H_2S dient zur mäsanalytischen Best. des Vanadins mit Permanganat. Da aber beim Arbeiten mit H_2S unter Druck das V zu einem Gemenge von V_2O_4 und V_2O_5 reduziert wird, dampft man das Filtrat in einer Porzellanschale ein, spült in einen Literkolben über, oxydiert in mäsigter Wärme mit $\frac{1}{20}$ n. KMnO_4 , reduziert jetzt erst mit SO_2 und titriert endgültig mit KMnO_4 .

Vff. haben noch eine weitere Trennungsmethode ausgearbeitet, die besonders bei geringen As-Mengen angebracht ist. Zu je 1 g der in den Kolben hineingewogenen Substanz werden $1-1\frac{1}{2}$ g KJ und 70 ccm HCl (D. 1,19) hinzugesetzt, der Kolben sodann mit dem gut eingeschliffenen Ableitungsrohr verschlossen und die Dest. sofort unter guter Kühlung der Vorlage begonnen. Nach 20 Minuten ist As völlig abdestilliert. Man verdampft alsdann den Inhalt der Dest.-Vorlage auf dem sd. Wasserbade unter dauerndem Zusatz von Chlorwasser bis zur Sirupkonsistenz, nimmt mit etwas W. auf, übersättigt mit NH_3 und fällt mit Magnesia-Mischung. Auch die Überführung und Wägung als As_2O_5 durch Überspülen des sirupösen Rückstandes in einen Pt-Tiegel, Eindampfen auf dem Wasserbade zur

Sirupdicke und allmählichem Erhitzen auf dem Finkenerturm bei 435—450° ist zu empfehlen. Doch muß das As_2O_3 über P_2O_5 als Trockenmittel stehen gelassen werden, soll es nicht W. anziehen. Der Inhalt des Dest.-Kolbens enthält Mo und V in bereits reduziertem und daher zur Trennung durch H_2S besonders geeignetem Zustande. Er wird mit h. W. in eine Druckflasche gespült und mit H_2S gefällt, worauf das Molybdäntrisulfid abfiltriert, in Trioxyd übergeführt und als solches gewogen wird. (Z. f. anal. Ch. 44. 665—86. Sept. Bern. Anorgan. Lab. der Univ.)

Woy.

C. Reichard, *Über den Nachweis des Natriums neben dem Lithium und die quantitative Bestimmung der Natriumverbindungen neben denen des Lithiums durch Kieselfluorwasserstoffsäure*. Vf. hat gefunden, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure ein vorzügliches Reagens zu Trennungen innerhalb der Alkaligruppe ist. Aus der möglichst konz. Lsg. von Na, K und Si werden durch sie K und Na als Fluorsilikate gefällt, während Li in Lsg. bleibt. Den Nd. führt man durch H_2SO_4 in Sulfat über und kann beide Alkalien indirekt durch Wägung der Sulfatsumme und Best. des SO_3 bestimmen. Solange Li anwesend ist, ist die Fällung des SO_3 nicht angängig, da BaSO_4 stets stark Li-haltig ausfällt. Auch Kaliumplatinchlorid fällt Li-haltig aus. Wie weit Pikrinsäure und Weinsäure in den Alkaligemischen zur Abscheidung des K anwendbar wird, will Vf. noch prüfen. Zahlenmäßige Beläge finden sich in der Arbeit nicht. (Chem.-Ztg. 29. 861—62. 16/8.)

Woy.

Georg Hattensaur, *Über Zinkbestimmung*. Vf. vermischt in der Arbeit von NISSENSON u. KETTEMBEIL (S. 1124) die Erwähnung der Methode von SCHNEIDER (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 1881. 523). Diese vielfach erprobte Methode ist allseitig als sehr genau bekannt und durch die Überführung von ZnS in ZnO noch vereinfacht. Dieses Abrösten gelingt glatt, wenn man das das ZnS enthaltende, noch feuchte Filter auf einem flachen Ansiedescherben, wie sie die königl. sächs. Tonwarenfabrik in Mulden in den Handel bringt, zuerst vor einer glühenden Gasmuffel abtrocknet und verkohlt und dann ungefähr bei Silberschmelzhitze und geöffneter Muffeltür der Abröstung unterzieht. ZnS -Mengen, welche selbst aus reichsten Geschicken und 1 g Einwage resultieren, werden auf diese Weise in längstens $\frac{1}{2}$ Stunde vollkommen in ZnO übergeführt. (Chem.-Ztg. 29. 1037. 30/9. [23/9.] Wien.)

Woy.

Ed. Donath, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans mittels Wasserstoffsperoxyds*. Vf. hat 1887 gemeinsam mit ZELLER im Repertorium f. anal. Chemie die Trennung des Mn von Zn und Ni durch H_2O_2 behandelt. Dieser Arbeit wird weder von JANNASCH, noch von FRIEDHEIM Erwähnung getan, weshalb Vf. zwecks Wahrung der Priorität auf sie hinweist. (Z. f. anal. Ch. 44. 698—99. Sept. [Juli.] Brünn.)

Woy.

Hugo Kunze, *Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Eisensorten*. Unter Hinweis auf die Arbeit von RUBRICIUS (S. 709) kann Vf. die Brauchbarkeit der PROCTER SMITHSchen Methode bestätigen. Er benutzt sie in folgender Ausführung: Man löst in einem Becherglaskolben von 100 ccm (sogenannten Philippsbecher) von Flußeisen oder Stahl 0,2 g in 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) auf und vertreibt durch Kochen alle nitrosen Dämpfe. Hierauf gibt man 10 ccm Silbernitratlsg. (17 g AgNO_3 in 10 l W.) hinzu, mischt durch Umschwenken des Kölbchens, bringt etwa 1 g festes Ammoniumpersulfat in die Lsg. und läßt kurze Zeit in mäxiger Hitze stehen. Tritt hierbei eine Trübung durch Ausscheidung von Superoxyd ein, so ist der Mangan Gehalt der Probe höher als 0,7—0,8%. Man verwirft alsdann diese Probe und macht eine neue Einwage mit nur 0,1 g. Nach dem Er-

kalten verd. man auf etwa 40—50 ccm und titriert mit einer Lsg. von As_2O_3 (etwa 5 g As_2O_3 und 15 g HCO_3 in 101 W.), bis der Umschlag von Rot in Grün eintritt, welcher Übergang sehr scharf ist. Einen Normalstahl von bekanntem Mangan-gehalt behandelt man zur Titerstellung der arsenigen S. auf gleiche Weise. Diese SMITHSche Best. verdient in allen Hüttenwerken eingeführt zu werden und besonders da, wo es sich täglich um eine große Anzahl von Bestst. handelt. (Chem.-Ztg. 29. 1017—18. 27/9. [21/9.] Borsigwerk O/S.) Woy.

Charles P. Flora, *Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums in Lösungen von Kadmiumsulfat*. In einer früheren Arbeit wurde die Best. von Cu, Ag u. Ni mit rotierender Kathode mitgeteilt (Am. J. Science, SILLIMAN 17. 320; C. 1903. I. 1372). Hier hat Vf. diese Methode und die Apparatur zur Best. des Kadmiums verwandt. I. H_2SO_4 -saure Lösungen. Es wurden Lsgg. hergestellt, die ca. 16,6 g Salz im l enthielten. Diese wurden mit Büretten abgemessen, verd. und, mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 angesäuert, elektrolysiert. Z. B. wurden in 30 ccm einer Lsg. in 3 Verss. mit Stromdichten von 3—7,5 Amp. auf 100 qcm gefunden 0,1224, 0,1223, 0,1226. Wichtig ist mit nicht größerer Verdünnung als 0,2—0,25: 45—50 ccm W. zu arbeiten, nicht mehr als 0,2—0,25 g Metall niederzuschlagen und die Stromdichte nicht höher als angegeben werden zu lassen. Zweckmäßig wird CdSO_4 (mit 0,2—0,25 g Cd) in 45—50 ccm W. gel., die Lsg. mit 15 Tropfen verd. H_2SO_4 versetzt u. elektrolysiert. In 15 Minuten ist die Elektrolyse beendet. Dann neutralisiert man mit NH_3 , entfernt die Kathode und wäscht mit W. und A. II. In acetathaltigen Lösungen geht man am besten vom Sulfat aus und verd. auf 60—65 ccm, weil der Nd. sonst schwammig wird. III. In cyanidhaltigen Lösungen hat die Methode, wie immer, gute Resultate gegeben. Stromstärke und Menge des Elektrolyten konnten weitgehend geändert werden. Man fällt das Cd mit NaOH , löst den Nd. mit KCN und verd. auf 65 bis 70 ccm. IV. In Lösungen von Pyrophosphaten können ebenfalls brauchbare Resultate erhalten werden. V. Orthophosphatlösungen geben leidliche Werte, wenn man das Cd mit Dinatriumhydrophosphat fällt, den Nd. mit 5 ccm H_3PO_4 (1 : 7) löst und die Lsg. bei 8 Volt und einer Stromdichte bis 9 Amp. elektrolysiert. VI. Versuche mit Oxalatlösungen zeigten kein brauchbares Resultat. VII. Die günstigsten Ergebnisse traten in Lsgg. mit Harnstoff ein, wenn mit 11,8 Volt gearbeitet wurde. Mit Formaldehyd in Ggw. von H_2SO_4 war die Metallschicht immer gut. Kaliumformiat ist für dieses Verf. nicht zu empfehlen, ebensowenig wie NH_4 -Tartratlsgg. Enthielt die Lsg. nur Weinsäure, dann waren die Werte gut. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 268—76; Z. f. anorg. Ch. 47. 1—12. 3/10. [30/7.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Charles P. Flora, *Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen*. Vgl. das vorstehende Referat. In H_2SO_4 -haltigen Lsgg., 10 Tropfen S. (1 : 4) auf 45 ccm Lsg. entsprechend ca. 0,1 Cd, erhält man gute Resultate. Unbrauchbar sind acetathaltige Lsgg. mit u. ohne K_2SO_4 . Wenn ebenso wie beim Sulfat das Schäumen vermieden wird, gibt die Anwendung cyanidhaltiger Lsgg. gute Resultate. Kaum minder verwendbar sind Lsgg., welche Pyrophosphat enthalten. Die Ndd. in Ggw. freier Phosphorsäure sind nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl gut. Phosphatlsgg. sind nicht zu empfehlen, Oxalatlsgg. unbrauchbar. Bei großer Sorgfalt kann man das Cd auch aus harnstoffhaltigen Lsgg. heraus elektrolysieren. Vom Formaldehyd setzt man zweckmäßig weniger als beim Sulfat hinzu, läßt die Spannung 8 Volt nicht übersteigen und nimmt ein etwas größeres Volumen als 60 ccm. Formiate und Tartrate in der

Lsg. bewähren sich nicht. (Z. f. anorg. Ch. 47. 13—19. 3/9. [30/7.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Charles P. Flora, *Bestimmung des Kadmiams mit der rotierenden Kathode*. Lsgg. von Cd-Nitrat erwiesen sich für die Elektrolyse wenig geeignet. Nur Lsgg., in denen das durch NaOH gefällte Hydroxyd durch KCN wieder gel. war, schieden einen glänzenden, brauchbaren Metallnd. ab. Freie HNO_3 der Lsg. eines Cd-Salzes hinzugesetzt, verzögert oder verhindert die Metallfällung. Vf. stellte fest, daß 2 ccm HNO_3 (1:4) in 50 ccm Lsg. (ca. 1% freie S.) die Abscheidung des Cd völlig unterdrückt. Dafs Gesamtergebnis seiner vorstehend referierten Unterss. faßt Vf. dahin zusammen, daß die Bestst. des Cd als Sulfat in H_2SO_4 -, acetat-, Eg- oder KCN-haltiger Lsg. die besten sind. (Z. f. anorg. Ch. 47. 20—22. 3/9. [30/7.] New-Haven. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Hermann Passow, *Neue Untersuchungen über Hochofenschlacke*. Das Verf. von GARY und VON WROCHEM (S. 710) zum Nachweis freier *Hochofenschlacke im Zement* hält Vf. für unsicher, da nach seiner Ansicht die Schwebanalyse in allen bisher angewendeten Formen einzig u. allein zum qualitativen Nachweis von Hochofenschlacke im Portlandzement sich eignet. Hierfür gibt es aber weit einfachere u. ebenso sichere Methoden, da man z. B. u. Mk. die Ggw. sehr geringer Mengen von Hochofenschlacke im Zement nachweisen kann. — Gegenüber HEIDRICH (S. 718) bemerkt Vf., daß CO_2 auf Kalkverbb. nur dann einwirkt, wenn der Mörtel mit wenig W. angemacht wird. Sobald der Wasserzusatz einen bestimmten Prozentsatz überschreitet, hört die Rk. fast ganz oder ganz auf. Die Schlusfolgerungen HEIDRICHs sind daher nach Vf. falsch. CO_2 wirkt chemisch nur in geringem Grade auf glasige, sehr energisch auf entgaste Schlacken ein. So nahm eine glasige Schlacke nur 2,78%, die entgaste 13,89% CO_2 auf unter B. von 6,32, bzw. 31,57% CaCO_3 . Die W.-Aufnahme ist nur gering und von untergeordnetem Einfluss auf die Temperaturerhöhung. Diese ist bei den entgasten Schlacken im CO_2 -Strome auf die Abspaltung reaktionsfähiger Kalkverbb. beim Entglasungsprozess zurückzuführen. Überhaupt muß man bei derartigen Unterss. stets nach gleicher Weise arbeiten, während HEIDRICH die vom Vf. dem Kgl. Materialprüfungsamte mitgeteilte Methode nicht befolgt hat. (Stabl u. Eisen 25. 1128—29. 1/10.) ROTH-Breslau.

J. K. Haywood u. B. H. Smith, *Eine Untersuchung der Wasserstoffsperoxyd-methode zur Bestimmung von Formaldehyd*. Auf Grund von Verss. über den Einfluss verschiedener Faktoren (Konz., Einwirkungsdauer, Temperatur etc.) auf die BLANK und FINKENBEINERSche Methode empfehlen Vff. folgende Modifikation derselben: 50 ccm n. NaOH werden in einem Erlenmeyerkolben (500 ccm) mit 50 ccm 3%igem H_2O_2 versetzt. Dann werden aus einer Pipette 3 ccm der zu prüfenden Formaldehydls., deren D. vorher bestimmt worden ist, zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Ausflußöffnung der Pipette die Fl. im Kolben fast berührt. In den Hals des Kolbens wird dann ein Trichter gesetzt und 5 Min. lang unter zeitweisem Schütteln auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Abheben vom Dampfbade wird der Trichter mit W. abgespült, annähernd auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen u. der Alkaliüberschufs mit n. S., Lakmus als Indikator, zurücktitriert. Aus dem angewandten Volumen der Formaldehydls. u. der D. kann der Gehalt an Gewichtsproz. CH_2O berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1183—88. Sept. U.S. Dep. of Agr. Bureau of Chemistry, Insecticide and Water Lab.) ALEXANDER.

Rudolf Ofner, *Über den Nachweis von Fruchtzucker in menschlichen Körper-*

säften. Das von NEUBERG zuerst aus Fruktose dargestellte Methylphenylosazon haben NEUBERG und STRAUSS (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 233; C. 1902. II. 1156) zur Unters. menschlicher Körpersäfte auf Fruchtzucker benutzt. Vf. findet, daß unter günstigen, von der Konzentration und Temperatur abhängenden Bedingungen auch Glucose ein Methylphenylosazon liefert, z. B. wenn 1 Tl. Glucose in 20 Tln. W. bei 37° behandelt wird, doch bleibt die Ausbeute erheblich hinter der aus Fruktose erhältlichen zurück. Trotzdem sind Täuschungen nicht ausgeschlossen, und Vf. hält das NEUBERG-STRAUSSsche Verf. in der bisherigen Form für unbrauchbar, der Nachweis von Fruchtzucker kann in den angegebenen Fällen nicht für erbracht gelten.

Die Methylphenylhydrazinrk. erkennt Vf. nur dann für *Fruktose* als beweisend an, wenn sie innerhalb 5 Stunden bei Zimmertemperatur eintritt. Statt der von NEUBERG und STRAUSS angegebenen umständlicheren Art der Reinigung rät Vf., das durch Reiben erhärtete Osazon mehrfach mit Ä. zu digerieren, der die Schmierer aufnimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 359—69. 29/8. [17/6.] Prag. Chem. Lab. d. dtsh. Univ.) NEUBERG.

Rudolf Hefelmann, *Über das Rohsaft-Zucker-Verhältnis beim Himbeersirup*. Vf. kam S. 928 zu dem Schlufs, daß die SPAETHSche untere Grenzzahl von 0,2% für Himbeersirupasche unbegründet u. nicht minder die Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup nach JUCKENACK als unzulässig zu verwerfen seien. Abgesehen von dem störenden Einfluß der Zuckerasche ist eine Rückberechnung der bei den Sirupen erhaltenen Kennzahlen auf die entsprechenden Kennzahlen der Rohsäfte nur dann möglich, wenn das Rohsaft-Zucker-Verhältnis genau bekannt ist. Vf. zeigt an einem Beispiel, auf wie verschiedenen Wegen ein Fabrikant aus dem gleichen Rohsaft zu einem Himbeersirup von 70% Zucker kommen kann: 1. durch Einkochen von 35 Tln. Rohsaft u. 65 Tln. Zucker ohne Ersatz des Verdampfungsverlustes von 7,14%, 2. durch Einkochen von 35 Tln. Rohsaft mit $\frac{1}{7}$ Vol. Nachpresse und 65 Tln. Zucker ohne Ersatz des Verdampfungsverlustes, 3. durch Einkochen von 30 Tln. Rohsaft und 70 Tln. Zucker bei gleichbleibendem Vol. unter Rückfluskkühlung. Der zu allen 3 Sirupen benutzte Rohsaft habe 0,437% Asche, die Nachpresse 0,330% Asche und der Zucker sei aschefrei. Für den Normal-sirup des Arzneibuchs berechneten sich hiernach 0,153% Asche. Für die Sirupe berechnet sich daraus der Aschengehalt zu 0,165—0,158—0,131%, für den rückberechneten Rohsaft 0,550%, 0,527%, 0,437%. Nach den bisherigen Anschauungen wurde der völlig reine 3. Sirup, der natürlich auch eine entsprechend geringere Alkalität aufweisen muß, ganz allgemein als gewässert beanstandet, weil das wahre Rohsaftverhältnis unberücksichtigt blieb trotz Umrechnung nach JUCKENACK. Auf die Kochung unter Rückfluskkühlung ist bereits ein Patent (Nr. 34384) genommen.

Vf. tritt dafür ein, daß zwischen den Fabrikanten eine Einigung über ein Mindestrohsaftverhältnis zum Zucker zu Stande käme und gleichzeitig vereinbart würde, daß die Ergänzung eines etwaigen Verdampfungsverlustes beim Einkochen des Sirups nur bis zum ursprünglichen Gewicht des Zuckers plus dem Gewicht des von Spritzusatz frei gedachten Rohsaftes geschähe. Die hierdurch erlangte Möglichkeit der richtigen Beurteilung der Himbeersirupe liegt gleichmäfsig im Interesse des Handels und des Konsumenten. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 329—32. 30/9. [28/9.] Dresden.) Woy.

F. Filsinger, *Zur Beurteilung der Teigwaren*. Vf. spricht sich dafür aus, die Beurteilung der Nudelfabrikate nicht in erster Linie auf ihren Gehalt an Lecithinphosphorsäure, sondern an Nährstoffen überhaupt zu begründen, also einfach die für andere, ähnlich zusammengesetzte Fabrikate längst gebräuchliche Nährwert-

analyse zu Grunde zu legen. Der Zweck des Eizusatzes liegt doch in der Erhöhung des Nährwertes der Teigwaren, besonders nach Richtung der Proteine und P_2O_5 -Verbb. Dem Konsumenten wird es gleichgültig sein, ob die Nährstoffe seines Nudelgerichts aus dem Weizenmaterial oder Eiern stammen. Solche Beurteilung böte auch dem Fabrikanten Vorteile. Verarbeitet er proteinreiches Weizenmaterial, so braucht er zur Erreichung eines bestimmten Stickstoffquantums dem entsprechend weniger Eier, welche der proteinarmen Griefs benutzende unbedingt zufügen muß. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 332—33. 30/9. [22/9.] Dresden.) Woy.

A. Steinmann, *Modifikation der Welmansschen Zucker- und Fettbestimmungsmethode in den Kakaopräparaten*. Vf. hat (Z. f. öffentl. Ch. 9. 239; C. 1903. II. 773) ausgeführt, aus welchen Gründen die WELMANSsche Methode (Z. f. öffentl. Ch. 6. 304; C. 1900. II. 786) bei Verwendung wss. Ä. zu unrichtigen Ergebnissen führen muß. Wendet man aber PAe. an (Kp. unter 60°), so erhält man sehr gute Resultate. Als D. des Kakaofettes nimmt man besser 0,95, D. des Zuckers 1,6, statt der entsprechenden Zahlen 1,00 und 1,50 von WELMANS. Der PAe. wird mit einer Pipette gemessen und in den Scheidetrichter so eingebracht, daß die Spitze der Pipette so nahe als möglich der Oberfläche der Fl. liegt. Die Fettlsg. ist ebenfalls direkt aus dem Scheidetrichter abzupipettieren u. in den tarierten Kolben zu bringen. Muß die Lsg. filtriert werden, so läßt man sie aus der Pipette auf das Filter fließen u. wäscht dann letzteres mit Ä. aus, bis es fettfrei ist. (Chem.-Ztg. 29. 1074—75. 7/10. Genf.) Woy.

E. Prior, *Der Auflösungsgrad der Gersten und seine Beziehungen zum Stickstoffgehalte derselben*. Die Best. der scheinbaren Glasigkeit nach GRÖNLUND durch Einweichen und darauffolgendes Trocknen besitzt, wie Vf. zeigt, erhebliche Vorzüge vor der einfachen Ermittlung des Gehaltes der ursprünglichen Gerste an mehligen, glasigen und übergehenden Körnern. Um einen ziffermäßigen Ausdruck, der einen Vergleich der einzelnen Braugersten gestattet, zu erhalten, empfiehlt Vf., den „Auflösungsgrad“ nach der Formel $A = \frac{(M_1 + M) 100}{100 - M} + M$ zu berechnen, worin A den Auflösungsgrad, M die mehligen Körner in 100 Korn der ursprünglichen Gerste und M_1 die mehligen Körner in 100 Korn der eingeweichten und wieder getrockneten Gerste bedeutet. Bestehen Beziehungen zwischen N-Gehalt und Mehligkeit der Gerste, so müssen sie auch in dem Auflösungsgrad zum Ausdruck kommen. Hierauf bezügliche Unterss. von Gersten aus den Jahren 1903 u. 1904 ergaben, daß sich eine Regel, nach der Gersten mit niedrigem N-Gehalt immer einen hohen Auflösungsgrad und umgekehrt zeigen, weder aus den Einzelergebnissen, noch aus den Extremen ableiten läßt. Bei Berechnung der Mittelzahlen zeigte sich dagegen, daß die Anzahl der mehligen Körner und der Auflösungsgrad mit steigendem N-Gehalt ab- und im allgemeinen auch die Anzahl der glasigen Körner zunimmt. Diese nicht bei jeder Gerste zutreffenden Beziehungen deuten mit Sicherheit darauf hin, daß der Auflösungsgrad, der den Mälzwert neben der Keimfähigkeit bedingt, wenn auch im allgemeinen von der Menge, bei vielen von der Natur der vorhandenen N-Verbb. abhängt. Ein hoher Proteingehalt ist nur isofern bedenklich, als bei Gersten dieser Art mehr N-Verbb. vorhanden sein können, die die Vermälzungsfähigkeit herabsetzen. Vf. hebt schließlic hervor, daß der Auflösungsgrad der Gersten von 1903 gegen den der Gersten von 1904 zurück stand. (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. 1905; Z. f. ges. Brauw. 28. 684—85. August. Wien. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. 5 S.) MACH.

E. Prior, *Die Beziehungen des Stickstoffgehaltes und Auflösungsgrades der*

österreichischen Gersten zu der Extraktausbeute und dem Mürbigkeitsgrade der daraus hergestellten Malze. Bei der Unters. von 48 österreichischen, böhmischen u. ungarischen Gersten aus 1904 und der aus diesen Gersten gewonnenen Malze wurde folgendes beobachtet: Der Proteingehalt der Gersten stimmte mit denen des zugehörigen Malzes nur in 23 Fällen bis auf 0,5% überein, eine naturgemäße Folge einerseits des wechselnden Gehaltes der Gersten an in W. l. N-Verbb. u. der verschiedenen Art u. Dauer des Weichens, u. andererseits des ungleichen Mälzungsschwundes. Vf. hält es daher nicht für zulässig, den N-Gehalt des Malzes zu seiner Extrakt- ausbeute in Beziehung zu setzen. Wurden die Gersten nach dem Proteingehalt geordnet, so ergaben sich ganz regellose Zahlen. Aus den Mittelzahlen liefs sich dagegen erkennen, dafs mit steigendem Proteingehalt der Gersten im allgemeinen der Auflösungsgrad (s. vorst. Ref.), die Extraktausbeute bei Grobschrot wie bei Feinschrot und der Mürbigkeitsgrad der Malze abnimmt. Ferner zeigte sich, dafs die Gersten mit 10—11% Protein im Mittel den gleichen Auflösungsgrad besitzen und gleich mürbe Malze, sowie gleiche Ausbeuten liefern wie die mit 9—10%. Es erscheinen daher erst die mehr als 11% Protein enthaltenden österreichischen Gersten verdächtig, weniger gute Malze zu liefern. Die vorliegenden Unterss. lassen des weiteren erkennen, dafs zwischen dem Auflösungsgrad der Gersten, dem Mürbigkeitsgrad der Malze u. der Extraktausbeute innige Beziehungen bestehen. Schliesslich zeigt Vf., dafs das von HAASE für deutsch-schlesische Gersten aufgestellte Gesetz, nach dem mit steigendem Proteingehalt der Gersten die Extrakt- ausbeute fällt, für österreichische Gersten nicht oder nur in sehr beschränktem Mafse Geltung besitzt. (Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1905. Sep- tember. Wien. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. 6 S.; Sep. v. Vf.) MACH.

G. Fendler, *Über den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten*. Eine generelle Methode zum Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten gibt es nicht. In Zweifels- fällen wird man nicht nur eine oder zwei Rkk. heranziehen, sondern alle diejenigen Methoden, welche geeignet sind, Aufschluss zu geben. In erster Linie kommen bei der Unters. auf künstliche Färbung zur Zeit die Premier jus in Betracht. Man stellt zweckmäfsig zunächst die Salzsäurerk. an; fällt diese positiv aus, so erübrigt sich jede weitere Unters. Andernfalls ist das Verhalten gegen salpetrige S. zu prüfen. Zu diesem Zweck übergiefst man in einem Kölbchen ein Stück Kalium- nitrit mit Ä., fügt etwas verd. H₂SO₄ hinzu und wartet etwa eine Minute; der Ä. hat alsdann genügend salpetrige S. aufgenommen. Man mischt nun in einem Rea- gensglase 1 Vol. geschm. Fett mit 2 Vol. des klar abgegossenen Ä. Natürlich ist die Lsg. von N₂O₃ in Ä. für jeden Vers. frisch zu bereiten. — Ein positiver Aus- fall dieser Rk. läfst gleichfalls mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit frem- der Farbstoffe schliessen. Die Ausschüttlungsmethoden mit Eg. und Natriumsali- cylat, sowie die Alkoholprobe sind alsdann zur Bestätigung des Befundes heran- zuziehen. — Bei der Eg-Methode von SPRINKMEYER und WAGNER (S. 78) darf man nur eine Essigsäure von mindestens der D. 1,0610 (entsprechend 97—98% Essigsäure) verwenden, um eine Trennung der Fll. zu ermöglichen. Vf. läfst den Eg. nach dem Absetzen in ein Reagensglas ab und beobachtet dann die Färbung in der bei der Alkoholprobe (s. u.) beschriebenen Weise. Unzulässig ist es, eine event. schwache künstliche Färbung durch Einengen des Eg. feststellen zu wollen, da sonst auch die Auszüge aus reinen Fetten deutlich gelb erscheinen.

Zum Ausschütteln verwandte Vf. ferner Natriumsalicylat, das sich aber nicht sehr bewährte, und zwar einerseits eine neutrale Lsg., indem 50 g Natrium- salicylat mit W. zu 100 cem gel. wurden, andererseits eine alkal., die in gleicher Weise unter Zusatz von 2 g kristallisiertem Na₂CO₃ bereitet wurde. 5 cem Fett wurden im Reagensglase in 10 cem Toluol gel. u. mit 5 cem der Natriumsalicylat-

lsg. eine Minute kräftig geschüttelt; alsdann wurde das Reagensglas in ein sd. Wasserbad gestellt, worauf die wss. Fl. schnell absetzte. — Bei der Alkoholprobe löst Vf. das Fett in einem Kölbchen durch Erwärmen auf dem Wasserbade in A., stellt bis zum Erstarren des beim Abkühlen sich abscheidenden Fettes bei Seite und filtriert dann den A. in ein Reagensglas. Hierbei trübt sich die alkoh. Fl. fast stets wieder, so daß es notwendig ist, sie durch schwaches Erwärmen zu klären. Der A. kann nur dann als deutlich gelb gefärbt gelten, wenn er, in einem Reagensglase von 18—20 mm Weite im durchfallenden Lichte betrachtet (indem man das Reagensglas in Augenhöhe gegen das Tageslicht hält), ohne Verwendung einer Vergleichsflüssigkeit gelb gefärbt erscheint. — Fällt die Rk. mit salpetriger S. negativ aus, so ist man allein auf die Ausschüttlungsmethoden angewiesen; eine Beanstandung auf Grund des Ausfalles einer oder mehrerer dieser Methoden ist nur dann berechtigt, wenn wirklich eine deutliche Gelbfärbung in der oben angegebenen Weise beobachtet wird. Zweckmäßig und empfehlenswert ist es, besonders in zweifelhaften Fällen, ein notorisch reines Fett von gleicher natürlicher Gelbfärbung wie das zu untersuchende zum Vergleich heranzuziehen. — Ein mit öligen Auszügen, bezw. Lsgg. einiger Farbstoffe und mit einigen Butterfarben des Handels in den praktisch etwa in Betracht kommenden Verhältnissen gefärbtes Premier jus ergab bei der Prüfung nach den verschiedenen oben beschriebenen Methoden die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse. In derselben bedeutet ein + den positiven, ein 0 den negativen, bezw. zweifelhaften Ausfall des Farbstoffnachweises.

	Salzsäureprobe	Probe mit salpetriger S.	Natrium-salicylat (neutral)	Natrium-salicylat (alkalisch)	Eg.-Methode (SPENK-MEYER und WAGNER)	Alkoholprobe (nach den Ausführungsbestimmungen für das Fleischbe-schaugengesetz)
Saffor		0	0	+	+	0
Ringelblume		0	0	0	+	+
Orleans		0	0	+	+	+
Safran		0	+	+	+	+
Curcuma		+	+	+	+	+
Anilingelb	+	+	0	+	+	+
Martiusgelb	0	0	+	+	0	+
Tropäolin	0	+	0	0	+	+
Dimethylaminoazobenzol (Buttergelb)	+	+	0	0	+	+
Butterfarbe C	+	+	0	0	+	+
Butterfarbe P	0	+	0	+	+	+
Butterfarbe O	0	0	0	+	+	+
Butterfarbe R	0	+	0	0	+	0

(Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 207—9. September und 237—39. Oktober. Berlin. Pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Ernest Milliau, *Untersuchung des Kokosöles auf Reinheit*. Die üblichen Methoden zur Prüfung von Kokosöl versagen bei geringen Zusätzen von Fremdfetten und sind auch für die Praxis zu langwierig und umständlich. Einfacher und verlässlicher ist das folgende Verf., das auf der gleichzeitigen Wrkg. von Phloroglucin und Resorcin bei Ggw. von S. beruht: In ein graduiertes Reagensglas von 15 cm gießt man 4 cm (im fl. Zustande klares, wasserfreies, event. filtriertes) Kokosöl, fügt 2 cm einer gesättigten äth. (frisch bereiteten) Phloroglucinlsg. hinzu, mischt, indem man das Reagensglas mit der Hand kreisförmig bewegt, setzt noch 2 cm

einer gesättigten Lsg. von Resorcin in PAe. hinzu, vermischt in der früher angegebenen Weise, taucht das Glas auf einen Moment in W. von 10° u. fügt alsdann 4 ccm einer reinen 40%ig. HNO₃ hinzu. Man schüttelt die in ein neues Probierrohr von 15 mm Durchmesser übergeführte Mischung 5 Sekunden lang kräftig durch, wiederholt das Schütteln event. noch mehrmals nach kürzeren Pausen und beobachtet das Öl. Reines Kokosöl zeigt hierbei höchstens eine schwache, bald wieder verschwindende Rosafärbung. Bei Ggw. aber von irgend einem *Samenöl*, selbst unter 5%, oder von *Tag*, *Mineralöl*, *Harzöl* entsteht eine deutliche Rotfärbung, die sich einige Augenblicke hält. *Terpentinöl* und *Harz* wirken störend, so daß man sich von ihrer Abwesenheit überzeugen muß. Reine *Butter* u. reines *Schmalz* sind auf die Rk. ohne Einfluß, so daß man auch in ihnen die Ggw. von Samenölen mit dieser Rk. event. nachweisen kann. *Palmkernöl* verhält sich genau wie Kokosöl. Das Alter der Öle ist auf die Rk. ohne Einfluß, im Gegensatz zu anderen Farbenrk. von Ölen. Empfehlenswert ist es, zum Vergleich immer Öle bekannter Zus. heranzuziehen. (Bull. de la Direction de l'Agric. et du Comm. Tunis 9. 214; Seifensiederzeitung 32. 744. 27/9. und 766. 4/10.)

ROTH-Breslau.

Otto Krug, *Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine*. Schon vor längerer Zeit wurde gelegentlich der Buchkontrolle im Vollzuge des Weingesetzes die Erfahrung gemacht, daß von größeren Drogengeschäften aufser den bekannten Weinschmiermitteln, wie Glycerin, Milchsäure etc., auch große Mengen natronhaltige Chemikalien (Natrium dicarbonicum, Natrium phosphoricum etc.) an gewisse Stellen geliefert worden waren, um zweifellos für die Zwecke der Herst. von Kunstwein Verwendung zu finden. Es wurden in der Tat Weine mit abnormen Na-Gehalt angetroffen und beanstandet. Da sich über den Na-Gehalt von Naturweinen nur sehr wenig Angaben finden, hat Vf. 48 notorische Naturweine aus den verschiedensten Lagen und Gemarkungen des Weinbaugebietes der Rheinpfalz auf ihren Natrongehalt untersucht. Dieser betrug für 100 ccm Wein 0,0004—0,0062 g, in % der Gesamtasche 0,12—3,08%. In etwa 80% der Fälle betrug der Natrongehalt kaum 1% der Gesamtasche. Die Rotweine scheinen noch ärmer an Na zu sein, wie die Weißweine. Man wird daher Weine, die über 10 mg Natron enthalten mit Sicherheit als gesetzwidrig hergestellte Prodd. bezeichnen können, vorausgesetzt, daß der Chlor-, bezw. Kochsalzgehalt ein durchaus normaler ist und auch die äußere Beschaffenheit den Verdacht einer Fälschung nahe legt. Düngung mit Chilesalpeter bewirkt kein Ansteigen des Natrongehaltes. Vf. teilt die Analysen dreier ihres Natrongehaltes wegen beanstandeter Weine mit. Diese Weine, die zahlenmäßig betrachtet den Anforderungen der Bundesratsbekanntmachung vom 2. Juli 1901 noch vollkommen gerecht werden, enthielten 32,2—41,8—16,5 mg Na₂O in 100 ccm, bei 2,4—3,1 mg Cl. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 417—21. 1/10. Speyer.)

Woy.

Utz, *Weitere Mitteilungen über die Untersuchung von Terpentinöl und von Terpentinölersatzmitteln. III.* (Vergl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 71. 99; C. 1905. I. 1673.) Bei Best. der *Jodzahl* nach HÜBL-WALLER mit annähernd gleichen

Amerikanisches Terpentinöl ¹⁾	331,64
Französisches Terpentinöl	223,51—225,42
Deutsches Terpentinöl (Kienöl)	169,75—180,43
Österreichisches Terpentinöl	277,94
Griechisches Terpentinöl	260,29
Russisches Terpentinöl (Kienöl)	181,71.

¹⁾ Zwei zweifellos reine Proben ergaben die Jodzahlen 278,88, bezw. 280,0.

Mengen *Terpentinöl* und immer mit dem gleichen Überschuss an Jodlsg. fand Vf. die obigen Durchschnittszahlen.

Hiernach besitzen die wirklichen Terpentinölsorten wesentlich höhere Jodzahlen als die minderwertigen Kienöle. Beim Stehen im Licht, aber nicht im Dunkeln, stiegen die Jodzahlen, z. B. in 3 Monaten bei einem französischen von 223,51 auf 236,57, bei einem österreichischen Terpentinöl von 277 auf 345,09. Demnach hat die Jodzahl des Terpentinöls ebenso wie die Best. der Polarisation oder der D. nur einen geringen analytischen Wert. Die Farbenrk. von VALENTA (S. 931) bezüglich *Pinolin* hat Vf. bestätigt gefunden. Das Pinolin selbst, hellgelbes Öl, D. 0,865, geht bei der fraktionierten Dest. zum kleinen Teil bei 120°, etwa zur Hälfte bei 160—170°, der Rest bis zu 245° über; es hinterbleibt eine ganz geringe Menge eines rotbraunen Rückstandes. Mit schwefeliger S. färbt sich das Öl gelbgrün, die S. bleibt farblos; mit Zinnchlorür gelb, das Reagens orange. 4 Proben Pinolin ergaben eine Refraktion von 1,4816—1,4834 bei 15° und eine Polarisation von -0,9, -2,55 und +2,03°. Im HERZFELDSchen App. zeigt Pinolin eine grössere Abscheidung mit konz. und mit rauchender H_2SO_4 als die verschiedenen Sorten von Terpentinölen, während die Refraktion der Abscheidung mit rauchender H_2SO_4 niedriger ist als bei reinem Terpentinöl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 231 bis 233. Oktober. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Stat.) ROTM-Breslau.

Graefe, *Anwendung der Jodzahl auf Mineralöle*. Das V. von ungesättigten Verbb. in Mineralölen ist schon lange bekannt. Man bediente sich bisher zu ihrer Best. der konz. H_2SO_4 . Doch ist die Art der Einw. der H_2SO_4 auf Mineralöle durchaus nicht eindeutig. KREY hat schon vor Jahren zur Unters. und Bewertung der Paraffine deren Jodzahl herangezogen. Vf. hat diese Probe, die bei Paraffin schon gute Dienste geleistet hatte, auch auf Mineralöle u. Bitumina überhaupt ausgedehnt und kommt zu folgenden Ergebnissen. Die Best. der Jodzahl gibt Aufschluss über die relative Menge der in Mineralölen oder anderen Bitumina enthaltenen ungesättigten Verbb. Die Jodzahl kann dazu dienen, Braunkohlenteerprodd. in Mineralölen nachzuweisen, unterstützt wird sie dabei durch die Best. des Schwefelgehaltes u. bei hellen Ölen außerdem durch die Prüfung auf das Verhalten der Öle gegen Chlorschwefel. Die Petroleumsorten des Handels sind annähernd schwefelfrei, enthalten jedenfalls nicht mehr als 0,02% S, während Solaröl 0,5—1% S enthält. Während reine Petroleumsorten eine unter 1 liegende Jodzahl haben, hat Solaröl eine bei 80 liegende Jodzahl. Die Jodzahl der Braunkohlenteerprodd. steigt mit der Länge der Jodeinw., Belichtung u. Erhöhung der Temperatur recht erheblich. Auf vorhandenen H_2S ist Rücksicht zu nehmen.

Es ist möglich, durch die Jodzahl, vor allem aber durch die Farbenrk. beim Behandeln mit H_2SO_4 Petrolparaffine von Schweißparaffinen zu unterscheiden. Schüttet man 1—2 ccm geschmolzenes Paraffin im Reagensglase auf das gleiche Volumen erwärmter H_2SO_4 von 66° Bé. und läßt ruhig stehen, so bleiben Petrolparaffine dabei hell oder färben höchstens die H_2SO_4 , die aber auch klar bleibt, während Schweißparaffine sich gelb bis braun färben u. gewöhnlich auch die H_2SO_4 trüben. Es scheint möglich zu sein, durch die Jodzahl und das verschiedene Verhalten beim Behandeln mit Brom Öle amerikanischer Herkunft von anderen Petroleumarten zu unterscheiden. Versetzt man 2—3 ccm der Öle mit einem Tropfen Brom, so entfärben Öle amerikanischer Herkunft fast augenblicklich das Brom, während die anderen Öle längere Zeit rot gefärbt bleiben. Vf. gibt die Jodzahlen zahlreicher Braunkohlenteerprodd., Petroleumsorten und -Rohöle. (Z. f. angew. Ch. 18. 1580—84. 29/9. [17/6.*]. Webau. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bremen.)

Technische Chemie.

P. Heermann, *Chemische Grundlagen der technischen Wasserreinigung*. Vf. gibt eine populär gehaltene Darst. der für die technische Wasserreinigung in Betracht kommenden Rkk. und nimmt hierbei auf die neueren Arbeiten von GOLDBERG, PFEIFFER und ROTHSTEIN Bezug. (Färberzeitung 16. 177—83. 15/6. 195 bis 200. 1/7.) Wox.

C. Weigelt, *Beiträge zur Lehre von den Abwässern*. III. *Über die Bonität der natürlichen Gewässer und deren Hilfe bei der chemischen Selbstgesundheit unserer Wasserläufe*. Das Unschädlichwerden der zweifellos vielfach schädlichen Bestandteile der in die Gewässer eintretenden Abwässer unter dem Einflusse der Verdünnung und der durch die chemische Beschaffenheit des Wasserlaufes hervorgerufenen Umsetzungen bezeichnet Vf. als die „*chemische Selbstgesundheit*“, und er versteht unter den Hilfen, die die natürlichen Bestandteile des freien W. dabei bieten, die „*Bonität der Gewässer*“. Zu letzteren gehören die Carbonate des natürlichen Gewässers, insofern diese nicht nur im Sinne einer Säureneutralisierung wirken, sondern auch durch Abspaltung der halbgebundenen CO_2 der Dicarbonate freie Alkalien binden, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die Dicarbonate sind auch geeignet, eine Entfernung gelegentlich vorkommender Metallsalze zu bewirken, indem sie die schädlichen Salze in unschädliche Trübstoffe allerminimalster GröÙe überführen und dadurch für ein Unschädlichwerden auch dieser Gruppe von schädlichen Verunreinigungen eintreten. Vor allem trägt das Säurebindungsvermögen einen starken Schutz für unsere Gewässer und entlastet unter Umständen die Industrien von der Pflicht, die Abwässer durch Kalk zu neutralisieren. Die Bindung der SS. durch die Carbonate des W. bedarf einer gewissen Reaktionsdauer und Mischungszeit, so dafs man dabei mit einer schädlich verunreinigten Zone als „Opferstrecke“ zu rechnen hat.

Vf. hat, durch einen Fall aus der Praxis veranlafst, das Säurebindungsvermögen der Gewässer bestimmt; darunter versteht er die mg SO_3 , welche 1 l des betreffenden W. zu binden vermag. Es schwankt diese Zahl zwischen 19 (Bober) und 240 (Rems). Bei Niederwasser ist das Säurebindungsvermögen ein höheres als bei Mittel- oder gar Hochwasser. In Tabellen hat Vf. einmal die „Werte für die Aufnahmefähigkeit für S. von Vorflutern verschiedener Wasserführung bei verschiedenem Säurebindungsvermögen (Säureaufnahmefähigkeit in g SO_3)“ und dann „die Säuremengen, welche eine Fabrik unbeschadet in W. von verschiedenem Säurebindungsvermögen ableiten könnte,“ zusammengestellt. Für die Berechnung des letzterwähnten Faktors wird auch eine Formel gegeben. Nach den Erfahrungen des Vfs. scheint bei den von ihm untersuchten Gewässern das Säurebindungsvermögen nach den Mündungsgebieten hin zu steigen. Gewässer mit carbonathaltigen Trübstoffen oder kalkhaltigem Flußbett, selbst wenn vorher ihr ganzes Säurebindungsvermögen genommen wurde, zeigten alsbald wieder Säurebindungsvermögen. (Die Chem. Ind. 28. 525—34. Sept. Berlin.) PROSKAUER.

F. Winteler, *Salpetersäureherstellung zur Sprengstofffabrikation*. Vf. kommt auf die Antwort GUTTMANNs (S. 1055) zurück. Dafs amerikanische Fabriken so große Ansprüche bezüglich des N_2O_4 -Gehaltes stellen, dürfte dadurch erklärlich sein, dafs sie die S. kaufen und nicht selbst herstellen, wie es z. B. in Waltham Abbey der Fall ist. In Bezug auf die Stärke der Mischsäuren scheint man in Amerika wiederum den europäischen Werken voranzugehen. GUTTMANN gibt nun an, dafs über einen gewissen Prozentgehalt der HNO_3 und H_2SO_4 hinaus ein Mehrgehalt

weder die Qualität noch die Ausbeute an Nitroglycerin wesentlich beeinflusse, obwohl manche Fabriken der gegenteiligen Ansicht seien. Wenn die Ansichten verschiedener Fabriken in diesem Punkte geteilt sein mögen, so ist der Grund aber jedenfalls darin zu suchen, daß die Qualität des zur Verwendung kommenden Glycerins eine verschiedene ist, während ein höherer HNO_3 - und geringerer W.-Gehalt bei Verwendung ein und desselben Glycerins unbedingt höhere Ausbeuten ergibt. Im Arbeiten mit einem kleinen Schwefelsäureüberschuß bei B. des Disulfats kann Vf. auch nach den GUTTMANN'schen Ausführungen irgend eine Vorteil nicht erblicken und hält die von ihm angegebene Arbeitsweise für die bessere. (Chem.-Ztg. 29. 1010—11. 27/9.)

WOY.

Lilienberg, *Über die Stahlgewinnung durch Blasen auf die Metallbadoberfläche (Kleinbessemerei) in Amerika.* Die Ansichten über die Stahlproduktion in kleinen Konvertern mit horizontalen Formen zu Gußzwecken sind in Amerika sehr geteilt. Nach den neueren Erfahrungen kann aber wohl ein überhitzter, durch Aufblasen gewonnener Stahl im Preise mit Martin- oder von unten erblasenem Stahl für groben Guß oder zum Walzen oder Schmieden nicht konkurrieren. Vf. beschreibt die Anwendung von Stahlguß, die Herst. von Stahl für elektrische Maschinen, von Centrifugalguß, die chemische Zus. und mechanischen Eigenschaften von überblasenem Stahl, die Schwierigkeiten bei seiner Herst., die in Amerika üblichen Ofenkonstruktionen von TROPENAS, ROBERT, STOUGHTON u. EVANS-WILL und die bei ihnen angewandte Arbeitsweise. (Jern. Kont. Ann. 1904. 353; Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 509—14. 30/9.)

ROTH-Breslau.

H. Pellet, *Die Untersuchung der frischen Schnitzel. Studien über die Presse „Sans pareille“ und ihre verschiedenen Nachahmungen.* Vf. beschäftigt sich eingehend mit der durch die Arbeit von STUTZER (S. 858) angeschnittenen Frage nach der Eignung verschiedener Breipressen für die Schnitzelunters. und kommt hierbei zu dem Schluss, daß die Presse „Sans pareille“ den anderen Pressen bei weitem überlegen ist, und daß nur der mit dieser Presse erhaltene Brei nach Vfs. wss., k., momentaner Methode zuverlässige Resultate gibt. Vf. betont schließlic, daß die k. Digestionsmethode von KRÜGER und anderen nur in den Einzelheiten verschiedene Ausführungsarten des vom Vf. beschriebenen „Verf. zur sofortigen wss. k. Diffusion“ sind. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 976—84. Sept.)

MACH.

G. Heinzelmann, *Über die Metalle angreifenden Stoffe im denaturierten Spiritus.* Im Anschluß an seine frühere Mitteilung (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 27. 399; C. 1904. II. 1099) erwähnt Vf., daß auch das Al durch denaturierten Spiritus angegriffen wird. — Weiter wurde festgestellt, daß der im Handel vorkommende Denaturierungsholzgeist eine verschiedene Zus. und Wrkg. auf Metalle, je nach seiner Herkunft, besitzt. Als Metalle angreifende Stoffe sind die in dem Denaturierungsholzgeist enthaltenen Ester, deren Menge großen Schwankungen unterliegt, anzusehen. Diejenigen Holzgeistarten sind für Denaturierungszwecke die geeignetsten, welche die geringsten Mengen von Estern enthalten. Durch geeignete Behandlung mit NaOH lassen sich bei Rektifikation des rohen Holzgeistes zu Denaturierungsholzgeist die in jenem enthaltenen Ester und Aldehyde zerstören; der ursprüngliche Aceton- und Acetalgehalt bleibt dagegen bestehen. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 368—69. 28/9.)

PROSKAUER.

M. Stern, *Tetrachlorkohlenstoff als technisches Fettlösungsmittel.* Tetrachlorkohlenstoff greift bekanntlich eiserne Gefäße an; die mit ihm in Berührung kommenden Gerätschaften müssen daher mit einem dichten, gleichmäßigen Über-

zug aus Blei oder besser aus Zinn versehen sein. Eine Anwendung von CCl_4 würde sich daher nur in sehr großen Fabriken empfehlen, bei denen infolge der Höhe des Objekts eine ganz wesentliche Ersparnis an Feuerversicherungsprämie erreicht wird. Ferner kann CCl_4 vielleicht noch in den Betrieben, bei denen es sich um die Extraktion eines sehr fettreichen und wertvollen Materials handelt, Eingang finden. Für andere Zwecke ist die technische Brauchbarkeit von CCl_4 erst zu erweisen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 236—37. Oktbr.) ROTH-Breslau.

Alfred Abt, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei. Erwiderung auf den gleichnamigen Artikel von Kapff.* (Vgl. S. 858.) Vf. betont, daß bei der Chromkaliweinsteinbeizung die Menge der angewandten Beizmittel nicht annähernd solchen Einfluß auf die Farbnuance habe wie bei der Chromkaliameisensäurebeizung. Wenn man nach der von KAPFF gegebenen Vorschrift beizt, so erhält man allerdings eine reine u. lebhaftere Färbung, aber die Walkechtheit ist dann keine genügende. (Färberzeitung 16. 292—93. 1/10.) PRAGER.

Raymond Vidal, *Über die Konstitution von Anilinschwarz.* Durch Kondensieren gleicher Teile von *p*-Phenylendiamin und Hydrochinon in phenolischem oder alkoh. Medium in Ggw. von Zinkspänen bei 180° am Rückflusskühler oder im geschlossenen Gefäß erhielt Vf. fast ausschließlich *p*-Aminooxydiphenylamin; bei verlängerter Reaktionsdauer entstand das Autokondensationsprod. desselben, nämlich die Leukobase des Emeraldins und des Azulins. Emeraldin und Azulin liefern bei der Behandlung mit S. und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Anilinschwarz.

Die Beobachtungen des Vfs. bestätigen seine früher ausgesprochene Ansicht, wonach die B. des *Anilinschwarz* beruht auf 1. der Anhydrierung von 2 Mol. *p*-Aminophenol zu *p*-Aminooxydiphenylamin, 2. Anhydrierung von 2 Mol. des letzteren zu Emeraldin, 3. innere Anhydrierung von Emeraldin zu Anilinschwarz. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 457. 1/10.) PRAGER.

B. Wigersma, *Etwas über den Gebrauch von Torf zur Bereitung von Kraftgas, in Verbindung mit der Befestigung einer elektrochemischen Industrie hier zu Lande.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich in den Niederlanden eine Kalkstickstoffindustrie sehr gut entwickeln könnte, welche billige elektrische Kraft aus Kraftgasanlagen gewinnen kann, wenn man den einheimischen Torf mit einem mittleren Verbrennungswert von 3821 Kalorien verwertet. (Chemisch Weekblad 2. 615—22. 30/9. [Sept.] Sappemeer.) LEIMBACH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 8m. Nr. 163621 vom 18/6. 1904. [9/10. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfinfarbstoffen.* Um jede Veränderung der Ledersubstanz beim Färben von Leder mit Sulfin-(Schwefel-)farbstoffen zu vermeiden, wird als Lösungsmittel, bezw. Fixiermittel die Formaldehydverb. der hydroschwefligen Säure, welche die Handelsbezeichnung *Hyaldit* führt, benutzt.

Kl. 8m. Nr. 163622 vom 15/11. 1904. [11/10. 1905].

Società anonima cooperativa a capitale illimitato per la stagionatura e l'assaggio delle sete ed affini, Mailand, *Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit*

zinnbeschwerter Seide. Die Festigkeit der *zinnbeschwerter Seide* leidet unter der Einw. des Lichtes ganz erheblich; dies läßt sich nun durch eine Behandlung mit *Sulfocyanäure* oder *Sulfocyanaten* vermeiden, und zwar erfolgt dieselbe beim Beschweren, Färben und Avivieren in der Form einer verd. Lsg. (zweckmäßig von 0,3—3% Gehalt).

Kl. 8n. Nr. 163276 vom 10/12. 1902. [10/10. 1905].

Julius Ribbert, Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg, *Indigodruckverfahren.* Es hat sich ergeben, daß an Stelle des bisher beim *Indigodruckverfahren* einzig als Reservage benutzten Schwefels nun auch die gewöhnlichen *Pappreserven*, wie sie bei dem Blaudruckverfahren in Anwendung sind, benutzt werden können. Danach gestaltet sich das neue Indigodruckverfahren so, daß die in bekannter Weise mit einem Reduktionsmittel (Glucose) imprägnierte, dann getrocknete Ware mit einem gewöhnlichen Reservepapp, wie er beim Blaudruckverfahren sonst Anwendung findet, eventuell auch unter Zusatz von anderen reservierend oder ätzend wirkenden Stoffen bedruckt, getrocknet und mit einer alkal. Indigodruckpaste überflatscht oder überdruckt und dann in bekannter Weise gedämpft wird oder in beliebiger Weise zur Erzeugung anderer Farben oder Effekte weiter behandelt wird. Zur Herst. von beliebigen Indigoartikeln mit dunkler Vorderseite und unabhängig von der Vorderseite hellerer Rückseite wird das neue Verf. dahin abgeändert, daß die mit Pappreserve etc. einseitig bedruckte oder überflatschte, dann im Dämpfer reduzierte Ware in die Continueküpe gebracht und dort bis zur gewünschten Färbung der Rückseite ausgefärbt, wie üblich gewaschen und gesäuert wird.

Kl. 12a. Nr. 163513 vom 23/11. 1904. [11/10. 1905].

Arthur George Green, London, *Verfahren und Vorrichtung zum Rektifizieren von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten unter Benutzung des Gegenstromprinzips.* Bei diesem Verf. wird, um in der auf die Blase aufgesetzten Kolonne einen möglichst vollkommenen Wärmeaustausch zwischen dem aus der Blase aufsteigenden Dämpfegemisch u. der in der Kolonne herabgeführten, zu destillierenden, bezw. zu rektifizierenden Fl. herbeizuführen, nicht, wie bisher üblich, eine mit Siebplatten, Glocken u. dgl. ausgefüllte, sondern eine leere, durch sorgfältige Umkleidung mit Wärmeschutzmasse gegen Abkühlung nach außen geschützte Kolonne verwendet, in welche die zu rektifizierende, etwa auf ihren Kp. erhitzte Fl. im oberen Teile, und zwar in der Mitte u. im geeigneten Abstand vom oberen Ende, durch eine Streudüse in Staubform eingeführt wird, so daß in der leeren Kolonne die aus der Blase aufsteigenden Dämpfe mit einem herabrieselnden, äußerst fein verteilten und erhitzten Sprühregen des zu destillierenden Flüssigkeitsgemisches zusammentreffen, wobei ein Austausch zwischen Fl. und Dämpfen bewirkt wird. Ein Teil der niedriger sd. Bestandteile wird verdampft, wogegen die höher sd. Bestandteile der Dämpfe kondensiert werden. Die letzteren fallen zusammen mit den weniger flüchtigen Teilen der Fl. in die Blase zurück. Vom oberen Teile der Kolonne ziehen die jetzt nur aus den niedrig sd. Bestandteilen bestehenden Dämpfe in den Kühler ab, wo sie kondensiert werden.

Kl. 12n. Nr. 163813 vom 14/7. 1903. [11/10. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mangansuperoxydsulfat.* Die Existenz von Salzen des Mangansuperoxyds galt bisher als problematisch; ein Sulfat des Mangansuperoxyds kann nun tatsächlich mit verhältnismäßig großer Leichtigkeit erhalten werden, und zwar entweder durch Oxydation der niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans oder durch Reduktion der höheren (Übermangansäure) oder durch Einw. beider aufeinander. Die

Oxydation der niederen Stufe kann auch elektrolytisch geschehen. Elektrolysiert man Manganosulfat beispielsweise in der Kälte bei 15—20°, so entsteht nur Mangansulfat. *Mangansuperoxydsulfat* hingegen wird erhalten, wenn man in einer nicht zu verd. Schwefelsäurelsg. von z. B. 40—60° Bé. unter Verwendung eines Diaphragmas und einer Bleianode bei einer höheren Temperatur (50—60°) elektrolysiert oder unter Verwendung von Mangan oder Manganlegierungen als Anode bei hoher Stromdichte, bis das zunächst entstehende rote Mangansulfat wieder verschwunden ist, und starke Sauerstoffentw. auftritt. — Die Oxydation von niederen Oxydationsstufen des Mangans, insbesondere von Manganosulfat und auch Mangansulfat, läßt sich außer auf elektrolytischem Wege auch durch Verwendung von Oxydationsmitteln, wie Permanganaten, Bleisuperoxyd, Chromaten sowie auch Chloraten, bewirken. Auch aus metallischem Mangan oder Ferromangan erhält man es direkt durch Elektrolyse in Schwefelsäure unter Verwendung der genannten Metalle als Anode. Die Reduktion der höheren Oxydationsstufen des Mangans, z. B. des Kaliumpermanganats, gelingt unter anderem mit schwefliger S. oder Eisenoxydulsalz, am zweckmäßigsten aber arbeitet man mit Manganosulfat in Schwefelsäure, in welchem Fall die Reduktion des Kaliumpermanganats mit einer Oxydation des Manganosulfats Hand in Hand geht. Zum Gelingen der Operation ist in allen Fällen erforderlich, daß die Schwefelsäure eine Konzentration von etwa 40—60° Bé. besitzt. Der Endpunkt der Rk. ist daran erkennbar, daß die Reaktionsmasse eine — sich nicht weiter verstärkende — braunschwarze Farbe angenommen hat, und völlige Löslichkeit in Schwefelsäure von mindestens 40° Bé. eingetreten ist.

Man erhält auf diese Weise das Mangansuperoxydsulfat entweder in Form einer tiefbraunen bis schwarzen schwefelsauren Lsg., deren Gehalt an Mangansuperoxydsulfat analytisch bestimmt werden kann, oder unter Umständen als schwarzen, festen Körper, der sich in Schwefelsäure in der Kälte glatt mit tiefbrauner bis schwarzer Farbe u. auch in W. löst, um aber in letzteren Falle bald zu zerfallen. Es ist nur bei Ggw. von Schwefelsäure (40—60° Bé.) beständig, u. zwar lösen sich in einer S. von 40° Bé. bis zu 15%, in einer solchen von 55° Bé. 4—5% des genannten Salzes. Die Lsg. kann auf 60—80° erwärmt werden, ohne daß merkliche Zers. eintritt. Bei anhaltendem Kochen entweicht langsam Sauerstoff unter B. von rotem Mangansulfat. Beim Eingießen der schwefelsauren Lsg. in W. erhält man zuerst eine braune Lsg., plötzlich wird alsdann die Lsg. misfarbig, und es fällt flockiges Mangansuperoxydhydrat aus: $Mn(SO_4)_2 + 3H_2O = MnO_2 \cdot H_2O + 2H_2SO_4$. Beim Eingießen der schwefelsauren Lsg. in stärkere Schwefelsäure z. B. in solche von 66° Bé. oder rauchende Schwefelsäure zerfällt das Mangansuperoxydsulfat in Manganoxydsulfat, welches größtenteils als Nd. ausfällt, und in Sauerstoff.

Kl. 12p. Nr. 164426 vom 7/8. 1905. [14/10. 1905].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Benzoylderivats aus Phenyl-dihydrochinazolin*. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phenyl-dihydrochinazolin (Orexin) in Ggw. von Pyridin entsteht das Dibenzoylderivat des Phenyltetrahydrochinazolins, weiße Kristallnadeln (aus A. oder Bzl.), F. 168—169°. Beim Verseifen mit S. entsteht wieder Phenyl-dihydrochinazolin. Die neue Verb. soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 23b. Nr. 163386 vom 9/8. 1904. [7/10. 1905].

William Henry Mc Garvey, Wien und Sigm. Stransky, Kralup (Böhmen), *Verfahren zur Gewinnung von ölfreien, wachsartigen Paraffinen aus Mineralölen*. Ein dem wertvollen Ceresin in allen Eigenschaften, sowohl hinsichtlich der wachsartigen Beschaffenheit als auch hinsichtlich des hohen E. gleichkommendes u. von den kristallinischen Paraffinen, welche von den Mineralölen in Lsg. gespalten werden,

freies Prod. wird aus den Mineralölen dadurch gewonnen, daß von letzteren durch Absaugen, Filtration oder Pressung die bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20°) im ungekühlten Öle ausgeschiedenen Paraffine getrennt und diese in geheizten hydraulischen Pressen unter gleichzeitiger allmählicher Temperatursteigerung gepreßt werden, wodurch auch die noch anhaftenden kristallinen Paraffine entfernt werden.

Kl. 78c. Nr. 163350 vom 7/6. 1901. [7/10. 1905].

Alvaro Alberto da Silva, Rio de Janeiro (Brasilien), *Sicherheitssprengstoff*. Es wurde gefunden, daß das *Guanidinpikrat* und auch die *Guanidinsalze der Oxypikrinsäure und der Nitrokresylsäure* eine große Beständigkeit besitzen, aber bei Temperaturerhöhung bis auf etwa 325° im geschlossenen Gefäß außerordentlich starke Sprengwirkungen zeigen. In Mischung mit verhältnismäßig geringen Mengen Salpeter oder knallsaurer Salze oder dergl. geht die Explosion sogar schon bei unterhalb 325° liegenden Temperaturen vor sich. Es ist daher in den genannten Salzen, besonders im Guanidinnitrat, welches sich anderen Pikraten gegenüber durch seine große Beständigkeit auch in Mischung mit Salpeter oder dergl., durch seinen Mangel an Hygroskopizität u. durch seine pulverförmige physikalische Beschaffenheit auszeichnet, ein sich zur Herst. von Sicherheitssprengstoffen vortrefflich eignender Körper gegeben. Der daraus durch Mischung mit Salpeter oder dergl. hergestellte Sprengstoff läßt sich infolge seiner feinkörnigen, bezw. pulverförmigen Beschaffenheit mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Nitroglycerin unter B. einer teigigen, einen genügenden Zusammenhang besitzenden M. vermischen, welche dem Gurdynamit äußerst ähnlich ist.

Kl. 89c. Nr. 163443 vom 20/9. 1904. [11/10. 1905].

Georg Kassner, Münster i. W., *Verfahren zur Abscheidung des Rohrzuckers aus wässerigen Lösungen, Pflanzensäften, Melasse oder dergleichen*. Das Verf. beruht auf der B. eines neuen, aus *Dicalciumsaccharat* und *Calciumsulfat* bestehenden *Doppelsaccharats*, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO \cdot CaSO_4$; es bildet ein feinkörniges oder aus Kristallnadelchen bestehendes Pulver, l. sich w. in W., wird, in W. aufgeschwemmt, besonders durch Wärme in Calciumhydrat, l. Calciumsaccharat und Calciumsulfat zerlegt und entsteht umgekehrt wieder beim Abkühlen auf etwa 50° aus diesen Bestandteilen. Bei Behandlung mit Kohlensäure wird es in Calciumcarbonat, Calciumsulfat und freien Rohrzucker zerlegt. Aus den Eigenschaften der neuen Verb. ergibt sich das Verf. zur Abscheidung und Gewinnung des Zuckers ohne weiteres. Die Saturation mit Kohlensäure geschieht vorteilhaft erst nach der Zerlegung der neuen Verb. durch Erwärmen in ein Gemisch von Calciumhydrat, Calciumsulfat u. l. Calciumsaccharat u. Abscheidung der beiden unl. Komponenten durch Filtration. Bei der Darst. des neuen Körpers nimmt man zweckmäßig auf je ein Molekül. des in den Säften etc. enthaltenen Rohrzuckers zwei Moleküle Calciumoxyd oder Calciumhydrat und wenigstens ein Molekül Calciumsulfat und läßt die Mischung bei einer Temperatur von nicht über 15° stehen. — Anstatt fertiges Calciumsulfat (wasserhaltig oder schwach gebrannt) zu verwenden, kann man es auch in der Mischung erzeugen, indem man z. B. unter Erhöhung des Kalkzusatzes von 2 Mol. auf drei die äquivalente Menge (1 Mol.) Schwefelsäure oder Sulfate, und zwar am besten solche zusetzt, welche sich mit Calciumhydrat unter B. von Calciumsulfat umsetzen und dabei eine unl. Base geben; dazu eignet sich z. B. Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat.