

# Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 19.

8. November.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

G. H. Darwin, *Die Entwicklung der unorganischen Welt*. I. (Rede vor der 75. Vers. der British Association in Südwestafrika.) Redner suchte dem Ursprung und der Geschichte der chemischen Elemente und der Sternsysteme näherzukommen, indem er die Theorie der natürlichen Auslese auf die Welt der Materie übertrug (wie es ähnlich schon KARL DU PREL 1873: „Der Kampf ums Dasein am Himmel“, getan hatte.) Die Gestaltung der Materie hängt danach ab von der Vollkommenheit ihrer Anpassung an die sie umgebenden Zustände; die Fähigkeit der Ausdauer und Stabilität schwindet allmählich, sehr langsam (wie die Stetigkeit eines Staates), und dann tritt plötzlich ein, was in der Politik eine Umwälzung ist. Analogieschlüsse führen zu einem Zweifel, ob die Biologen recht taten, nach einer kontinuierlichen Umgestaltung der Arten zu suchen. Erlischt z. B. die Stabilität einer Bewegungsart, so wird sie entweder ersetzt durch einen neuen persistierenden, den veränderten Umständen angepaßten Typus der Bewegung, oder die Art der Bewegung ist eine ausgestorbene geworden. Trotz des riesigen Gegensatzes in der Geschwindigkeit scheint die Änderung des Typus in den Atomen oder Molekülen (ein Milliontel einer Sekunde) im wesentlichen dasselbe zu sein wie die kontinuierlichen Änderungen der Sterne (Millionen von Jahren). Die komplizierten Änderungen, welche sich spontan im Uran, Radium und in den verwandten Metallen abspielen, bedeuten wahrscheinlich selbständige Dissociation und Umgestaltung der Elemente; beide hängen wohl von der Unbeständigkeit und der wiedererlangten Stabilität des Atoms ab, und das Überleben des stabilen Atoms beruht auf dem Prinzip der natürlichen Auslese.

Durch LENARD, RÖNTGEN, BECQUEREL, die CURIES, LARMOR, THOMSON etc. ist gezeigt worden, daß das *Atom* nicht unteilbar, sondern aus einer großen Zahl von Bestandteilen, Korpuskeln oder Elektronen, zusammengesetzt ist, Wasserstoff z. B. aus etwa 800, die dichteren Metalle aus Zehntausenden. Die Korpuskeln sind negativ elektrisiert, stoßen sich ab, würden das Atom zertrümmern; dieses muß, um den Zerfall zu verhindern, positive elektrische Ladung oder etwas dem Gleichwertiges enthalten. So besteht THOMSONS Atommodell aus einer mit positiver Elektrizität geladenen Kugel, innerhalb welcher Tausende von Korpuskeln (die später auf 70 reduziert worden sind) negativer Elektrizität vorhanden sind, die in regelmäßigen Bahnen mit großen Geschwindigkeiten sich drehen. Diese Korpuskeln mögen in einer stabilen Gemeinschaft Tausende von Umläufen in ihren Bahnen ausführen, aber schließlich wird die Gemeinschaft unbeständig, sie zerfällt, die Korpuskeln zerstreuen sich oder ordnen sich nach dem Ausschleudern einer Anzahl von ihnen neu. Vielleicht repräsentieren die verschiedenen chemischen Elemente diese verschiedenen Arten von Korpuskeln-Gemeinwesen, die durch ihre Stabilität bewiesen haben, daß sie im Kampfe ums Dasein erfolgreich gewesen. Daraus ergibt sich, daß die Elemente nicht ewig waren und auch nicht ewig sind. Ein Atom wie das obige muß Energie ausstrahlen oder verlieren, es wandelt sich dann

nach Ablauf einer gewissen Zeit spontan in ein Element um, das weniger Energie braucht. Ein derartiges Aufbrechen und spontanes Neuordnen, eine Umwandlung von Elementen, liegt vielleicht im *Radium* und anderen Elementen mit sehr komplizierten Atomen vor. — In der Gröfse verhält sich ein Korpuskel zum Atom vielleicht wie ein Atom zum Molekül, dieses beim W. nach Lord KELVIN zum Wassertropfen wie ein Spielball zum Erdumfang. Ein wie grofser Teil des Moleküls von den Atomen besetzt wird, ist wohl kaum anzugeben; zur Wahrnehmbarkeit der Korpuskeln gehört wohl eine dreimal wiederholte Vergröfserung unserer Messungsskalen. Die Gemeinschaft der Atome in den Molekülen kann mit mehrfachen Sternen verglichen werden (bei W. mit einem dreifachen Stern). — Die *chemischen Verbb.* können alle Grade der Beständigkeit haben; bei festen, kaum zerlegbaren, gehen Dissociation und Wiedervereinigung zu neuen Formen von Gemeinwesen unaufhörlich und spontan in der ganzen Welt vor sich; sie werden in ungeheuren Massen gefunden, haben Erfolg im Kampf ums Dasein (Salz, Kieselsäure). Verbb. wie Schiefsbaumwolle aber sind niemals in Minen gefunden worden; bei ihrer B. durch irgend eine zufällige Stellung der Elemente würde das Molekül nur ein kurzes Leben haben. — Stabilität bedeutet aber auch Anpassung an die Umgebung. Salz ist z. B. dem Kampf ums Dasein auf der Erde angepafst, kann aber den strengeren Zuständen in der Sonne nicht widerstehen. (Naturw. Rundsch. 20. 521 bis 524. 12/10. 537—39. 19/10. [15/8.\*] Kapstadt.) BLOCH.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 1. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 389—91. 1/9. Breslau.) Wox.

J. M. Bell, *Binäre Gleichgewichte*. Für das Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Fl. gilt nach BANCROFT (The Journ. of Physical Chem. 1. 34. 760; C. 97. I. 961; II. 1129) die Gleichung:  $\frac{x^\alpha \cdot y^\beta}{z^\alpha + \beta} = K$ . Ist

der Stoff mit einem oder mit beiden Fl. nicht vollständig mischbar, so erhält die Gleichung die Form:  $\frac{(x + A)^\alpha (y + B)^\beta}{z^\alpha + \beta} = K$ . LINCOLN hat die erste dieser

Gleichungen für das System *Benzol-Alkohol-Wasser* und *Benzol-Essigsäure-Wasser* vollständig bestätigt. Wird zur Lsg. eines festen Stoffes ein zweites Lösungsmittel hinzugefügt, so entsteht häufig eine 2. fl. Phase, und es scheint so, als ob der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln unbegrenzt l. wäre. Daher ist auch auf diesen Fall die erste Gleichung anwendbar. Ist die Menge  $x$  des festen Stoffes konstant, so

nimmt sie die Form:  $\frac{z^n}{y} = K$  an. Zu ihrer Prüfung dienen Verss. von LINEBARGER (Amer. Chem. J. 14. 380; C. 92. II. 439) über die Löslichkeit von *Aceton* oder *Alkohol* in Salzlgg. LINEBARGER liefs die organ. Fl. so lange zur letzteren hinzufliessen, bis eine Trübung entstand. Seine Verss. beziehen sich auf Lsgg. von  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MnSO_4$  und gegen eine gute Bestätigung der Formel, wenn für den Faktor  $n$  ein geeigneter Wert eingesetzt wurde. Auch Verss. von KRUG und MC ELROY (Journ. anal. Chem. 6. 153; C. 92. II. 157) über die Löslichkeit von *Aceton* in *Zuckerlsgg.* fügen sich der Theorie an.

Vf. stellt Verss. an, um das Gültigkeitsbereich der Formel bei stärkerer Veränderung der Konzentration festzulegen. Ebenso wie LINEBARGER beobachtet er das Entmischen der Fl. beim Zusatz des zweiten Lösungsmittels. Die Gleichung bestätigte sich genau für *Alkohol* und *Aceton* in Lsgg. von Nichtelektrolyten, wie *Rohrzucker*, *Naphtalin*, *Anethol*, *Benzophenon*. Dagegen in Lsgg. von Elektrolyten wie  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  nur bei grofser Verdünnung. Die Abweichungen sind daher wohl auf Veränderungen des Dissociationsgrades zurückzuführen, die die

einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unmöglich machen. Bei all diesen Verss. wurde die Menge des gelösten Stoffes konstant gehalten. Wird diese ( $x$ ) variiert, so gilt die Gleichung:  $\frac{f(x)y^\beta}{x^\gamma} = K$ . (The Journ. of Physical Chem. 9. 531—55. Oktober. CORNELL Univ.) SACKUR.

W. C. Bray, *Anwendung der Differentialgleichung zur Berechnung von Geschwindigkeitsmessungen; die Reaktion zwischen arseniger S. und Jodkalium in der Nähe des Gleichgewichts*. Gewöhnlich prüft man die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung nach ihrer Integration durch Ausrechnung der Konstanten. Wenn aber die Integration unmöglich ist oder zu einer komplizierten Form führt, empfiehlt es sich, die Differentialgleichung selbst zu prüfen. Die Berechnung von  $\frac{dx}{dt}$  aus  $\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$  ist nur dann genau, wenn man sehr große Mengen des Systems analysieren kann, wenn also die Konzentrationsänderungen zwar klein, die Mengenänderungen jedoch groß sind. Exakter ist jedoch eine graphische Methode. Die Tangenten der Kurve in ( $x, t$ ) Diagrammen geben den Wert des Differentialquotienten in jedem Punkte. Eine dritte Methode wird durch folgendes Beispiel erläutert: Es sei  $\frac{dx}{dt} = K(A-x)(B-x)^2$ . Unter der Voraussetzung, daß  $B$  sehr groß ist, wird:  $\frac{dx}{dt} = KB^2(A-x) = k(A-x)$  und  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$ . Ist die Voraussetzung nicht richtig, so hat  $k$  für jedes  $t$  einen anderen Wert. Sind  $k_1, k_2$  etc. die den Werten  $x_1, x_2$  etc. entsprechenden Werte für  $k$ , so ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, die Konstante:  $K = \frac{k_1}{(B-x_1)^2} = \frac{k_2}{(B-x_2)^2}$ . Diese Form ist einfacher als das Integral der ursprünglichen Differentialgleichung.

Die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. in der Nähe des Gleichgewichts kann aus den Messungen berechnet werden, wenn man die Geschwindigkeitskonstante der inversen Rk. in großem Abstände vom Gleichgewicht kennt, auch wenn die Geschwindigkeitsgleichung nicht integrabel ist. Diese Rechnung wird an Verss. von ROEBUCK (The Journ. of Physical Chem. 6. 365; C. 1902. II. 1380) über die Rk. von  $As_2O_3$  und KJ durchgeführt. Die Einzelheiten der Rechnung können im Referat nicht wiedergegeben werden. Die Methode bewährte sich als praktisch. Ferner wird gezeigt, daß man nach Berechnung der Konstanten für eine Form der Geschwindigkeitsgleichung mit ihrer Hilfe eine andere Form prüfen kann, ohne eine zweite Differentialgleichung zu integrieren. Dieser Kunstgriff kann die Arbeit des Rechners häufig erleichtern. (The Journ. of Physical Chem. 9. 573—87. Oktober. [April.] Leipzig.) SACKUR.

L. Bruner und St. Tolloczko, *Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper*. (Vorläufige Mitteilung.) SCHÜRR hat bei seinen Verss. über die Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen (Journal de Chimie Physique 2. 245; C. 1904. II. 807) die Gleichung  $\frac{dx}{dt} = k(\log C_0 - \log c)$  in bekannter Bezeichnungweise gefunden, während die Vf. früher ebenso wie NOYES und WHITNEY und DRUCKER in Übereinstimmung mit der FICKSchen Diffusionsgleichung eine Proportionalität mit der Differenz  $C_0 - c$  gefunden hatten (Z. f. anorg. Ch. 35. 23; C. 1903. I. 1391). Zur Aufklärung dieser Differenz haben die Vf. die Auflösungsgeschwindigkeit des ll. NaCl bestimmt, und zwar von schönen Kristallen aus Wieliczka. Bei ll. Salzen ist die früher benutzte Methode nicht anwendbar. Der NaCl-Kristall wurde in eine horizontale

Röhre gebracht, durch welche NaCl-Lsg. aus einer MARIOTTESchen Flasche mit genau regulierbarer Geschwindigkeit hindurchgetrieben wurde. Die aufgelöste Menge des Salzes wurde durch Wägung des Kristalls vor und nach dem Vers. festgestellt. In dem Konzentrationsbereich von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  der Sättigungskonzentration folgte die Auflösungs-geschwindigkeit genau dem Diffusionsgesetz. Die Strömungs-geschwindigkeit betrug 1380 und 2250 ccm in der Minute. Die abweichenden Resultate SCHÜRRS sind dadurch zu erklären, daß bei seinen Verss. keine genügende Konvektion stattgefunden hat. (Journal de Chimie Physique 3. 625—39. Krakau. II. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

F. G. Donnan, *Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe*. Die Arbeiten von LEWIS u. JONES und BASSETT (S. 193 u. 194; C. 1905. I. 1124) berücksichtigen den jetzigen Stand des Problems (Farbenänderung u. Dissociationsgrad) nicht. Die Farbenänderungen hängen zweifellos mit der B. u. dem Zerfall von komplexen Ionen zusammen. Damit steht sekundär eine Änderung des Hydratationszustandes in Verb. (WERNER). Die Farbenunterschiede vieler Verb. lassen sich durch funktionelle Verschiedenheiten der Komponenten erklären, wie an einer Reihe von Kuprihalogensalzen gezeigt wird. (Z. f. physik. Ch. 53. 317—20. 10/10. [28/6.] MUSPRATT Lab. f. physik. u. Elektrochemie. Univ. Liverpool.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Ebert, *Ionen-zählungen bei Gelegenheit der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905*. Die hohe Unipolarität der Luftelektrizität an Meeresküsten scheint auf der positiven Ionisierung durch brandendes u. verspritzendes Seewasser zurückzuführen zu sein. Der Vf. maß die Ionenzahl während der totalen Sonnenfinsternis auf Palma (balearische Inseln). Während der Totalität sank die Zahl der negativen Ionen, wohl weil sich an ihnen infolge der Abkühlung durch den Mondschatten W. kondensierte, und dadurch ihre Beweglichkeit sank. (Physikalische Ztschr. 6. 641—47. 15/10. [Sept.] München.) W. A. ROTH-Berlin.

W. B. Bousfield, *Ionengrößen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten* (cf. Proc. Royal Soc. London 74. 563; C. 1905. I. 1687). Die vom Vf. vorgetragenen Anschauungen ähneln den von KOHLRAUSCH u. W. BILTZ über die Hydratation der Ionen geäußerten. SUTHERLAND hatte versucht, das STOKESSche Gesetz, die Reibung einer zähen Fl. betreffend, auf die Reibung der Ionen in W. anzuwenden, aber den Schluss, daß sich die Ionengröße mit der Konzentration ändert, als unwahrscheinlich verworfen. Aus der Anwendung des STOKESSchen Gesetzes folgt, daß das Ionenvolumen mit der Verdünnung wächst; das gleiche leitet sich aus den Kontraktionen beim Auflösen ab. Berücksichtigt man die Hydratation, so kann man zu dem — empirisch abgeleiteten, aber in einem großen Gebiet gültigen — VAN'T HOFFSchen Ausdruck des Dissociationsgesetzes der starken Elektrolyte gelangen. J. TRAUBES Hypothesen führen, wenn man sie streng durchführt, zu dem gewöhnlichen OSTWALDSchen Gesetz. Vf. nimmt an, daß das dissociierte Salz in der Form von Ionenaggregaten besteht, die je eine bestimmte Anzahl von Atomen in Verb. mit W. halten, und daß das nicht dissociierte Salz Molekularaggregate bildet, die mit einer verschiedenen Anzahl von Wassermolekeln in Verbindung stehen; z. B.  $4(KCl)_2 \cdot Aq + Aq \rightleftharpoons 3K_4 \cdot Aq + 3Cl_4 \cdot Aq$ . Eine solche Annahme führt direkt zum VAN'T HOFFSchen Gesetz. Statt des Konzentrationsausdruckes  $\frac{\alpha}{V}$  ( $\alpha$  = Dissocia-

tionsgrad,  $V$  = reziproke Normalität) schreibt Vf.  $\frac{\alpha}{h}$  ( $h$  = Hydratationsgrad):

$$K = \left(\frac{\alpha}{h}\right)^3 : \left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^3.$$

Aus dem STOKESSchen Gesetz folgt, daß die Ionengröße sowohl von Konzentration wie von Temperatur abhängt. In verd. Lsgg. kann man den Einfluß einer Veränderlichkeit der DEK. vernachlässigen. Aus den Temperaturkoeffizienten der Fluidität und des Leitvermögens läßt sich das Verhältnis der Ionenradien in unendlich verd. Lsgg. bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Ausgenommen bei Mg, Zn, Li und  $\text{CO}_2$  steigt der Radius, also der Hydratationsgrad mit steigender Temperatur. Setzt man  $r_{18}$  von  $H^+ = 1$ , so ist z. B.  $r_{OH^-}$  bei  $-2^\circ$  1,54, bei  $18^\circ$  1,83, bei  $38^\circ$  3,08,  $r_{Cl^-}$  bei  $-2^\circ$  4,41, bei  $18^\circ$  4,86, bei  $38^\circ$  5,16,  $r_K$ ,  $r_{NH_4}$  etc. fast ebenso. Aus den Anschauungen des Vfs. folgt, wie KOHLRAUSCH gefunden, daß sich die Temperaturkoeffizienten der Elektrolyte additiv aus den für die Ionen geltenden zusammensetzen. — Ist  $f$  die Fluidität der Lsg., auf W. von  $18^\circ$  bezogen,

so ist  $\alpha = \frac{A}{A_\infty} \frac{1}{f} \frac{1}{1 + F(h)}$ , wo  $F(h)$  eine Funktion der Hydratation angibt.

Unter Zugrundelegung des modifizierten VAN'T HOFFsehen Gesetzes errechnet Vf.  $F(h) = 3,33 h^{-2}$ . Mit Hilfe dieser Zahlen, in denen also nur bestimmte Indizes vorkommen, kann man die Leitfähigkeiten von 0,2—0,0005  $n$  genau darstellen. — Bei isothermer Verdünnung von KCl-Lsgg. ist die gleichsinnig mit dem Fortschreiten der Verdünnung erfolgende Abnahme des Lösungsvolumens, wie sie sich aus den Dichtebest. berechnet, dem aus den Leitfähigkeitszahlen berechneten Wachstum des Ionenvolumens proportional. Die Verb. des Ionenkernes mit W. geht auf Kosten der  $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Molekeln vor sich. Vf. leitet eine „rationale“ Formel für die D. von KCl-Lsgg. bei  $18^\circ$  ab, die in größeren Konzentrationen besser mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt, als eine nur für verd. Lsgg. abgeleitete empirische Formel. Das Lösungsvolumen für unendliche Verdünnung ist 0,355. Auch auf NaOH, für das sich ein negatives Lösungsvolumen berechnet, sind die Überlegungen u. Formeln des Vfs. anwendbar: es besteht eine lineare Beziehung zwischen den aus den D.D. berechneten Lösungsvolumen und den aus dem Leitvermögen berechneten Ionenvolumen.

Das W. besteht nach der Ansicht des Vfs. aus einfachen, doppelten und dreifachen Molekülen; doch kann man über die relativen Mengenverhältnisse nichts sicheres aussagen, so daß Vf. der Einfachheit halber wie SUTHERLAND nur „Dihydrol“ u. „Trihydrol“ annimmt. Unter Benutzung von dessen Werten über das Mengenverhältnis beider, ihrer D.D. und Ausdehnung und auf Grund einer Schätzung des Volumens von 1 g fl. überkühlten Natrons kann Vf. die negativen Lösungsvolumina von NaOH in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen und findet, daß bei  $0^\circ$  20 Moleküle, bei  $20^\circ$  22 und bei  $40^\circ$  26 Moleküle W. mit einem Molekül NaOH verbunden sind. Obige Zahlen müssen als Mittelwert angesehen werden. Für KCl ergeben sich ca. 12 Mol. W. als Trabanten; ähnliche Zahlen folgen aus BILTZs kryoskopischen Daten.

Vf. verteidigt die Anwendung des STOKESSchen Gesetzes auf die Ionen gewissen Einwürfen gegenüber. Die Zahlen, die sich für die Ionendimensionen ergeben, sind durchaus wahrscheinlich. — Schließlich werden App. zur genauen Best. der Zähigkeit u. der D. von KCl-Lsgg. beschrieben u. die Resultate mitgeteilt. Durch Einbringen von KCl in W. von  $15-21^\circ$  wird die innere Reibung bis zu einem bei  $10-12\%$  KCl liegenden Minimum erniedrigt. Die Fluidität nimmt durch die Zerstörung der komplexen Wassermolekeln zu, durch den Verlust der an die Ionen gebundenen Molekeln ab. Das Verhalten bei anderen Temperaturen wird diskutiert. Für die Abhängigkeit der D.D. der Lsgg. vom Prozentgehalt bei  $15-21^\circ$  werden Gleichungen aufgestellt. (Z. f. physik. Ch. 53. 257—313. 10/10. St. Swithens Hendon. London.)

W. A. ROTH-Berlin.

Julius Thomsen, *Zur Beurteilung des relativen Wertes kalorimetrischer Methoden.*

Fortsetzung der Kontroverse: THOMSEN-BERTHELOT (cf. Z. f. physik. Ch. 51. 657; C. 1905. I. 1627 und S. 200 u. 453). BERTHELOTS Vorwurf, daß die gleichförmige Genauigkeit von THOMSENS kalorischen Daten künstlich hervorgebracht sei, paßt eher auf BERTHELOTS Arbeitsweise. Vf weist BERTHELOTS Fehler nach; so setzt er anfangs die Bildungswärme des NO = +6900 statt -21570 Kal.; erst einige Jahre später nimmt er die richtige Zahl. Die Bildungswärme der Ameisensäure, aus der BERTHELOT weitschweifige Hypothesen ableitet, ist um  $\frac{1}{3}$  zu hoch. Schliesslich wahrt Vf. seine Priorität BERTHELOT gegenüber bezüglich der Berechnung der Bildungswärme aus der Verbrennungswärme, die Verfasser 10 Jahre vor BERTHELOT angegeben hat. (Z. f. physik. Ch. 53. 314—16. 10/10. [August] Kopenhagen.)  
W. A. ROTH-Berlin.

N. Slatowratski und G. Tammann, *Erweichen Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes?* Die Ausflugschwindigkeit (Plastizität) kristallisierter Stoffe wächst mit steigendem Druck u. steigender Temperatur stark an. Die Vff. messen mittels eines Rohres, das von einem Druckstift fast ausgefüllt wird, die Plastizität von Naphtalin u. gelbem Phosphor von Zimmertemperatur bis in der Nähe des F. Unter dem Druckstift befindet sich die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz, die durch den Druck zwischen Rohr und Stift emporgedrückt wird; die Senkung des Stiftes wird mikrometrisch gemessen. Bei steigender Temperatur findet man stets grössere Senkungen als bei fallender. Die in den Kristallen vorhandenen Luftbläschen trüben das Bild, ebenso chemische Verunreinigungen, die unterhalb des F. Fl. bilden. So legen die Vff. auf ihre Verss. mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $+\text{H}_2\text{O}$ , K, Na, P, Naphtalin und Eis, die ein sehr rasches Ansteigen der Plastizität nach dem F. zu zeigen, kein großes Gewicht. Aus Naphtalin läßt sich in der Tat eine bei  $77,5^\circ$  schmelzende Fl. abpressen, und mit steigender Reinheit nimmt die Plastizität stark ab, so daß sich das Intervall, in dem man dem Naphtalin eine Erweichung zuschreiben könnte, wesentlich verringert. (Z. f. physik. Ch. 53. 341—48. 10/10. Inst. f. anorgan. Ch. Göttingen.)  
W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 265—68. 15/6. München.) Wox.

C. J. T. Hanssen, *Gewichte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff*. Vf. wertet die experimentellen Daten DEWARS zur Berechnung der Verhältnisse flüssiger (fester) O, N, H : gasförmigem bei einigen Temperaturen und findet die Werte in naher Übereinstimmung mit denen DEWARS (Proc. Royal Soc. London 73. 251—61; C. 1904. I. 1320). Diese Werte der DD. sind indessen nur zutreffend, wenn der Ausdehnungskoeffizient des Glases und das Volumengewicht der Gase richtig sind. Namentlich ist die erstere Voraussetzung nicht sicher. Vf. suchte unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für Glas bei  $0^\circ$  (absolut) der kubische Ausdehnungskoeffizient = 0, über  $+300^\circ$  3—4 mal so groß als bei  $100^\circ$  ist, den Ausdehnungskoeffizienten zu korrigieren, und findet dann, daß bei  $90,5^\circ$  abs. 783,850 Volumina gasförmiger O einem Volumen flüssigem entsprechen, bei  $77,5^\circ$  820,024, bei  $20,5^\circ$  998,038 einem festen. Bei  $77,5^\circ$  enthält 1 Volumen flüssiger N 641,629, bei  $20,5^\circ$  1 Vol. fester 817,867 gasförmigen N. Bei  $20,5^\circ$  sind 1 flüssiger Vol. H = 779,816, bei  $13,1^\circ$  1 fester = 850,077 gasförmiger H. Hieraus berechnet Vf. die DD. Er findet unter Berücksichtigung, daß die At.-Gew. von N, C, H vor der Entdeckung der seltenen Gase bestimmt wurden, daß für London 1 l:

Grad abs.	wiegt	g	Grad abs.	wiegt	g
O flüssig 90,5	. . . . .	1120,842 79	N fest 20,5	. . . . .	1023,223 76
O „ 77,5	. . . . .	1172,568 72	H flüssig 20,5	. . . . .	69,692 16
O fest 20,5	. . . . .	1427,110 21	H fest 13,1	. . . . .	75,971 38
N flüssig 77,5	. . . . .	802,793 37			

(Chem. News 92. 172—73. 13/10. Kopenhagen.)

MEUSSER.

**A. Hantzsch**, *Die Konstitution des Frémyschen Sulfazilats und des Pelouzeschen Nitrosulfats*. Dem FRÉMYschen Kaliumsulfozilat wurde von HANTZSCH und SEMPLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2744; C. 95. II. 1123) die Formel eines  $\text{NO}_2$  beigelegt, in welchem 1 O durch 2 Sulfonatreste  $(\text{SO}_3\text{K})_2$  ersetzt ist (*Stickoxyddisulfonat*); nach DIVERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1874; C. 1905. I. 1692 u. HAGA u. DIVERS, Proceedings Chem. Soc. 19. 283; J. Chem. Soc. London 85. 78; C. 1904. I. 347. 708) kommen den beiden Formen folgende Strukturformeln: Dimolekulare Form  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , monomolekulare  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{N}\cdot\text{O}$  u. dem  $\text{NO}_2$  die entsprechenden  $\text{O}:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{O}:\text{N}:\text{O}$  und monomolekulare  $\text{O}:\text{N}\cdot\text{O}$  zu. Vf. erklärt demgegenüber, daß rein chemische Formulierungen des Reaktionsumsatzes nicht imstande sind, die Frage nach der Wertigkeit von N u. O in  $\text{NO}_2$  und in der Konstitution des FRÉMYschen Sulfazilates zu beantworten.

Das PELOUZESche Kaliumnitrosulfat hat nach Vf. die Sulfonatformel  $\text{KO}\cdot\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\text{K}$ , nach DIVERS die Sulfatformel  $\text{KO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Vf. wählte vor allem den rationellen Namen „*Isonitraminsulfonat*“, diesen der Konstitution des Körpers wegen,  $\text{KO}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{OK}$ , die den organischen Isonitraminen (aus NO und Na-Acetessigester etc.) von W. TRAUBE entspricht. DIVERS' angeführter Satz: „HANTZSCHs Ausspruch, Alkalisalze seien Nichtelektrolyte“, enthält einen Druckfehler; Vf. führte Alkylsalze als Nichtelektrolyte an. Die Berufung DIVERSs auf LACHMAN und THIELE ist hinfällig, da Vf. schon lange (LIEBIGs Ann. 292. 358; 299. 67; C. 96. II. 996; 98. I. 241) bewiesen hatte, daß das Salz aus NO u.  $\text{K}_2\text{SO}_3$  zur Isonitramingruppe gehörte und beim Ersatz von R durch H nicht Nitramid, sondern nur das isomere Isonitramid (resp. das tautomere Nitrosohydroxylamin) erzeugen konnte. Und gerade das spricht für die HANTZSCHE Formel, daß es kein Nitramid liefert. — Nicht richtig ist (DIVERS, l. c.), „daß in W. gelöstes Kaliumsulfat sich mit NO verbindet, und daß das Salz entstehen kann, selbst wenn Alkali vorhanden ist“; es entsteht vielmehr nur dann, wenn freies Alkali im Überschuss vorhanden ist; gerade in überschüssig-alkal. Lsg. sind aber Salze von Anhydrosäuren niemals beständig. Dieser Einwand des Vfs. gegen DIVERS' Formel (K-Salz eines gemischten Anhydrids der untersalpetrigen und der Schwefelsäure) ist also sehr gewichtig, und das Verhalten spricht dafür, daß das Salz ein Hydroxylaminderivat,  $\text{XO}\cdot\text{NR}_2$ , ist, in welchem X, wie immer, sehr fest haftet. Bei der tatsächlichen B. eines Sulfats (aus dem Sulfonat nach HANTZSCH) durch Alkali in Ggw. von A. handelt es sich weder um Hydrolyse, noch um Alkoholyse, sondern um eine intramolekulare Zers., ähnlich der, wie sie in rein wss. Lsg. oder mit dem festen Salz erfolgt, indem die Gruppe  $\text{SO}_3\text{K}$  auf Kosten des O der Gruppe  $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$  zu Sulfat oxydiert wird, wobei es unwesentlich ist, welche Rolle der A. spielt. Die B. von Sulfat aus dem Salz durch  $\text{Na}_2\text{Hg}$  ist am einfachsten durch des Vfs. Formel zu erklären; neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Hydrazin, beide als Spaltstücke des aus Isonitraminsulfonat,  $\text{KO}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$ , zuerst entstehenden Hydrazinsulfonats,  $\text{KO}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{N}_2\text{H}_3$ , dessen Nichtauffinden noch kein Argument gegen des Vfs. Formel ist, da Hydrazinsulfosäure unter den eingehaltenen Bedingungen, analog der Aminosulfosäure, wahrscheinlich in Hydrazin und Sulfat gespalten werde. Nur durch des Vfs. Sulfonatformel, nicht durch die Sulfatformel von DIVERS, ist endlich, ein sehr wichtiges Moment, die von DIVERS

selbst nachgewiesene B. von Aminosulfonat aus dem Salz durch  $\text{Na}_2\text{Hg}$  zu erklären; aus einem Sulfat kann in wss.-alkal. Lsg. nie ein Aminoderivat der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen; dazu muß der Sulfonrest direkt mit dem N verbunden sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3079—82. 30/9. [15/8.])  
BLOCH.

Philippe A. Guye und Stefan Bogdan, *Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs: Gravimetrische Analyse des Stickoxyduls.* (Journal de Chimie Physique **3**. 537—61. [Mai.] Genf. Phys.-chem. Univ.-Lab. — C. 1904. II. 396.) SACKUR.

Adrien Jaquerod und Stefan Bogdan, *Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls.* (Journal de Chimie Physique **3**. 562—82. Genf. Phys.-chem. Univ.-Lab. — C. 1904. II. 396.) SACKUR.

Alfred Stock und Kurt Thiel, *Zur Kenntnis des Phosphorpentasulfids.* Durch Zusammenschmelzen der Elemente erhält man unreine Prodd.; durch Erhitzen von  $\text{CS}_2$ -Lsgg von S und P im Einschlußrohr kann man immer nur geringe Mengen erhalten. Ein geringer Jodzusat zu der gemischten  $\text{CS}_2$ -Lsg. befördert die B. von  $\text{P}_2\text{S}_5$  im Sonnenlicht und in der Wärme (12 Stunden im Einschlußrohr bei  $120^\circ$ ; 20 g gelber P + 60 g S + 0,5 g J in 150 ccm  $\text{CS}_2$ ; nach dem Extrahieren mit  $\text{CS}_2$  und Erwärmen im Wasserstoffstrom ca. 60 g Ausbeute). F. unkor.  $275$ — $276^\circ$ ; löst sich in ca. 195 Teilen sd.  $\text{CS}_2$ . Extrahiert man nicht mit sd.  $\text{CS}_2$ , so liegt der F. trotz der gleichen Zus. häufig schon bei  $255^\circ$ , was auf das Vorhandensein einer niedriger schm. Modifikation mit wahrscheinlich kleinerem Mol.-Gew. zu deuten scheint. Die Vf. versuchen, diese Modifikation durch plötzliches Abkühlen der Dämpfe des gewöhnlichen  $\text{P}_2\text{S}_5$  herzustellen. (App. von STOCK und SIEBERT [Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4573; C. 1905. I. 208].) Unterhalb von ca.  $-100^\circ$  ist das Sublimat intensiv bouteillengrün und schlägt dann plötzlich in Gelb um; es ist zum größten Teil in  $\text{CS}_2$  ziemlich ll. (ein Teil in ca. 32 Teilen  $\text{CS}_2$  statt in 195 Teilen!). Der löslichere Teil zeigt den F.  $255^\circ$ ; scheint also in der Tat eine neue Modifikation zu sein. Diese und die gewöhnliche Modifikation werden beim Abkühlen mittels fl. Luft nicht grün. Beide haben nach der Analyse die Zus.  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Durch schnelles Abkühlen ändert sich das gewöhnliche  $\text{P}_2\text{S}_5$  nicht. Die Vf. stellen sich eine größere Menge der leichter l. Modifikation dar, die sie durch fraktionierte Kristallisation reinigen; stets beginnt die Substanz bei  $255^\circ$  zu schm.; bei  $276^\circ$  ist alles geschmolzen. Die Vf. bestimmen das Mol.-Gew. beider Modifikationen in dem LANDSBERGER-RIIBERSchen App., indem sie bei der gewöhnlichen Modifikation mit gesättigten Lsgg. arbeiten, die sie analysieren. Der F. des  $\text{P}_2\text{S}_5$  wird durch das Kochen mit  $\text{CS}_2$  nicht verändert. Das gewöhnliche „Phosphorpentasulfid“ besitzt die Formel  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (Mol.-Gew. bei  $0,025^\circ$  Siedepunktserhöhung zu  $450$ — $490$  gefunden, während  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  444 ergibt). Die leichter l. und niedriger schm. Modifikation besitzt ein Mol.-Gew. von  $350$ — $370$  (Siedepunktserhöhung  $0,09$ — $0,14^\circ$ ). Wie sich diese zwischen  $\text{P}_2\text{S}_5$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  liegende Zahl erklärt, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Eine Verunreinigung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  durch die gewöhnliche Modifikation  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  ist nach der hohen Löslichkeit ausgeschlossen. Wahrscheinlich ist die Substanz nicht einheitlich, sie läßt sich vielleicht durch fraktioniertes Schmelzen zerlegen. Das gewöhnliche „Phosphorpentasulfid“ hat die D. 2,03, ist hellgelb und an der Luft ziemlich beständig, das leichter schm. hat die D. 2,08, ist weißlich und entwickelt an der Luft stark  $\text{H}_2\text{S}$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2719—30. 30/9. [25/7.] I. chem. Inst. Univ. Berlin.)  
W. A. ROTH-Berlin.

G. Tschermak, *Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate.* Kieselsäure von bestimmter Zus. ist bisher nicht dargestellt worden; stets



wurden Gemenge von Orthokieselsäure mit komplexeren SS. gefunden. Die Kenntnis der chemischen Konstitution der Silikate beruht aber vor allem auf der Kenntnis der SS., von denen die Verbb. sich ableiten. Vf. sucht die SS. durch langsame Zers. der Silikate mittels HCl von ca. 60° rein darzustellen. Die S. wird durch wochenlanges Dekantieren von HCl befreit und bei Zimmertemperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet; dann wird der Wassergehalt durch Glühen bestimmt. Ändert die Substanz (1—1,5 g) beim Trocknen ihre chemische Zus., so zeigt die Trocknungskurve einen Knick; das Gewicht beim Knickpunkt ist rechnerisch zu ermitteln, wozu Vf. mehrere einfache Methoden angibt: Die so dargestellten SS. werden auf Struktur, D., Löslichkeit und Färbungsvermögen untersucht und durch eine vorläufige Nomenklatur unterschieden.

1. *Orthokieselsäure*,  $H_4SiO_4$ . Lufttrocken glasig bis pulverig, durch Methylblau schwarzblau gefärbt. Darst. aus  $SiCl_4 + 4H_2O$ . 37%  $H_2O$ . Darst. aus Natrolith, einem sauren Salz, und Dioptas,  $SiO_2CuH_3$ , und Kieselzinkerz, das also kein Metasilikat ist. D<sup>17</sup>. 1,576. — 2. *Metakieselsäure*,  $H_2SiO_3$ , pulverig, durch Methylblau stark berlinerblau gefärbt. Darst. aus Anorthit. 23%  $H_2O$ . D<sup>17</sup>. 1,813. Mit NaOH entsteht ein kristallisiertes saures Salz,  $NaHSiO_3$ . — 3. *Leucitsäure*,  $H_2Si_2O_7$ , färbt sich mit Methylblau hell berlinerblau. 22—23%  $H_2O$ . D. 1,834. Tritt nicht wie die Metakieselsäure als Gallerte auf. Aus Serpentin erhält man eine ebenso zusammengesetzte S. von der D. 1,809, die sich heller anfärbt. — 4. *Granatsäure*,  $H_4Si_3O_8$ , färbt sich durch Methylblau blaß bis hellblau. Darst. aus Grossular, Epidot, Zoisit, Prehnit. 16,5—17,5%  $H_2O$ . D. 1,910. — 5. *Albitsäure*,  $H_2Si_3O_7$ . 8,9%  $H_2O$ . D. 2,043. Die theoretischen Verluste sind bei 1. 37,37, bei 2. und 3. 22,98, bei 4. 16,95, bei 5. 9,04%  $H_2O$ . (Z. f. physik. Ch. 53. 349—67. 10/10. [Juli.] Mineralog. Inst. Wien.)

W. A. ROTH-Berlin.

**Chas. E. Rueger, *Farbenänderungen von Glas bei Einwirkung gewisser Strahlen.***

Diese Erscheinungen sind nicht auf tropische Gegenden beschränkt (vgl. CROOKES, Proc. Royal Soc. London 74. 524; C. 1905. I. 1688; AVERY, S. 944; vergl. auch FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 946; C. 1905. I. 1118; der Ref.) Im Bulkdistrikt von Montana finden sich im nördlichen Teile Erzlager mit Braunstein als vorherrschenden Bestandteil. Farbloses Glas, das mehrere Jahre den Sonnenstrahlen ausgesetzt gelegen hatte, wies ebenfalls violette, durch die Masse gehende Färbung auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1206. Sept.)

BLOCH.

**J. v. Panayeff, *Über die Beziehung des Schmelzpunktes zur Wärmeausdehnung der Metalle.*** Die höher schm. Metalle haben die kleinste Ausdehnung. Die einzige Ausnahme ist das Sn. Vf. stellt die betreffenden Größen für 22 Metalle zusammen. Trägt man beide Größen gegeneinander auf, so erhält man eine einfache Kurve, aus der nur Sn und Mg herausfällt. Einige FF. und Ausdehnungskoeffizienten müssen nachgeprüft werden. (Ann. der Physik [4] 18. 210—12. 12/10. [12/7.] Straßburg i/E.)

W. A. ROTH-Berlin.

**K. A. Hofmann u. H. Hiendlmaier, *Zur Kenntnis der Perchromate.*** (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1663; C. 1904. I. 1594 und RIESENFELD, WOHLERS u. KUTSCH (S. 103). Die Rk. zwischen Chromhydroxyd oder  $(NH_4)_2CrO_4$  u.  $H_2O_2$  bei Ggw. von  $NH_3$  hängt außer von der Temperatur und der Menge des  $H_2O_2$ , wesentlich von der Konzentration des  $NH_3$  ab. Je nach diesen speziellen Bedingungen erscheinen u. Mk. rotgelbe Oktaeder, rötlichgelbe, ästig vereinte Prismen, granatrote Kugeln, sternförmig gruppierte, gelbe Spielfe, braungelbe Prismen oder rechtwinklig aneinandergereihte dicke Platten. Ohne freies  $NH_3$  entsteht aus  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  in konz. Lsg. mit  $H_2O_2$  ein Körper, der mit dem von WIEDE dargestellten Salz

$\text{CrO}_5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  übereinstimmt. Mit Pyridin (statt  $\text{NH}_3$ ) fällt auch aus verd. Lsgg. das *Pyridinperchromat*,  $\text{CrO}_5\text{H}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (vgl. nachst. Ref.) nieder. Leicht gelingt es auch, aus Lsgg., die entweder kein freies  $\text{NH}_3$  oder solches im großen Überschuß enthalten, schön kristallisierte, beständige Verb. zu fassen. Merkwürdigerweise bildet die mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vereinte Chromsäure in 10—20% ig. ammoniakal. Lsg. kein Salz, sondern gruppirt sich mit 3  $\text{NH}_3$ -Molekülen zu dem in 2 Formen ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) existenzfähigen *Perchromatoammin*,  $\text{CrO}_4(\text{NO}_3)_2$ .

Sättigt man nämlich eine 10% ig. wss.  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit krist.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei 0° und fügt zu 100 ccm des Filtrats bei 0° 8 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 30%, so entwickelt sich Gas, die Lsg. färbt sich braun u. scheidet nach 6—12 Stdn. braunschwarze, rechteckige, hellweißglänzende Prismen von starker Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben ab. Ihnen ist ein rötlichgelbes, aus sternförmig zusammengewachsenen zackigen Spießeln bestehendes Kristallpulver beigemengt, das bei 10—15° unter O-Entw. in Lsg. geht, wenn die abgesaugte Kristallisation mit 10% ig. wss.  $\text{NH}_3$  behandelt wird. Für die dann restierenden, oben erwähnten dunklen Prismen ist ein starker Dichroismus charakteristisch, Schwingungen parallel der langen Prismenkante braungelb, senkrecht dazu dunkelrötlichbraun; ihre Eigenschaften stimmen überein mit dem von WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2180; C. 97. II. 997) beschriebenen Verb., sie gibt, wenn 3-wertiges Cr zurückbleibt, auch 5 Äquivalente O ab; erwärmt man längere Zeit mit Lauge, so entweichen etwa 2 Äquivalente O, u. die Lsg. enthält gelbes Chromat, bei längerer Einw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweichen 3 Äquivalente O, u. im Rückstand bleibt Chromiperoxyd. Aus all' diesen Gründen dürfte hier kein Salz, sondern da auch nach der Elementaranalyse auf 3 N-Atome nur 9 H-Atome vorhanden sind, ein Ammin vorliegen, in welchem durch KCN 3  $\text{NH}_3$ -Mol. glatt durch 3 KCN-Mol. ersetzt werden zu einem  $\text{CrO}_4\cdot 3\text{KCN}$ , dessen Säure auch Pb-, Tl- u. Ba-Salze liefert u. mit violetter Farbe in Ä. geht. Für das Chromtetroxydammoniak,  $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_2$ , gilt, wie für die Aquochromisalze die Koordinationszahl

sechs, wenn man ihm die Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  erteilt, nach seinem Verhalten gegen KOH, aus welchem das Vorhandensein einer Peroxyd-(Doppel)-Sauerstoffgruppe mit nur einer Koordinationsstelle anzunehmen ist.

Bedingung für die zweite ( $\beta$ -) Form des Perchromatoamins,  $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_2$ , ist möglichst hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration; zu seiner Darst. sättigt man 20% ig. wss.  $\text{NH}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , leitet in der Kälte trockenes  $\text{NH}_3$  ein, solange solches aufgenommen wird, gibt zu 100 ccm des Filtrats bei 0° 11 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 30% und bewahrt 12 Stdn. in der Kälte auf. Dann scheiden sich unter der Fl. skelettartig in der Diagonalrichtung aneinandergewachsene, quadratische Platten mit Pleochroismus von Braungelb nach Trübviolett aus; die Auslöschung bei gekreuzten Nikols erfolgt parallel den Diagonalen; die geradlinigen Verwachsungen sind senkrecht zu einer Mittelachse baumartig angeordnet. Anfänglich an ihnen sich bildende rötlichgelbe, nicht pleochroitische Spießel verschwinden beim Digerieren mit 20% igem  $\text{NH}_3$  bei 15° unter O-Entw. Die nochmals mit starkem  $\text{NH}_3$ , A. und Ä. gewaschenen Kristalle halten sich im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lange ohne Zers. Bis auf geringe Löslichkeitsunterschiede und die infolge verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit stark differierenden Gefrierpunktserniedrigungen im W. verhalten sich  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Chromtetroxydiammin* sehr ähnlich; doch können beide, unter demselben Lösungsmittel (wss.  $\text{NH}_3$ ) vermischt, wochenlang nebeneinander bestehen, und die aus 20% ig.  $\text{NH}_3$  gewonnene  $\beta$ -Form kann mit 10% ig.  $\text{NH}_3$ -W., die aus 10% ig.  $\alpha$ -Form mit 20% ig.  $\text{NH}_3$  behandelt werden, ohne daß die eine Substanz die andere aufzehrt. Auch die  $\beta$ -Form ist ein Ammin, kein  $\text{NH}_4$ -Salz, die 3  $\text{NH}_3$ -Mol. werden (ungleich dem Verhalten von sekundärem Kalium- oder Ammoniumchromat) von starker Essigsäure zunächst

nicht angegriffen; mit eiskalter HCl von 10% entsteht unter O-Entw. eine violettrote Lsg., aus der durch  $\text{NH}_3$ , A. u. Ä. braungelbe, blättrige Kristalle abgeschieden werden, eine Verb., die ebenfalls Ammingruppen enthält.

In  $\text{NH}_3$ -freier,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltiger Lsg., nämlich aus 4 ccm gesättigte  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. mit 3 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssigem, kristallisiertem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bei Eiskälte mit 4 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 30% (dem Filtrat zugesetzt) entsteht das *Ammoniumperchromat*  $\text{NH}_4\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  von WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 518; C. 98. I. 920), flache, glänzend blauschwarze Prismen von starkem Pleochroismus von Hellrotbraun nach Dunkelblauviolett; löschen parallel der langen Kante zwischen gekreuzten Nikols aus; auf Zusatz von W. entweicht stürmisch O,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bleibt zurück. Unzureichende Mengen  $\text{NH}_3$  von 20% liefern unter O-Verlust obiges  $\beta$ -Aminochromperoxyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3059—66. 30/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wiss.) BLOCH.

K. A. Hofmann u. H. Hiendlmaier, *Einfache Darstellungsweise von Pyridinperchromat für Demonstrationszwecke*. (Vgl. das voranstehende Ref.) Leichter als nach WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 2183; C. 97. II. 997) erhält man das Salz in wenigen Min., wenn man 4 g  $\text{CrO}_3$  in 150 ccm W. löst, mit 9 ccm Pyridin vermischt, 4 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  von 30% in 20 ccm W. zu der mit Eis und Kochsalz gekühlten Fl. setzt, die sogleich ausfallenden, prächtig blauglänzenden Nadeln absaugt und mit k. W., in dem sie kaum l. sind, nachwäscht und auf Ton trocknet. Das getrocknete Präparat muß vorsichtig gehandhabt werden; es detoniert durch Reibung, Temperaturerhöhung oder Berührung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  heftig; es ist l. in Ä. mit blauer Farbe, desgleichen in Eg., doch scheidet sich aus letzterer Lsg. bald ein rotbraunes Pulver ab. Verd. KOH macht 3 Äquivalente O frei, im Rückstand bleibt reines Chromat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3066—67. 30/9. [14/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BLOCH.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Zusammensetzung der mit Kaliumdichromat imprägnierten, durch Licht unlöslich gemachten Gelatine und über die Theorie dieser Unlöslichmachung*. Im Anschluß an ihre Arbeit über die Zus. der direkt durch Chromsesquioxyd unl. gemachten Gelatine (Bull. Soc. chim. Paris [3] 29. 1077; C. 1904. I. 126) haben Vff. folgende 2 Fragen studiert: 1. Reduziert das Licht bei seiner Einw. auf die mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  imprägnierte Gelatine nur dieses Salz zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , oder bildet letzteres auch mit dem überschüssigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , wie EDER angegeben hat, Chromchromat? 2. Entspricht die Zus. der unl. gemachten Dichromatgelatine einer bestimmten Verb., oder schwankt sie mit der Konzentration der Dichromatlg. und der Belichtungsdauer? Die Ergebnisse der Arbeit waren folgende: 1. Die durch Licht in Ggw. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  unl. gemachte Gelatine enthält  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und KOH, welch letzteres mit dem überschüssigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ein wenig lichtempfindliches, neutrales Chromat bildet. — 2. Diese Gelatine unterscheidet sich in der Zus. wesentlich von der durch Chromsesquioxydsalze unl. gemachten. Das Chromoxyd, welches erstere enthält, scheint aus 2 Teilen, einem festen und einem mit der Belichtungsdauer wechselnden, zu bestehen. Der feste Teil, einer 3,5%ig. Chromgelatine entsprechend, ist mit demjenigen Oxyd vergleichbar, welches die Gelatine bei der Unlöslichmachung durch Chromsesquioxydsalze zurückhält, der andere Teil rührt von der Reduktion des Dichromats durch die organische Substanz während der Belichtung her. — 3. Der Chromoxydgehalt der unl. gemachten Gelatine wächst mit der Dauer der Belichtung, aber ohne derselben proportional zu sein. Diese Zunahme wird in dem Maße geringer, in dem die Menge an neutralem Chromat wächst. — 4. Die Zers. des überschüssigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  unter B. von Chromchromat nach EDER scheint nur eine sehr partielle zu sein. In

Anbetracht der Unbeständigkeit dieser Verb. konnte die Analyse keinen sicheren Aufschluss über die Zus. des Chromchromats geben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1032—40. 5/10.) DÜSTERBEHN.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Zusammensetzung der durch Licht in Gegenwart von Chromsäure und den hauptsächlichsten Metalldichromaten unlöslich gemachten Gelatine.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. haben Verss. in der Richtung angestellt, wie sich die Zus. der Dichromatgelatine bei gleicher Belichtungsdauer (9 Stdn.) ändert, wenn eine 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. durch die Lsg. einer entsprechenden Menge von CrO<sub>3</sub> und der hauptsächlichsten Metalldichromate ersetzt wird. Das Resultat war folgendes:

	CrO <sub>3</sub> u. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , durch NH <sub>3</sub> extrahiert, berechnet als CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nicht durch NH <sub>3</sub> extrahiert	Verschiedene Metalloxyde	Asche	Ge- samt- Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gelatine, aus der Differenz
Chromsäure . . .	0,82	10,46	O	0,22	11,09	88,49
NH <sub>4</sub> -Dichromat . .	0,2	13,99	O	0,42	14,14	85,38
K-Dichromat . . .	0,36	7,34	O	0,33	7,61	91,97
Na-Dichromat . . .	0,97	9,69	O	0,47	10,43	88,77
Li-Dichromat . . .	0,14	11,60	O	0,58	11,71	87,67
Cu-Dichromat . . .	0,46	8,51	{ 7,17 CuO } { + Asche }	—	8,86	83,85
Zn-Dichromat . . .	0,49	8,48	3,88 ZnO	0,76	8,85	86,38
Ba-Dichromat . . .	1,2	9,06	3,5 BaO	—	9,97	85,23
Pb-Dichromat . . .	0,42	6,55	1,96 PbO	—	6,87	90,65
Al-Dichromat . . .	0,76	11,93	0,82 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	12,69	86,37
Fe-Dichromat . . .	0	0,93	12,4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,93	85,63

Chromsäure u. Ammoniumdichromat bilden kein beständiges neutrales Chromat. Während die durch Ammoniumdichromat, bezw. Chromsäure unl. gemachte Gelatine nach 1-stdg. Belichtung 13,05, bezw. 11,25<sup>o</sup>/<sub>10</sub>, nach 10-stdg. Belichtung 17,55, bezw. 14,7<sup>o</sup>/<sub>10</sub>, nach dreitägiger Belichtung 18,4, bezw. 15,2<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, erreicht die mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unl. gemachte Gelatine erst nach 7 wöchentlicher Belichtung einen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub>. Das Ammoniumdichromat scheint durch Licht viel leichter reduziert zu werden, als die übrigen Metalldichromate. Die B. von Chromchromat ist überall eine sehr geringe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1040—42. 5/10.)

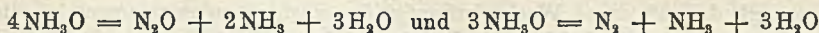
DÜSTERBEHN.

Otto Hauser, *Über eine neue Klasse von Eisenverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Ferrisalzlsgg. gaben mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. den bekannten roten Nd., der sich in überschüssigem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> leicht zu einer blutroten Fl. löste. Aus der Lsg. war das Fe durch —SH', durch CO<sub>2</sub>-bindende Agenzien (CaCl<sub>2</sub>) u. beim Kochen durch Alkalien, nicht aber durch ein spezifisches Ferriionreagens [K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] fällbar. Berlinerblau wurde von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit violetter Farbe gelöst. In diesen Lsgg. war das Fe als komplexes Ion enthalten. Beim Einengen, auch in der Kälte, schieden die Ferriammoniumcarbonatlsg Fe(OH)<sub>3</sub> ab. — Aus den den Ferrisalzlsgg. analogen Ferrosalzlsgg. fiel unter Oxydation durch den Luftsauerstoff das gesamte Fe in Form eines wl. grünlichen Nd. aus. Zweckmäßig wurde eine Lsg. von 10 g MOHR-schen Salzes in 50 ccm W. mit ungefähr 1000 ccm (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. [ca. 200 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Liter enthaltend] bis zum Verschwinden des zunächst abgeschiedenen basischen Ferrocarbonats geschüttelt und in lose verschlossenen, fast vollkommen gefüllten Flaschen stehen gelassen. Die Lsg. färbte sich bald unter gleichzeitiger

Abscheidung eines grünlichen Nd. von oben her braun. Nach beendigter Ausfällung war die fast eisenfreie Lsg. wieder völlig farblos. — Bei ungehindertem Luftzutritt oder durch starke  $H_2O_2$ -Lsg. wurde die Ferrosalzlsg. ohne Abscheidung eines grünlichen Nd. zur braunen Ferrilsg. oxydiert. — Das basische *Ferriferroammoniumcarbonat*,  $Fe_2^{II} \cdot NH_4(CO_3)_3 Fe^{III} \cdot O \cdot 2H_2O$ , bestand u. Mk. aus doppelbrechenden, sternförmig gruppierten Prismen; die hellgrünen Kristalle färbten sich an der Luft unter B. eines olivgrünen Prod. rasch dunkler und gingen schliesslich in  $Fe(OH)_3$  über. In verd. SS. lösten sie sich mit gelbgrüner Farbe. Alkalien schieden aus dem Salz ein schwarzes, stark magnetisches Oxyduloxyd  $Fe_3O_4$ , (vgl. OSTWALD, Grundlinien Aufl. I. S. 582) ab. Diese Formel kommt nach BERTHIER (Ann. Chim. Phys. [2] 27. 19) dem Eisenhammerschlag zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2707—10. [24/7.] Charlottenburg. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

V. Kohlschütter und K. Vogdt, *Über feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1419; C. 1905. I. 1364.) Gegen die Auffassung von FRIEDHEIM (S. 536), dass sich bei der Zers. des uransauren Hydroxylamins bei ca.  $125^\circ$  keine feste Lsg., sondern ein Anhydrid bildet, verteidigen die Vff. ihre frühere Ansicht und besprechen die Einwendungen FRIEDHEIMS im Anschluss an die beiden Hauptfragen nach der Zers. des uransauren Hydroxylamins beim gelinden Erhitzen und nach dem Verhalten des Erhitzungsprod.

Mit der Annahme der Vff., dass sich beim Erhitzen des uransauren Hydroxylamins auf  $100$ — $130^\circ$  das Hydroxylamin nach den Gleichungen:



zers., stimmt der Gewichtsverlust und die in dem Präparat selbst noch vorgefundene N-Menge (durchschnittlich  $4,9\%$ ) überein; bei der B. des von FRIEDHEIM angenommenen Prod. aus 3 Mol. Uransäure u. 1 Mol. Hydroxylaminanhydrid, das nur  $2,4\%$  N enthalten sollte, müßten sich  $\frac{2}{3}$  des  $NH_2OH$  zers. oder als solches entweichen. Verss. ergaben, dass bei langsamer Zers. von uransaurem Hydroxylamin im Vakuum nur ganz geringe Mengen gasförmiger Zersetzungsprod. und kein  $NH_2OH$  als solches entstehen; die Gewichtsabnahme kommt zu Stande durch Austritt von  $H_2O$  und  $NH_3$ .

Bei der Zers. des Erhitzungsprod. durch SS. entsteht nicht die dem entwickelten N äquivalente Menge  $H$ ; die Annahme FRIEDHEIMS, dass dieser  $H$  im status nascenti zur Reduktion von  $UO_3$  verbraucht würde, ist irrig, denn die geringe reduzierende Wrkg. von Lsgg. der Präparate gegen  $KMnO_4$  verdanken sie nicht einer Reduktion des  $UO_3$  beim Lösungsprozesse, sondern schon im ursprünglichen Prod. vorhandenem  $UO_2$ . — Dass bei der Zers. des uransauren Hydroxylamins  $NH_3$  zum Teil zurückgehalten wird, ist bei der Säurenatur des hydratischen  $UO_3$  nicht auffallend; die Anwesenheit von fertig gebildetem  $NH_3$  macht es selbstverständlich, dass bei der Dest. mit  $NaOH$  dieselbe Menge  $NH_3$  entsteht, wie nach dem Lösen in SS. — Die Zersetzbarkeit des Erhitzungsprod. durch W. erklärt sich durch die allerdings geringe Löslichkeit der *Uransäure* in W. Spezifische Leitfähigkeit eines Präparats von der Zus.  $UO_3 \cdot 2H_2O$  ( $t = 25^\circ$ )  $K. 10^\circ = 5,9 \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ . In Wirklichkeit dürfte für die Zers. des Erhitzungsprod. mit W. eine beträchtlich höhere Leitfähigkeit in Frage kommen, da man beim Digerieren desselben mit W. bei  $70^\circ$  bis zum Aufhören der Gasentw. eine schwach trübe, fast kolloidale, unverändert filtrierbare Fl. von einer ca. 20 mal größeren Leitfähigkeit als der für Uransäure bestimmten erhält. Bei anhaltendem Erwärmen geht die Leitfähigkeit zurück, indem sich unter Klärung der Fl. citronengelbe Körnchen von Uransäure abscheiden. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine unbeständige, löslichere Form, die allmählich in eine schwerer l. übergeht. — Die auffallende Beständigkeit der trockenen Prä-

parate, die keinen Zusammenhang mit dem endothermen  $\text{NH}_2\text{OH}$  mehr erkennen lassen, ist eines der wesentlichsten Momente, die die Annahme einer aus dem  $\text{NH}_2\text{OH}$  entstehenden Verb., z. B. des Anhydrids, ausschliessen.  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  liegen neben Uransäure fertig gebildet, wahrscheinlich in übersättigter Lsg. vor; dasselbe ist bei den Ho-haltigen Uranerzen der Fall. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2992—3002. 30/9. Strafsburg. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

J. F. Spencer, *Elektromotorische Wirksamkeit verdünnter Amalgame*. Die Amalgame wurden dadurch hergestellt, dass durch eine Zelle  $\text{Hg} \mid \text{Metallsalz} \mid \text{Metall}$  ein genau messbarer Strom hindurchgeschickt wurde. Gleichzeitig konnte das Potential des entstehenden Amalgams gegen eine Normalelektrode gemessen werden. Wurde während der Potentialmessung die Elektrode gerührt, so zeigten die verschiedenen konzentrierten Amalgame unter sich Potentialdifferenzen, die mit den nach der NERNST'schen Formel berechneten Werten gut übereinstimmten, wenigstens bei den Amalgamen von Zn, Cd und Pb, dagegen nicht bei Tl und Cu. Sehr auffällig ist, dass konz. Amalgame von Zn und Cu um mehrere Millivolt unedler sind als die reinen Metalle. Die theoretische Deutung dieser Ergebnisse soll erst später gegeben werden. (Z. f. Elektrochemie 11. 681—84. 13/10. [15/9.] Breslau. Anorgan. Abteilung des Univ.-Lab.)

SACKUR.

Rudolf Ruer, *Über die elektrolytische Auflösung von Platin*. Vf. hat früher (Z. f. physik. Ch. 44. 81; C. 1903. II. 237; Z. f. Elektrochemie 11. 10; C. 1905. I. 421) gezeigt, dass Pt durch Wechselstrom gelöst wird, wenn man dessen anodische Komponente durch gleichzeitige Auflagerung eines Gleichstromes oder die Einw. eines Oxydationsmittels verstärkt. Es wurde angenommen, dass die Wirkung des Wechselstromes eine rein chemische sei, die durch abwechselnde Oxydation u. Reduktion zu einer Auflockerung des Pt führt. Dann müsste die kathodische Komponente durch ein Reduktionsmittel, die anodische durch ein Oxydationsmittel zu ersetzen sein, und die Auflösung auch durch intermittierenden Gleichstrom erfolgen. Die Verss. zeigen, dass dies auch tatsächlich der Fall ist, aber nur, wenn die Stromstöße sich nicht unmittelbar folgen, wenn das Pt eine große Oberfläche besitzt und nach dem Durchgang des Stromes längere Zeit (etwa 1 Min.) der chemischen Einwirkung ausgesetzt blieb. Als Reduktionsmittel erwies sich Wasserstoff vermutlich wegen seiner geringen Löslichkeit als wirkungslos, dagegen trat bei Anwendung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{FeSO}_4$  (gesättigte Lösung) in 66 und 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach mehreren Stunden eine Auflösung von einigen mg Pt ein. Als Oxydationsmittel eignet sich Kaliumpersulfat und Chromsäure. Zur Demonstration der Auflösung des Pt durch abwechselnde anodische und kathodische Polarisation eignet sich eine rotierende Ringelektrode, die durch zwei kontinuierlich wirkende Gleichstromquellen derartig polarisiert wird, dass die eine Stelle eines rotierenden Pt-Bandes stets als Anode, die diametral entgegengesetzte stets als Kathode gegen 2 Hilfselektroden in 66%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fungiert. Bei anodischer Beladung mit 0,3 und kathodischer Beladung mit 0,15 Amp. u. einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 180 Umdrehungen in der Minute wurden in der Stunde 31 mg Pt gelöst. Verss. über die zur Auflösung notwendigen Anoden- u. Kathodenpotentiale zeigten, dass Pt in 66 u. 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch abwechselnde anodische und kathodische Beladung nur dann in Lsg. geht, wenn ihm ein anodisches Potential von über  $-1,20$  Volt (gegen die Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten) erteilt wird. Die Auflösung ist um so stärker, je höher das Potential über diesem Wert liegt. Das Kathodenpotential muss bei maximaler Auflösung  $-0,7$  Volt betragen. Auflösung tritt nur ein, wenn die der oxydierenden folgende reduzierende Beladung das Potential der Elektrode unter das Sauerstoffpotential erniedrigt. Platin verhält sich wie ein passives Metall.

Dies gibt Vf. Gelegenheit, die älteren und neueren Theorien der Passivität zu diskutieren. Seine eigenen Verss. an Pt führen zur Annahme eines unl. Superoxyds, welches bei Polarisation über  $-1,2$  Volt entsteht; durch kathodische Beladung bis  $-0,7$  Volt entsteht ein in  $H_2SO_4$  l. Oxyd. Bei stärkerer Reduktion entsteht das in der S. unl. metallische Pt. Die Dicke der unl. Pt-Schicht läßt sich aus den Verss. zu  $0,09 \cdot 10^{-6}$  mm berechnen. Da sie kleiner ist, als die molekularen Dimensionen, so ist sie wohl nicht lückenlos und braucht durch optische Methoden nicht nachweisbar zu sein.

BROCHET u. PETIT haben angegeben (S. 424), daß auch durch Gleichstrom Pt als Anode aufgelöst wird. Bei Wiederholung ihrer Verss. ergab sich eine Gewichtsabnahme der Pt-Elektrode von nur wenigen Zehntel mg. Vf. bezeichnet daher die Angabe von BROCHET u. PETIT als unrichtig.

Zur Erklärung der katalytischen Wirkung von Pt auf die Knallgasvereinigung wurde häufig angenommen, daß diese in einer intermediären Oxydation des Pt u. darauffolgender Reduktion bestände. Die Verss. über die Auflösungsgeschwindigkeit des Pt zeigen jedoch, daß seine Oxydation zu langsam erfolgt, um diese Erklärung zu rechtfertigen. (Z. f. Elektrochemie 11. 661—81. 13/10. [14/9.] Göttingen. Phys.-chem. Inst.) SACKUR.

Maurice Blondel, *Untersuchungen über einige Platinverbindungen*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. folgendermaßen zusammen: 1. Durch Zersetzung des n. Platinichlorhydrats mit W. erhält man das reine kristallisierte *Platinhydrat*,  $PtO_2, 4H_2O$ . — 2. Es existieren 2 Reihen von Alkaliplatinaten der Formeln  $PtO_2, Na_2O, 3H_2O$  und  $(PtO_2)_2, 2NaOH, 8H_2O$ , die denen der Ortho- und Metastannate entsprechen. — 3. Salzverb. des Platinhydrats kennt man nicht, dagegen Verb. mit  $HCl$  und  $H_2SO_4$ . Aus der Zus. des n. Sulfats  $Pt(OH)_4, H_2SO_4 + H_2O$  und der des Platinats  $Pt(OH)_4, 2NaOH$  folgert Vf., daß das Platinhydrat zwei saure und zwei basische Hydroxylgruppen besitzt. — 4. Die Lsg. des Platinhydrats in Chlorplatinssäure führt zu einer Reihe kondensierter Verb., die in ihrer Konstitution und in ihren Eigenschaften den kondensierten Eisenchloridverb. von BÉCHAMP (Ann. Chim. Phys. [3] 57. 296) entsprechen. — 5. Durch vorsichtige Reduktion des Platinisulfats liefs sich die *Sesquioxyplatin-schwefelsäure*,  $Pt_2O_3, 3SO_3, H_2SO_4, 2H_2O$ , gewinnen, die in ihrem Verhalten der Chrom- und Ferrischwefelsäure von RECOURA (Ann. Chim. Phys. [7] 4. 494; C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 189; C. 95. I. 872; 1903. II. 613) entspricht. Ihre Konstitution ist identisch mit der der Chromoxalverb. (vgl. WYROUBOFF, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 666; C. 1902. II. 423). — 6. Bei Einw. von Alkali auf die Sesquioxyplatin-schwefelsäure scheidet sich eine etwas alkalihaltige Verb. ab, die in ihrer Zus. dem Platinsesquioxid nahekommt, aber wohl ein sehr kondensiertes Prod. darstellt. — 7. Durch Oxydation des Kaliumplatooxalats gewann Vf. das Kaliumplatooxalat,  $PtO(C_2O_4)_2K_2$ , aus dem sich die *Platinoxalsäure*,  $PtO(C_2O_4)_2H_2$ , erhalten liefs, die dem Salztypus  $PtX_3H_2$  entspricht. — 8. Die braunen und kupferfarbigen Platooxalate sind nach Vf. weder Isomere der gelben Salze, noch Oxydationsprodd. derselben, wie man bisher angenommen, sondern enthalten einen größeren oder geringeren Überschufs an Platooxalsäure. — 9. Mittels Kaliumpermanganat gelingt es nach Vf., in einzelnen Pt-Verb. den Oxydationsgrad des Pt zu bestimmen.

Experimenteller Teil. Platinhydrate. Einwirkung von Alkali auf die Platinhydrate. *Platinhydrat*,  $PtO_2, 4H_2O$ . B. aus den n. Platinsalzen durch Spaltung mit W. als gelblicher, krümeliger Nd., durch langsame Dialyse als nadelförmige, stark polarisierende Kristalle, reiner als nach den bisherigen Methoden. Frisch bereitetes, noch feuchtes  $PtO_2, 4H_2O$  löst sich sehr leicht in verd. SS. und vermag sich mit SS. und Basen zu verbinden. Beim Trocknen

an der Luft oder in Berührung mit W. nimmt es unter Dunkelfärbung einen komplexen Charakter an, löst sich nicht mehr in verd. SS., bildet keine n. Salze mehr; bei 100° geht es in  $\text{PtO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und bei 120° in  $\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$  über; bei 150° schwärzt es sich und läßt sich nicht in  $\text{PtO}_2$  umwandeln. — Verbindungen mit Alkalien. Die nach BELLUCCI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. II. 635; Z. f. anorg. Ch. 44. 168; C. 1904. I. 572; 1905. I. 999) darstellbaren Alkaliplatinate betrachtet Vf. entgegen BELLUCCI nicht als komplexe, sondern als n. Salze der Formeln  $\text{PtO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PtO}_2, \text{KO}, 3\text{H}_2\text{O}$ , die erst beim Erhitzen auf 110° komplex werden, ihre Löslichkeit in W. und ihre leichte Angreifbarkeit durch SS. verlieren. In verd. Lsg. polymerisieren sich die n. Salze rasch, werden bei mehrtägigem Stehen kolloidal unter Abscheidung des swl. pulverförmigen Platinats von WEISS und DOEBEREINER (POGG. Ann. 28. 181),  $(\text{PtO}_2)_3, \text{Na}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Polymerisation verläuft noch schneller bei der Dialyse unter B. roter Schuppen der Zus.  $(\text{PtO}_2)_5, \text{Na}_2\text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$ , unl. in W., wobei allerdings auch geringe Mengen des WEISS-DOEBEREINERSchen Prod. entstehen können. Eine frisch bereitete Lsg. des n. Platinats gibt erst nach längerem Stehen oder erfolgtem Erhitzen infolge Polymerisation mit Alkalichloriden oder -sulfaten Ndd. Vf. unterscheidet demnach auch die Verb.  $\text{PtO}_2, \text{Na}_2\text{O}, 3\text{H}_2\text{O}$  als *Orthoplatinate* von den *Metaplatinaten*  $(\text{PtO}_2)_5, \text{Na}_2\text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$ , denen die *Metaplatinsäure*,  $(\text{PtO}_2)_5, 10\text{H}_2\text{O}$ , zu Grunde liegt. Alkalien verwandeln leicht die Meta- in die Orthoplatinate, die beide durch Mineralsäuren zers. werden unter Freimachen von *Orthoplatinsäure*, l. in verd. HCl, bezw. unreiner Metaplatinsäure, swl. in verd. HCl.

II. Einw. von HCl auf das Platinihydrat. Bei vorsichtiger Einw. von mit 5 Vol. W. verd. HCl auf das FRÉMYsche Oxyd  $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei 0°, wofern man die vollständige Lsg. nicht abwartet und schnell filtriert, wenigstens im Anfang der Rk., in Lsg. das n. *Chlorhydrat* wohl der Formel  $\text{Pt}(\text{OH})_4, 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; seine stark saure Lsg. gibt mit KCl kein Kaliumchlorplatinat, dagegen mit Alkalisalzen einen gelatinösen Nd., in viel W. l. Die Lsg. des Chlorhydrats wird durch konz. HCl zunächst gefällt, dann aber wieder gel. Das Chlorhydrat entspricht daher in seinem Verhalten dem der von BÉCHAMP (l. c.) beschriebenen kondensierten Ferriverbb. In dem bei der Einw. von HCl auf  $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  verbleibenden abfiltrierten Rückstand finden sich Pt und Cl im Verhältnis von 2 : 3. — Das Salz von NORTON  $\text{PtCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  (J. f. pr. Chem. [2] 2. 469) liefert nach Vf., aus reinem W. umkristallisiert, die *Verb.*  $\text{PtCl}_4, 8\text{H}_2\text{O}$  und dann durch Verwittern das *Hydrat* von ENGEL (Bull. Soc. Chim. Paris 50. 100)  $\text{PtCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Eine auf 60° erhitze, mit frisch bereitetem Platinoxyd allmählich gesättigte Lsg. von Chlorplatinssäure ergab nach der Dialyse eine dunkelrote kolloidale Fl., die sich schnell durch schwaches Erwärmen oder auf Zusatz von Alkalichlorid oder -sulfat koagulierte. Das bei 100° getrocknete Koagulationsprod., eine rotbraune M., unl. in k. W., wl. in HCl, entspricht der Zus.  $(\text{PtO}_2)_5, 2\text{HCl}, 9\text{H}_2\text{O}$ . Dieses *Metachlorhydrat* gibt bei mehrtägiger Einw. von sd. W. die *Metaplatinsäure*,  $(\text{PtO}_2)_5, 5\text{H}_2\text{O}$ , und zers. sich gegen 220° unter Cl-Entwicklung. — Bei Einw. von  $\text{AgNO}_3$  auf eine Lsg. von  $5\text{PtO}_2$  in  $\text{PtCl}_2\text{H}_2$  entsteht die *Verb.*  $(\text{PtO}_2)_4, 3\text{HCl}, \text{AgCl}, 4\text{H}_2\text{O}$ , mit w. W. sich zers. Auch bei Einw. von NaOH (etwa 5 Mol.) auf  $\text{PtCl}_2\text{H}_2$  (1 Mol.) bei 100° und darauf folgende Dialyse entstehen polymerisierte chlorhaltige Platinverb. Dieselben lassen sich nicht durch direkte Dialyse der Chlorplatinssäure gewinnen.

III. Einw. von Schwefelsäure auf das Platinihydrat, Platin Schwefelsäuren. Die Sulfate von BERZELIUS  $\text{PtO}_2, 2\text{SO}_3$  und von DAVY,  $\text{PtO}_2, \text{SO}_3$  besitzen nach Vf. nicht die angegebene Zus. Vielmehr scheinen bei Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrere komplexe *Verb.* der Formel  $\text{Pt}(\text{OH})_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Pt}(\text{OH})_3, \text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ ;  $\text{PtH}_2(\text{SO}_4)_3$  sich zu bilden, die als Platin Schwefelsäuren zu bezeichnen wären. Ein n. Platin-sulfat der Formel  $\text{PtO}_2, \text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem FRÉMYschen Oxyd in mit dem



gleichen Vol. W. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  in Form mikroskopischer Nadelchen, bei  $100^\circ$  3 Mol. W. verlierend unter Zers. und mit W. sich spaltend in freie S. und unreines Platinhydrat. Die Konstitution des n. Platinsulfats nimmt Vf. zu  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und die des Platinhydrats zu  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{OH})_2$  an, da dieses zwei saure und zwei basische Hydroxylgruppen enthält.

IV. Verbb. von Platinesquioxyd. Das Sulfat von BERZELIUS,  $\text{PtO}_2, 2\text{SO}_3$ , enthält noch Reduktionsprodd., und zwar anscheinend das Salz einer komplexen S., der *Sesquioxypylatinschwefelsäure*. Zu ihrer Darst. fällt man Kaliumplatinat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , löst in derselben S. auf, erwärmt auf  $100^\circ$ , versetzt das hierbei ausgefallene Sulfat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $80^\circ$  und dann tropfenweise mit einer warm gesättigten mindestens 10% Oxalsäurelsg. behufs Reduktion. Die Menge der sich abscheidenden Sesquioxypylatinschwefelsäure wird erhöht, wenn man längere Zeit, 50 g z. B. 8 bis 10 Tage, bei  $140^\circ$  erwärmt. Sie bildet trikline, mehrere cm lange Prismen der Formel  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4 + 11,5\text{H}_2\text{O}$ , die an trockner Luft rasch 3,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , allerdings langsamer, 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren, bei  $110^\circ$  noch 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten und gegen  $150^\circ$  anfangen, sich zu zersetzen. Die beobachteten Formen dieser Platinschwefelsäure, die wohl eine der schönsten Pt-Verb. darstellt, sind:  $h^1$  (100),  $g^1$  (010),  $p$  (001),  $t$  (110),  $m$  ( $1\bar{1}0$ ),  $f^{1/2}$  (110),  $b^{1/2}$  ( $11\bar{1}$ ).  $a : b : c = 1,6236 : 1 : 0,5492$ .  $\alpha = 88,55'$ ;  $\beta = 90,29'$ ;  $\gamma = 101,53'$ . Das entwässerte Salz  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  hält sich lange unverändert, während die ursprüngliche S. mit  $11,5\text{H}_2\text{O}$  in ein gummiartiges braunes Prod. übergeht und leicht weitere Polymerisationen erleidet. — Bei tropfenweisem Zusatz von NaOH zu einer Lsg. der Sesquioxypylatinschwefelsäure fällt ein sehr kondensiertes Sulfat aus, und man erhält schliesslich den Nd. eines stark polymerisierten Platinesquioxids. Durch  $2\text{HCl}$  und dann KOH entsteht aus der Sesquioxypylatinschwefelsäure in rhomboidalen Blättchen eine Verb. anscheinend der Zus.  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{KCl}$ . — Die *Best. des Oxydationsgrades* der Platinverb. kann in salzsaurer Lsg. bei etwa  $50^\circ$  mittels  $\text{KMnO}_4$  geschehen.

Salze der Sesquioxypylatinschwefelsäure. B. aus der Lsg. der Säure (1 Mol.) mittels der ber. Menge der Base als Oxyd oder Carbonat durch rasches Kristallisierenlassen. K-Salz,  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , feine gelbliche Nadeln, beständig bis gegen  $150^\circ$ . Na-Salz,  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , orangefarbene, klinorhombische Prismen, sl. in W., bei  $100^\circ$  langsam W. verlierend.  $m$  (110),  $e^1$  (011),  $o^1$  (101),  $a^1$  (101)  $\gamma = 94,31^\circ$ .  $a : b : c = 1,1127 : 1 : 0,6898$ . Ba-Salz,  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{BaSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , dicke, orangefarbene Kristalle, sl. in W., die über  $\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  verlieren. — Auch mit den Oxyden von Tl, Fe und Ag bildet die S. kristallisierte Salze. — Eine sd. Lsg. der S. gibt mit etwas überschüssiger NaOH einen gelatinösen, bräunen Nd., der nach dem Trocknen im Vakuum die Zus.  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O} + 1 - 1,5\%$  Alkali besitzt und bei  $100-105^\circ$  1 Mol. W. verliert. Es handelt sich um ein Polymerisationsprod., nur langsam l. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. eines unkrystallisierbaren Sulfats, das, bei Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, die Sesquioxypylatinschwefelsäure zurückbildet. Die Konstitution der letzteren dürfte der Formel  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O} + 9,5\text{H}_2\text{O}$  entsprechen.

V. Oxalsäureverbb. des Platins. Kaliumplatinooxalat,  $\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Zu einer Lsg. von Kaliumplatosooxalat in 15 Tln. w. W. fügt man bei  $60-70^\circ$  vorsichtig  $\text{H}_2\text{O}_2$  (bei 25–30 g etwa in 24–30 Stdn.). Zuverlässiger ist es, aus dem Kaliumsalz zunächst mittels  $\text{AgNO}_3$  das Silberplatosooxalat zu bereiten, dieses dann mit der ber. Menge  $\text{HCl}$  zu zersetzen, die Platosooxalsäure tropfenweise unter Schütteln in w.  $\text{H}_2\text{O}_2$  fallen zu lassen u. schliesslich bei  $50^\circ$  im Wasserbade einzuengen. (Ausbeute 80–85% der Theorie.) Dicke, gelbe, rhombische Tafeln, sl. in W., bei rascherem Erhitzen explodierend, am Licht sich schnell verändernd. Das entsprechende Ag-Salz,  $\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{Ag}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus einer Lsg. von 1 Mol. des

K-Salzes durch 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$ , bildet im Vakuum goldgelbe, rhomboedrische Kristalle von anscheinend schwankender Zus. Die daraus mit  $\text{HCl}$  freigemachte *Platinoxalsäure*,  $\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , stellt höchst unbeständige gelbliche Tafeln, all. in W., dar, die im trockenen Vakuum 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren. — Entgegen der bisherigen Annahme (vgl. WERNER, Z. f. anorg. Ch. 3. 317; 12. 50; C. 96. I. 1187) sind die gelben u. die kupferfarbigen Platosoxalate keine Isomeren; die letzteren sind saure Oxalate, die allmählich durch W. zers. werden, u. deren Zus. von dem Verhältnis zwischen Base, S. und W., bezw. von der Temperatur abhängt. — Bezüglich der hypothetischen Anschauungen des Vf. über die Konstitution der beschriebenen Salze und bezüglich der angewandten analytischen Methoden sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 81—144. Sept.) ROTH-Breslau.

I. Bellucci, *Bemerkungen zu der Arbeit von Blondel über Platinverbindungen*. Vf. bemerkt zu dieser Arbeit (vergl. vorst. Ref.), daß sie ganz auf hypothetischer Grundlage beruht, sich an die theoretischen Anschauungen von WYROUBOFF (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 670; C. 1902. II. 423) anschließt u. mit den experimentellen Tatsachen hinsichtlich der Pt-Salze mit den vom Vf. gefundenen (Z. f. anorg. Ch. 44. 168; C. 1905. I. 999) im Widerspruch steht. (Gaz. chim. ital. 35. II. 334—40. 22/9.) ROTH-Breslau.

## Organische Chemie.

Hugo Bauer, *Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung*. Wie Phenyl und  $\text{CO}_2\text{R}$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3317; C. 1904. II. 1287), wirken auch  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CN}$  erschwerend auf die *Addition von Br* an eine benachbarte *Doppelbindung*, und die zunehmende Stärke der Beeinflussung läßt sich durch das Schema  $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CO}_2\text{R} \rightarrow \text{CN}$  ausdrücken. Die gleiche Reihenfolge gilt auch für die *Beeinflussung der Dissociationskonstanten*, und es ist wohl die Regel, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer C-Doppelbindung, Br zu addieren, durch die negativierende Wrkg. der an die beiden C-Atome gebundenen Radikale bedingt ist, u. zwar ist deren Wrkg. um so stärker, je negativierender sie auch sonst wirken. Wird in einem eine Doppelbindung beeinflussenden Phenyl ein H durch  $\text{NO}_2$  ersetzt, so übt die p-Stellung den stärksten, die m-Stellung den schwächsten Einfluss aus. (Vf. demonstriert diese Regeln an  $\alpha$ -Phenylzimsäurenitril,  $\alpha$ -Cyanzimsäureester, Benzalmalonester, resp. an den Nitroderivaten des  $\alpha$ -Phenylzimsäurenitrils.)

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt Vf. mit HINRICHSSEN (LIEBIGS Ann. 336. 223; C. 1904. II. 1728) freie, durch starke Absättigung untätig gemachte Valenzen an. Wird in einer konjugierten Doppelbindung die eine der Doppelbindungen durch stark negativierend wirkende Radikale beeinflusst [*p*-Nitrophenylcinnamerylenakrylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ ], so ist Br-Addition von vornherein an der unbeeinflussten Doppelbindung zu erwarten, was durch das Experiment bestätigt wird. — Manche Verbb. erleiden leicht Umlagerung unter Annahme einer Form, welche ihnen die Nichtbetätigung der vierten schwächeren Valenz gestattet. Ist bei Verbb. mit 1 C-Atom eine solche Umlagerung nicht möglich, so existiert eine Form mit einem ungesättigten C-Atom (*Triphenylmethyl*). Größeren Einfluss als Phenyl muß nach der Dissociationskonstante das  $\alpha$ -Naphtyl zeigen. — Bei manchen Verbb. wird Brom nur teilweise entfärbt, andere spalten sekundär wieder  $\text{HBr}$  oder auch  $\text{Br}$  ab. Bei *Tetrachloräthylen* hat Vf. in der Tat einen Gleichgewichtszustand gefunden: *Tetrachloräthylen* +  $\text{Br} \rightleftharpoons$  Dibromid, der sich einstellt, wenn in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. bei  $25^\circ$  ca. 30% des Äthylenkörpers in das Dibromid übergegangen sind, u. auch ersichtlich ist daran, daß man bei dem durch Einw. von  $\text{Br}$  auf  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  im Sonnenlicht erhältlichen  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$  bei  $100$ — $105^\circ$  in  $\text{CCl}_4$ -

Lsg. Br-Abspaltung beobachtet. Bei Substanzen, die teilweise Br addieren, liegt das Gleichgewicht etwa in der Mitte, bei solchen, die leicht Br addieren, ist es so nach der einen Seite verschoben, daß es praktisch als zu Ende verlaufend angesehen werden muß, bei solchen, welche kein Br-Additionsprod. liefern, liegt es so nach der anderen Seite, daß das gebildete Bromid im Verhältnis zur Alkylenbindung verschwindet. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 201—10. 25/8. [April.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.) BLOCH.

T. Klobb, *Das Arnidiol, ein zweiwertiger Phytosterinalkohol*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 389). Nachzutragen ist folgendes. Das nach dem Auskristallisieren des Arnidiols aus der äth. Lsg. zurückbleibende, amorphe *Arnicin* (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 763; C. 1904. I. 1224) scheint aus durch KOH schwer verseifbaren Estern des Arnidiols zu bestehen. Durch 4-stdg. Erhitzen von 180 g trockenem Arnicin mit einer Lsg. von 15 g Na in 300 g absol. A. erhält man noch 9,1% rohes Arnidiol. — Zieht man die mit PAe. erschöpften Arnikablüten mit sd. A. aus, engt den Auszug zur Extraktstärke ein, kocht den Rückstand 1 Stde. lang am Rückfluschkühler mit Ä. aus und verseift den Rückstand des äth. Auszuges mit alkoh. Kalilauge, besser noch mit Na-Äthylat, so kann man eine weitere, geringe Menge von rohem Arnidiol (30 g aus 25 kg Blüten) gewinnen. — Die *Reinigung des Arnidiols* kann auf zweierlei Weise erfolgen. 1. Man löst das rohe Arnidiol in einem großen Überschuss von sd. Aceton, filtriert von dem beim Erkalten sich abscheidenden KW-stoff ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand in einer genügenden Menge sd. A. wieder auf. Das Arnidiol u. der Rest des KW-stoffes kristallisieren beim Erkalten aus; erwärmt man das Ganze wieder auf 50°, so lösen sich nur die kleinsten Arnidiolkristalle zusammen mit dem KW-stoff auf, während die größeren rhomboedrischen Kristalle des Arnidiols,  $C_{28}H_{46}O_2 + C_2H_6O$ , ungel. bleiben. Man dekantiert die h. Fl. und wiederholt das Abkühlen u. Wiedererwärmen. — 2. Man löst das rohe Arnidiol h. in einem Überschuss von Eg.; beim Abkühlen kristallisiert nur der KW-stoff aus. Die essigsäure Mutterlauge scheidet dann allmählich reines Arnidiol in flachen, rechtwinkligen oder hexagonalen Blättchen ab.

Wenn das Arnidiol rasch aus A. auskristallisiert, so bildet es manchmal lange Prismen, die sich jedoch in Berührung mit der Mutterlauge rasch in die gewöhnliche, rhomboedrische Form verwandeln. — Beim Erhitzen mit Trichloressigsäure färbt sich das Arnidiol rot. — F. des *Benzoats* 223—225°. — Dem Arnidiol kommt eine der beiden Formeln  $C_{28}H_{44}(OH)_2$  oder  $C_{29}H_{46}(OH)_2$  zu. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1075—78. 5/10.) DÜSTERBEHN.

P. Pfeiffer, *Chemie der metallorganischen Verbindungen*. Bericht über Fortschritte bis Januar 1905. (Chem. Ztschr. 4. 315—18. 15/7. 339—43. 1/8. u. 363—64. 15/8. Zürich.) Woy.

A. Christow, *Untersuchungen über die Absorption des  $CO_2$  in wässrigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen*. Vf. untersucht die Absorptionskoeffizienten von Lsgg. von KCl, KBr, KJ,  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ , NaCl, LiCl,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  und Rohrzucker, die weniger  $CO_2$  absorbieren als W. Analog verhalten sich die binären Flüssigkeitsgemenge: Eg. +  $CCl_4$ ,  $CS_2$  + Äthylchlorid. Von Salzen, die  $CO_2$  chemisch binden, werden untersucht Borax, Na-Metaborat, Ammoniumtriborat,  $Na_3PO_4$  und  $Na_4P_2O_7$ . Die Absorptionskoeffizienten der Salzlsgg. werden durch Wägung von 75 ccm der ungesättigten und gesättigten Lsg. festgestellt; das  $CO_2$  streicht durch mehrere U-Röhren, die mit der zu untersuchenden Lsg. gefüllt sind, um es mit Wasserdampf vom gewünschten Druck zu sättigen.

Die verdünntesten Lsgg. sind 1-n. Bei 15,5° u. 720 mm Druck absorbieren 100 cem W. 0,184 g CO<sub>2</sub>. Die Löslichkeitserniedrigung ist von beiden Ionen der Salze abhängig. Die Reihenfolge der Salze ist die gleiche wie für H<sub>2</sub>: KBr, KNO<sub>3</sub>, KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl, NaCl, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rohrzucker. Alaunlsgg. absorbieren ebensoviel CO<sub>2</sub> wie die einfachen, anhydrischen Sulfate. Von sauren Salzen absorbiert nur KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> mehr CO<sub>2</sub> als W., weil es Pyrophosphat enthielt. Von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Rohrzucker werden 1—4-n. Lsgg. untersucht; die Erniedrigung der Absorption ist der Konzentration nicht proportional, sondern nimmt langsamer ab, als jene steigt. Auch unendlich konz. Lsgg. müssen noch CO<sub>2</sub> aufnehmen. Da man die Lsgg. als Gemenge von zwei Fl. auffassen kann, untersucht Vf. die Absorptionsvermögen von binären Flüssigkeitsgemengen. Bei flüchtigen Substanzen wird nicht das gel. Gewicht, sondern das übrig bleibende Volumen CO<sub>2</sub> bestimmt. Die Absorptionsvermögen hängen mit der Oberflächenspannung eng zusammen; je größer die Oberflächenspannung, desto geringer die Löslichkeit des CO<sub>2</sub>, sofern man Fl. mit etwa gleichen Absorptionsvermögen mischt. Vermengt man CS<sub>2</sub> und Äthylenchlorid, die ein ganz ungleiches Absorptionsvermögen besitzen, so erhält man eine Kurve, die denen für konz. Salzlsgg. ähnelt.

Sättigt man eine 0,25-n. Boraxlsg. mit CO<sub>2</sub>, so wird nicht alle Borsäure durch Kohlensäure ersetzt. Es werden ca. 13% CO<sub>2</sub> weniger gebunden, als der Sättigung des W. und der B. von Bicarbonat entspricht. Je konzentrierter die Lsg. ist, desto unvollständiger geht die Rk. vor sich. Das Gleiche gilt für die anderen untersuchten Borate. Über das Verhalten der Phosphate finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Vf. findet, dafs in einer n. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. 55% in Dinatriumphosphat übergeführt werden; in einer n. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. bleibt nur 9,4% unzers. Bei den Metaphosphaten ist die Löslichkeit nur wenig größer als in W. Der Überschufs erklärt sich durch die Ggw. von Orthophosphat. Das K-Salz enthält mehr Orthophosphat als das NaPO<sub>3</sub>. (Z. f. physik. Ch. 53. 321—40. 10/10. [Mai.] Chem. Lab. Univ. Sofia.)

W. A. ROTH-Berlin.

**W. Dieckmann u. Heinrich Kämmerer, Über das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.** Blausäure wirkt ebenso wie Acetessigester und seine Analogen (vgl. DIECKMANN, HOPPE u. STEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3370 u. 4627; C. 1904. II. 1218. 1212; 1905. I. 236) unter völligem Ausschlufs von Alkali oder alkal. wirkenden Agenzien bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Phenylisocyanat. Rk. unter B. von C-Carbanilid wird aber sofort durch Spuren alkal. Agenzien (z. B. KCN, Soda, Na-Acetat, Pyridin) eingeleitet und verläuft so energisch, dafs nur Mäfsigung der Einw. (durch Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel oder durch gute Kühlung) zur ersten Phase der Rk., *Cyanformanilid* (*Nitril der Oxanilsäure*), führt, ohne solche Kautelen aber unter starker Wärmeentw. ein Prod. aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. HCN [wahrscheinlich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CN] entsteht. Dieser prägnante Fall, dafs die Anlagerung von HCN an organische Verb. durch die Ggw. von Alkali oder organischen Basen bedingt (resp. auferordentlich beschleunigt), durch Mineralsäuren dagegen verhindert (resp. verzögert) wird, ist ein typisches Beispiel von „Übertragungskatalyse“, und die Rk. selbst kann wohl auf Ionisierung und sekundäre B. von Komplexionen zurückgeführt werden:  $\text{HCN} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ .

Dafs die entstehende Verb. ein C-Carbanilid ist, erweist sich aus den unten geschilderten Rkk. Das Cyanformanilid ist sauer, aber schwächer als Cyanthioformanilid; es zeigt wie andere Säurecyanide grofse Neigung zum Zerfall unter Abspaltung der Cyangruppe, hier Rückspaltung in die Komponenten HCN u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO, und reagiert manchmal als ein Gemisch dieser beiden. — Die ohne Verdünnung entstehende Verb. ist ihren Rkk. nach entweder das *Cyanid der Diphenylallophan-*

säure (s. oben), wofür der Zerfall beim Erwärmen, die Einw. von Alkalien, von konz. HCl, die Prodd. der Einw. von Anilin etc. sprechen, oder das Monoimid der Diphenylparabansäure (I.), wofür die Nichtanlage- rung von H<sub>2</sub>S und der leichte Übergang in Diphenylparabansäure

unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung zeugen. Mit Natriumalkoholat scheint Umlagerung in Oxalylidiphenylguanidin (Phenyliminomonophenylparabansäure, II.) einzutreten.

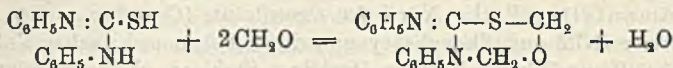
Experimenteller Teil. Nitril der Oxanilsäure (Cyanformanilid), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>; aus wasserfreier HCN und Phenylisocyanat, die mit dem mehrfachen Volumen Bzl. verd. sind, bei Zusatz einiger Tropfen Pyridin. Farblose, glänzende Blättchen (aus Bzl.), Nadeln (aus A. oder Eg. + W.), F. 120° unter Zers. in die Komponenten; sll. in A., Ä., Chlf. u. CS<sub>2</sub>, l. in Bzl. u. Eg., wl. in Lg., kaum l. in W.; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> violettrot; spaltet sich bei längerer Einw. von W. oder wasserhaltigen Lösungsmitteln in HCN u. Diphenylharnstoff, bei 12-stünd. Kochen der alkoh. Lsg. in HCN und Phenylcarbaminsäureester; l. in verd. Alkali oder Sodalg.; wird aus dieser frisch bereiteten Lsg. beim Ansäuern unverändert abgeschieden; bei längerem Stehen oder beim Erwärmen mit Alkali entstehen Diphenylharnstoff, Cyanalkali und wenig Oxanilsäure, alkoh. Kali u. Na-Alkoholat bewirken gleiche Spaltung, nur in Phenylcarbaminsäureester statt Diphenylharnstoff; mit k. wss. NH<sub>3</sub> entsteht Monophenylharnstoff, mit Anilin Diphenylharnstoff, mit Phenylhydrazin Diphenylsemicarbazid (entsteht auch beim Erwärmen von Diphenyl- diisocyanat mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg.; F. 176°). Mit 2 Mol. alkoh. Natrium- acetessigester bildet sich das C-Carbanilid des Acetessigesters (Acetylmalonanilid- säureester), mit überschüss. Eg.-Salzsäure unter Eiskühlung Phenylloxamid (farblose Kristalle aus W. oder verd. A., F. 224°), bei gewöhnlicher Temperatur Phenylloxamid und Diphenylharnstoff, mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Ggw. von Alkali ebenfalls Phenylloxamid, mit H<sub>2</sub>S in alkoh. Lsg. Oxanilsäurethioamid.

Cyanid der Diphenylallophanensäure oder Monoimid der Diphenylparabansäure (?), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; aus wasserfreier HCN u. Phenylisocyanat ohne Verdünnung mit einer Spur Alkali; aus Cyanformanilid beim Erhitzen für sich oder mit Phenylisocyanat in Ggw. von etwas Alkali. Fast farblose Nadeln (aus A.), F. 137°, fast unl. in W., wl. in k. A., Ä., Bzl. u. CS<sub>2</sub>, ll. in Eg., l. in 15 Tln. sd. A.; wird von kochendem W. kaum angegriffen; l. in verd. Alkali; wird aus dieser Lsg. nach kurzem Stehen durch SS. (auch H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) unverändert gefällt; bei längerem Stehen oder Erwärmen mit Alkali wird Diphenylharnstoff, Oxanilsäure u. wenig Cyanalkali gebildet, mit k. alkoh. Kali entsteht Oxanilsäure und Phenylcarbaminsäureester, mit NH<sub>3</sub>, Anilin und Phenylhydrazin bilden sich neben anderen Prodd. Monophenylharnstoff, Di- phenylharnstoff und Diphenylsemicarbazid. Durch SS. entsteht daraus leicht Di- phenylparabansäure (Oxalylidiphenylharnstoff), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle (aus A.), F. 204°, zvl. in A. u. Ä.; l. in ca. 30 Tln. sd. A.; mit alkoh. KOH entsteht daraus symm. Diphenylharnstoff u. Oxalsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2977—86. 30/9. [12/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BLOCH.

C. Opfermann, Einwirkung von Formaldehyd auf Thioharnstoffe. Bei Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff, NH<sub>2</sub>-C(OH):NH (tautomere Form), könnte der Aldehyd mit dem H des Stickstoffs oder dem der OH-Gruppe in Verb. treten. — Aus Thiocarbanilid, Formanilid u. trockner, gasförmiger HCl resultiert eine gelbe, zähe Lsg., aus der sich bei Zusatz von viel W. unter Köhlen in Eis neutrale, glänzende Nadeln (aus A.) vom F. 132—149° abscheiden. Bei Verss., mehrmals aus A. oder h. Bzl. umzukristallisieren, restierte stets Thiocarbanilid; bei längerem

Stehen der alkoh. Lsg., sofort aber beim Erwärmen mit verd. S., trat Geruch nach Phenylsenfö ein. Wahrscheinlich ist der zufällig erhaltene Körper ein Additionsprod. von 1 Mol. Formaldehyd + 1 Mol. Thiocarbanilid von der Struktur  $C_6H_5NH \cdot C(S \cdot CH_2OH) : N \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2OH$ . Alle übrigen Prodd. mit anderem F. dürften Gemische dieses Körpers mit Thiocarbanilid sein. Entsprechend erhaltene neutrale Prodd. aus  $\pi$ -Chlor- u.  $\pi$ -Bromthiocarbanilid schm. zwischen 149—176°, resp. 165—172°.

Aus der wss. Mutterlauge dieses neutralen Prod. schied sich mit NaOH die Verbindung  $C_{15}H_{14}ON_2S$  aus; sehr beständige basische Nadelchen (aus A.), F. 78°, ll.

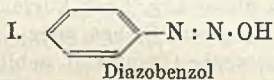


in k. Bzl., Ä., Aceton, Chlf. und in warmem A.; l. in h. 30%ig.  $H_2SO_4$ ; beim Erkalten scheidet sich Thiocarbanilid aus. Löst man 1 Mol. des Körpers in 2 Mol. HCl und versetzt bei 15° mit 1 Mol.  $NaNO_2$ , so scheidet sich beim Neutralisieren mit Soda das basische Prod. wieder aus.

Aus  $\pi$ -Chlor- und  $\pi$ -Bromthiocarbanilid entsteht unter vorteilhafterer Neutralisierung mit Dicarbonat die Verbindung  $C_{15}H_{13}N_2ClSO$  [weiße Plättchen (aus A.), F. 84°, sll. in k. Chlf., zll. in Bzl., A. und A.], und Verbindung  $C_{15}H_{13}N_2BrSO$  (tafelartige, durchsichtige Kristalle, F. 80°, ll. in k. Chlf., Ä., Bzl. und w. A.). Beim Erhitzen aller drei Derivate mit verd.  $H_2SO_4$  tritt Geruch nach Phenylsenfö und Formaldehyd auf. Mit *Thioharnstoff* und *Diphenylthiosemicarbazid* entstehen die entsprechenden neutralen und basischen Verbb., die aber nicht kristallinisch gefasst werden konnten, mit dem Methyläther des Thiocarbanilids,  $CH_3 \cdot S \cdot C(NC_6H_5) : NC_6H_5$ , ein basischer, nicht zu identifizierender Körper u. Diphenylharnstoff. Im allgemeinen bildet sich mit viel Formaldehyd mehr von dem basischen Körper, bei wenig Formaldehyd und längerem Einleiten der HCl mehr des neutralen Prod. (Chem.-Ztg. 29. 1075—76. 7/10.)

BLOCH.

Raymond Vidal, *Über das Diazophenol und die Konstitution der aromatischen Diazo- und Azoderivate*. Das als *Diazophenol* betrachtete Prod. ist im Gegensatz zu den Diazoderivaten der einfachen Amine eine beständige Verb. Nach dem Vf. ist dieser Unterschied des Verhaltens auf konstitutionelle Verschiedenheit im Sinne der Formeln I. und II. zurückzuführen.



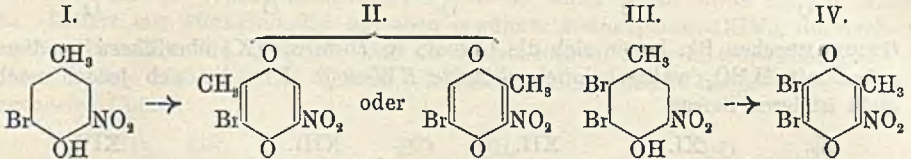
Salpetrige S. kann also aus aromatischen Aminoverbb. zwei tautomere Verbindungstypen erzeugen: Aus einfachen Aminen, welche keine Chinoumlagerung erleiden können, entstehen die unbeständigen Diazokörper von asymmetrischer Struktur; aus den p-hydroxylierten, p-sulfierten (etc.) Aminen dagegen entstehen durch Chinoumlagerung beständige Hydrzinderivate von symmetrischer Struktur. Diese Tautomerie ist analog derjenigen der Oxynitroverbb. und Chinonoxime. (Z. f. Farben- u. Textilchemie 4. 481. 15/10.)

PRAGER.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von p-Alkylphenolen*. Zweite Mitteilung. *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Bromderivate des p-Kresols*. Vf. hat schon früher (LIEBIGS Ann. 328. 261; C. 1903. II. 1244) gezeigt, daß  $HNO_3$  auf gebromte p-Kresole im allgemeinen ebenso einwirkt, wie auf die entsprechenden Chlorderivate. Je nach der Anzahl der Bromatome entstehen Nitrobromverbb., Nitrobrom-p-chinone, cyclische Nitrobromketone

(Chinitrole) oder *cyklische Oxyketone (Chinole)*. Nur die Chinitrole zeigen ein abweichendes Verhalten von den entsprechenden chlorhaltigen Verbb.

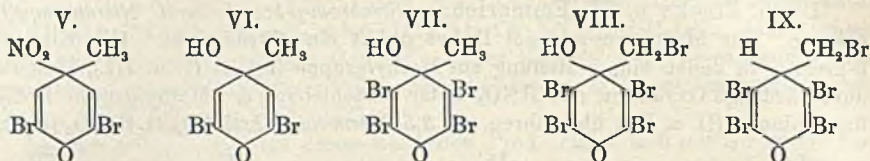
I. Th. Zincke u. W. Emmerich. *Nitrobrom-p-kresole und Nitrobrom-p-toluchinone*. Nur Monobrom-p-kresol liefert direkt ein Nitroderivat. Die Nitrobrom-p-kresole, in denen eine o-Stellung zur Methylgruppe frei ist (I. u. III.), lassen sich durch kräftige Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  unter Verschiebung der Methylgruppe in Nitrobromchinone (II. u. IV.) überführen. — *3,5-Nitrobrom-p-kresol*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrNO}_3$  (I.). Aus



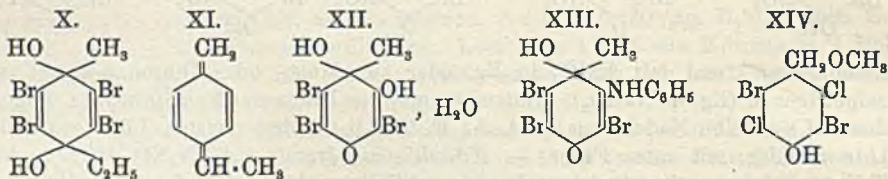
Monobrom-p-kresol mit  $\text{HNO}_3$  in Eg. oder aus Mono- oder Dibrom-p-kresol mit salpetriger S. (Eg. +  $\text{NaNO}_2$ ). Entsteht auch aus Dibrommethylchinitrol (s. folgendes Ref.). Gelbe Nadeln aus verd. A., F.  $68^\circ$ , ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Sodalg. mit roter Farbe. — *Nitrodibrom-p-kresol*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_3$  (III. ?). Aus Tribrom-p-kresol mit salpetriger S. oder mit Tribromchinitrol (s. folgendes Ref.) mit  $\text{HNO}_3$ . Gelbe Nadeln oder Blättchen aus Bzn.; F.  $124^\circ$ ; ll. in A., A., Eg., Bzl. Na-Salz rot. — *3,2,5,6-Nitrotribrom-p-kresol*,  $\text{C}_7\text{H}_1\text{Br}_3\text{NO}_3$ . Aus Tetrabromkresol in Eg. mit  $\text{NaNO}_2$ . Gelbliche Nadeln aus Bzn.; F.  $160^\circ$ ; ll. in Ä., A., Bzl., Eg. Na-Salz intensivrot. — *Nitrobrom-p-toluchinon*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_4$  (II.) (s. Einleitung). Goldglänzende, flache Nadeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $135-136^\circ$ ; ll. in Ä., Bzl., — *Nitrobrom-p-tolhydrochinon*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrNO}_4$ . Aus vorstehendem Chinon in warmem Eg. bei Zusatz von HJ. Gelbe Nadeln aus verd. Eg.; F.  $175-176^\circ$ ; ll. in h. W., Ä., A., Eg., zwl. in Bzl. Alkalisalze rot. — *Diacetylverb.*  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_6$ . Farblose Prismen aus Bzl. + Bzn.; F.  $118^\circ$ ; zll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Aminobrom-p-tolhydrochinon*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrNO}_4$ . Aus dem Nitrobromtoluchinon in A. durch Reduktion mit Sn und HCl. Silberglänzende Nadelchen aus verd. A.; F.  $148-149^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., zwl. in Bzl. Chlorhydrat. Farblose Nadeln; ll. in W. — *Triacetylverb.*  $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{BrNO}_6$ . Nadelbüschel aus verd. Eg.; F.  $203-204^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg. Das Chlorhydrat gibt bei der Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  eine Verb.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2\text{N}$  (wahrscheinlich ein *Imidchinon*, vgl. LIEBIGS Ann. 328. 273; C. 1903. II. 1247). Metallglänzende, schwarze Nadeln; l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe. — *Nitrodibrom-p-toluchinon*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_4$  (IV. ?) (s. Einleitung). Goldglänzende Blättchen. Beginnt bei  $165^\circ$  zu schm. Zers. sich bei  $175-180^\circ$ ; ll. in Ä. u. Bzl.; zwl. in A. u. Bzn. Das *Hydrochinon* entsteht daraus mit Eg. u. HJ. Nadeln; F.  $157-158^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.

II. Th. Zincke u. M. Buff, *Über Chinitrole und Chinole aus gebromten p-Kresolen*. Di-, Tri- und Tetrabrom-p-kresol lassen sich leicht in Chinitrole (V.) überführen. In essigsaurer Lsg. gehen die Bromchinitrole in Chinole (VI.) über, die auch direkt aus den zugehörigen Phenolen dargestellt werden können. Durch Reduktion entstehen aus beiden Körperklassen wieder die gebromten Phenole. Die *Bromchinitrole* verhalten sich gegen Methylalkohol anders wie die Chlorderivate. *Dibromchinitrol* (V.) geht, wie schon AUWERS angegeben hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 458) hauptsächlich in *Nitrobrom-p-kresol* (I.) über. Analog entsteht aus Tribromchinitrol *Nitrodibrom-p-kresol*, während Tetrabromchinitrol einfach zu *Tetrabrom-p-kresol* reduziert wird. Auffallend ist das Verhalten des Tetrabromchinols (VII.) gegen Brom. Es entsteht nicht die erwartete Verb. VIII., sondern das Pseudobromid IX. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt das Tetrabromchinon (VII.) unter Abspaltung von Formaldehyd *Oktobromdiphenolmethan*,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{OH}$  (vgl. AUWERS,

Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 1878; 37. 1475). Bei der Einw. von alkoh. HCl auf das Tetrabromchinol werden 2 Atome Br gegen Cl ausgetauscht. Mit Hilfe der



GRIGNARDschen Rk. lassen sich die Chinole in *Dichinole* (X.) überführen, u. diese geben mit  $H_2SO_4$  wahrscheinlich *chinoide KW-stoffe* (XI.) die sich jedoch noch nicht isolieren liessen.

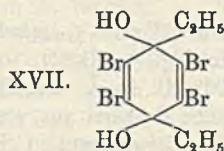
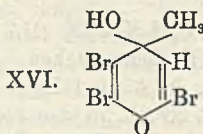
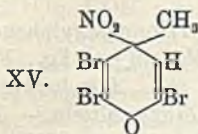


*2,3,5,6-Tetrabrommethylchinol*,  $C_7H_3Br_4NO_3$  (Konst. analog V.). Aus Tetrabrom-*p*-kresol in Eg. mit konz.  $HNO_3$ . Weisse Plättchen; F. ca.  $100^\circ$  u. Zers.; ll. in Bzl., wl. in Ä. und Eg., unl. in Alkali. Geht in Eg. leicht in das Chinol, beim Erhitzen mit alkoh. HCl in *2,3,5,6-Nitrotribrom-*p*-kresol* (s. vorstehendes Ref.) über. — *2,3,5,6-Tetrabrommethylchinol*,  $C_7H_4Br_4O_3$  (VII.). Entsteht auch direkt aus Tetrabrom-*p*-kresol beim Erhitzen mit roher  $HNO_3$  (D. 1,33). Monokline Tafeln aus verd. Eg.; F.  $205^\circ$ ; ll. in A., Eg.; zll. in Ä.; wl. in Bzl., l. in Alkali, unl. in Soda. *Acetylverb.*  $C_9H_9Br_4O_3$ . Weisse Nadeln aus verd. Eg.; F.  $175-176^\circ$ ; ll. in Bzl., Eg., zwl. in A. — *2,3,6,5-Tribromoxymethylchinol*,  $C_7H_5Br_3O_3$  (XII.). Aus dem gepulvertem Chinol beim Stehen mit 10%ig. Natronlauge Ansäuern und Ausäthern. Monokline Tafeln aus Ä. + Bzn.; F.  $131^\circ$  unter Zers. F. (wasserfrei)  $152^\circ$ ; ll. in W., Ä., A., Eg.; wl. in Bzl.; ll. in Soda u. Alkali. *Acetylverb.*  $C_9H_7Br_3O_4$ . Weisse Nadeln aus Eg.; F.  $179^\circ$ ; ll. in A., Eg., Ä.; wl. in Bzl.; l. in Soda und Alkali. Eine Diacetylverb. konnte nicht erhalten werden. — *Anilid aus Tetrabromtoluchinol*,  $C_{13}H_{10}Br_4NO_2$  (XIII.). Aus dem Chinol in Eg. mit Anilin. Gelbe Nadeln mit Methylalkohol; F.  $206^\circ$ ; wl. in A., Eg., Bzl. *Acetylverb.*  $C_{15}H_{11}Br_4NO_3$ . Grünlichgelbe Nadeln aus Eg., die am Licht orangerot werden; wl. in A. u. Eg. Zers. sich bei  $170-190^\circ$ . — *Oktobromdiphenolmethan*,  $HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$ . Beim Erwärmen des Chinols mit konz.  $H_2SO_4$ . Weisse Nadeln mit Bzl.; F.  $280-281^\circ$ ; wl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in Alkali und Soda. — *Tetrabrom-*p*-kresolpseudobromid*,  $C_7H_3Br_4O$  (IX.). Aus dem Chinol und Brom im Rohr bei  $100^\circ$ .

*2,5,3,6-Dibromdichlormethylchinol*,  $C_7H_4Br_2Cl_2O_3$ . Aus dem Tetrabromtoluchinol mit alkoh. HCl bei  $100^\circ$ . Weisse Tafeln oder Prismen. Aus 50%ig. A. oder Bzl.; F.  $172^\circ$ ; ll. in Eg., A.; zwl. in Bzl. u. Chlf.; unl. in Soda; ll. in Alkali. *Acetylverb.*  $C_9H_5Br_2Cl_2O_3$ . Nadeln aus verd. Eg.; F.  $147^\circ$ ; ll. in den meisten Lösungsmitteln. *Anilid*,  $C_{13}H_{10}Br_2Cl_2NO_2$ . Gelbe Nadeln aus Eg.; F.  $197^\circ$ ; zll. in A., Eg., Bzl.; unl. in Soda und Alkali. — *2,3,6,5-Monobromdichloroxytoluchinol*,  $C_7H_5BrCl_2O_3 \cdot 2H_2O$  (Konst. analog XII.). Aus dem Dibromdichlorchinol beim Stehen mit 10%ig. Natronlauge. Farblose Tafeln aus Ä. + Bzn.; F.  $174-175^\circ$ ; sll. in Eg., A., Ä.; zwl. in Bzl. — *2,5,3,6-Dibromdichlor-*p*-kresol*,  $C_7H_4Br_2Cl_2O$ . Durch Reduktion des Chinols mit  $SnCl_2$  in Eg. beim Kochen. Nadeln aus Bzn. oder 50%ig. A.; F.  $175$  bis  $176^\circ$ ; ll. in den meisten Lösungsmitteln, sowie in Soda und Alkali. *Acetylverb.*  $C_9H_5Br_2Cl_2O_3$ . Weisse Nadeln aus verd. Eg.; F.  $146-147^\circ$ ; ll. in A. und Eg. —



*2,5,3,6-Dibromdichlor-p-kresolpseudobromid*,  $C_7H_3Br_2Cl_2O$  (Konst. analog IX.). Aus vorstehendem Dibromdichlor-p-kresol mit Brom im Rohr bei  $100^\circ$ . Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $166^\circ$ ; ll. in Eg., Ä., Bzl. A. löst unter HBr-Abspaltung. Liefert beim Kochen mit Aceton + W. den entsprechenden *Oxybenzylalkohol* (weiße Nadeln aus Bzl.; F.  $175^\circ$  unter Zers.), mit Methylalkohol die entsprechende *Methoxyverb.* (XIV.). (Weiße Tafeln aus Bzl.; F.  $155^\circ$ ). — *2,5,3,6-Dibromdichlortoluchinitrol*,  $C_7H_3Br_2Cl_2NO_2$  (Konst. analog V.). Aus Dibromdichlor-p-kresol in Eg. mit konz.  $HNO_3$ . Weiße Nadelchen; F.  $83-85^\circ$  unter Zers.; ll. in Eg., A., Ä., Bzl. Liefert mit Methylalkohol die oben erwähnte Methoxyverb. (XIV.), die auch aus dem Pseudobromid entsteht. Das als Zwischenprod. zu erwartende Methylenchinon konnte nicht erhalten werden. Mit alkoh. HCl entsteht hauptsächlich das zugehörige Chinol.



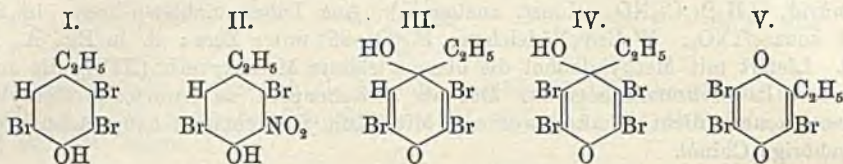
*2,3,6-Tribromchinol* (XV.) entsteht aus Tribrom-p-kresol in Eg. mit  $HNO_3$ . Konnte nicht rein erhalten werden. Läßt man es längere Zeit in Eg. mit  $HNO_3$  stehen, so entsteht *2,3,6-Tribrommethylchinol*,  $C_7H_5Br_3O_2$  (XVI). Farblose Tafeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $128^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. *Acetylverb.*  $C_9H_7Br_3O_3$ . Farblose Täfelchen aus verd. Eg.; ll. in A. und Eg.; F.  $127-128^\circ$ . Bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  entsteht Tribromkresol zurück. Mit  $H_2SO_4$  liefert das Chinol *Hexabromdiphenolmethan*,  $HO \cdot C_6HBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$ . Farblose Nadeln aus Eg.; F. 202 bis  $203^\circ$ . — *Dibromchlormethylchinol*,  $C_7H_5Br_2ClO_2$ , entsteht analog dem weiter oben erwähnten Dibromdichlortoluchinol. Farblose Prismen; F.  $134-135^\circ$ ; ll. in Eg., A., Ä., Bzl. *Acetylverb.* Farblose Nadeln; F.  $117^\circ$ . Bei der Reduktion entsteht *Dibromchlor-p-kresol*. Weiße Nadeln aus verd. Eg.; F.  $65^\circ$ . *Acetylverb.* F.  $76^\circ$ .

*2,6-Dibrommethylchinol*,  $C_7H_5Br_2NO_2$  (V.) (2,6-Dibrom-4-methylnitro-1-ketohydrobenzol von AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 455). Aus Dibrom-p-kresol in Eg. mit  $HNO_3$ . Nadelchen; F.  $62^\circ$  unter Zers. Liefert mit Methylalkohol *3,5-Bromnitro-p-kresol* (s. vorstehendes Ref.). Beim Stehen mit Eg. +  $HNO_3$  entsteht *Dibrommethylchinol* (VI). Nadeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $134-135^\circ$ . Mit  $H_2SO_4$  entsteht *Tetrabromdiphenolmethan*,  $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . F.  $227^\circ$ . *Acetylverb.* F.  $168^\circ$ .

*Tetrabrommethyläthylchinol*,  $C_9H_{10}Br_4O_2$  (X.). Aus dem Tetrabrommethylchinol (5 g) mit Mg-Spänen (1 g) und  $C_2H_5J$  (10 g) in Ä. oder aus dem Tetrabromäthylchinol analog mit  $CH_3J$ . Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $190-191^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.; unl. in Soda; ll. in Alkali. Mit Eg. + HBr im Rohr erhitzt, entsteht daraus eine *Verb.*  $C_9H_7Br_5$ . Weiße Nadeln aus A.; F.  $169-170^\circ$ ; unl. in Alkali. — *Tetrabromdiäthylchinol*,  $C_{10}H_{12}Br_4O_2$  (XVII.). Aus Tetrabromäthylchinol (5 g), Magnesium (0,6 g) u. Jodäthyl (4 g) in Ä. (20 ccm). Wasserhelle Tafeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $179-180^\circ$ ; ll. in Ä., A., Eg., Bzl.; l. in Alkali; unl. in Soda. Gibt mit Eg. + HOBr eine Verb. vom F.  $112-114^\circ$  (*Tetrabrom-p-diäthylbenzol?*). In analoger Weise entsteht *Dibromdichlormethyläthylchinol*,  $C_9H_{10}Br_2Cl_2O_2$ . Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn.; F.  $183^\circ$ ; ll. in A., Ä., Bzl.; l. in Alkali; unl. in Soda. (LIEBIGS Ann. 341. 309-55. 10/8. [9/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

Th. Zincke und H. Reinbach, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Tri- und Tetrabrom-p-äthylphenol*. (Dritte Mitteilung.) Die Bromderivate des p-Äthylphenols verhalten sich im allgemeinen wie die p-Kresolderivate, doch ist die

Darst. von *Chinitrolen* bisher nicht gelungen, wohl aber die der *Chinole*. Als Zwischenprodd. entstehen die Chinitrole wahrscheinlich, da *Tribrom-p-äthylphenol* (I.) mit Eg. + HNO<sub>3</sub> bei kurzem Stehen *Nitrodibrom-p-äthylphenol* (II.), bei längerem Stehen *Tribromäthylchinol* (III.) bildet. *Tetrabromäthylchinol* (IV.) gibt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Abspaltung von HBr eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, welche die Vff. für *Tribromäthylchinon* (V.) halten.



*Nitrodibrom-p-äthylphenol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NBr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II.). Aus *Tribromäthylphenol* in 10 Tln. Eg. + NaNO<sub>3</sub> (oder HNO<sub>3</sub>) beim Stehen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 105 bis 106°, ll. in Ä. und Bzl., zwl. in A. und Eg. Na-Salz rot. *Acetylverbindung*. Hellgelbe Prismen aus verd. A., F. 60°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Nitrotribrom-p-äthylphenol*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>. Aus *Tetrabrom-p-äthylphenol* in 20 Tln. Eg. beim Stehen mit NaNO<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln aus Bzn., F. 122—123°, zll. in A., Eg., Ä., Bzl. *Acetylverbindung*. Gelbliche Täfelchen von monoklinem Habitus aus Bzn., F. 113°, zll. in Ä., Bzl., Eg., A. — *2,3,6-Tribromäthylchinol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (III.). Aus *Tribrom-p-äthylphenol* beim Stehen (24 Stdn.) mit Eg. + HNO<sub>3</sub>. Weisse Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 105°, ll. in A., Bzl., Eg., l. in Alkali, unl. in Soda. Gibt eine *Acetylverb.* Durch Reduktion entsteht das Ausgangsmaterial zurück. — *2,3,5,6-Tetrabromäthylchinol*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (IV.). Aus *Tetrabromäthylphenol* beim Kochen mit roher HNO<sub>3</sub> (1,33). Nadeln aus Bzl. + Bzn., F. 139—140°, zll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in Soda, l. in h. verd. Natronlauge. Liefert bei der Reduktion das Ausgangsmaterial zurück. *Acetylverbindung*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Kristalle aus verd. Eg., F. 124°, zll. in A. und Bzl. — *Tribromäthyl-p-chinon*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (V.). Aus dem feingepulverten *Tetrabromchinol* beim Stehen (12 Stdn.) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gelbe Blättchen aus A., Täfelchen oder Nadeln aus Bzn., F. 118—120°, ll. in Ä., A., Eg., Bzl. Liefert ein *Anilid*, C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O<sub>2</sub>. Dunkelviolette, metallglänzende Nadelchen aus A., F. 167—170° unter Zers. — *Tribrommethylhydrochinon*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Aus dem Chinon in Eg. mit Zinnchlorür in der Kälte. Farblose Nadelbüschel aus Bzn., F. 141°, zll. in den meisten Lösungsmitteln. *Diacetylverbindung*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Prismen oder Tafeln aus verd. Eg., F. 156—157°, zll. in den meisten Lösungsmitteln. (LIEBIGS Ann. 341. 355—64. 10/S. [9/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

**W. Luginin**, *Bestimmung der latenten Verdampfungswärmen des Carvakrols und des Anethols*. Die Verdampfungswärme des *Carvakrols*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)OH wurde vornehmlich zu dem Zwecke bestimmt, um die Genauigkeit festzustellen, mit der sich Verdampfungswärmen hochsiedender Fll. bestimmen lassen. Der Kp. des *Carvakrols* liegt bei 760 mm Hg bei 237,97°, bei 720 mm bei 235,62°. Die spez. Wärme beträgt zwischen 233 u. 24° = 0,5770. Mit Hilfe dieses Wertes wurde die Verdampfungswärme nach dem üblichen Verf. zu 68,08 kal. ± 2% gefunden. — Die TROUTONSche Zahl beträgt daher für *Carvakrol* 20,41. Daraus folgt, daß diese Verb. nicht polymerisiert ist, obwohl sie eine Hydroxylgruppe enthält.

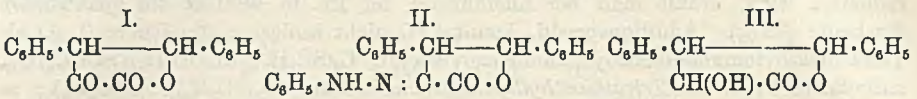
Für *Anethol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O = CH<sub>3</sub>CH:CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, wurde gefunden Kp<sub>700</sub> = 235,2°, Kp<sub>700</sub> = 231,7°, die spez. Wärme = 0,5113, die Verdampfungswärme = 71,51 kal. Die TROUTONSchen Zahl ist demnach 20,82, *Anethol* ist daher ebenfalls nicht polymerisiert, was ja auch aus dem Fehlen der Hydroxylgruppe vorauszusehen war. (Journal de Chimie Physique 3. 640—47.) SACKUR.

John Langley Sammis, *Die Einwirkung von Merkaptiden auf Chinone*. Die Einw. von Natriummercaptid auf Dichlordiphenoxychinon u. Chloranil (vgl. GRINDLEY und SAMMIS, Amer. Chem. J. 19. 293; C. 97. I. 977) erfolgt je nach dem Lösungsmittel verschieden. Während *Chloranil* in Ä. mit Natriummercaptid nur ca. 10% der Theorie *Tetrathioäthylchinon* gibt, da der größte Teil des Chloranils reduziert wird, erhält man bei Ausführung der Rk. in W. fast die quantitative Ausbeute (95%). Additionsprodd. konnte Vf. nicht isolieren; die früher (l. c.) als Tetrathioäthylehinondibenzoyldithiobenzoylacetat,  $C_6(SC_2H_5)_4(OCOC_6H_5)_2(SCOC_6H_5)_2$ , aufgefasste Verb. ist *Tetrathioäthylhydrochinondibenzoat*,  $C_6(SC_2H_5)_4(OCOC_6H_5)_2$ ; es entsteht auch aus Tetrathioäthylhydrochinon u. Benzoylchlorid. Rhombische Blättchen (aus 95%ig. A.), F. 131°; all. in Essigäther, l. in Bzl., A., Methylalkohol, fast unl. in W., Lg. oder 80%ig. A., zers. sich beim Kochen mit A. und  $Na_2CO_3$ . Mit sd. 25%ig. KOH zers. es sich langsam, bei Zusatz von A. rascher. — Das aus Tetrathioäthylchinon mit Eg. und Zinkstaub erhältliche Tetrathioäthylhydrochinon gibt in alkoh. Lsg. mit Bleiacetat ein *Bleiacetatdoppelsalz*,  $C_6(SC_2H_5)_4(OPbOCOC_6H_5)_2$ ; gelbe, lange, faserige Nadeln (aus k. A.) oder dicke Kristalle (aus h. A.); unl. in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ll. in sd. A. Mit Eg.,  $H_2SO_4$  u. HCl zers. es sich; mit Benzoylchlorid entsteht  $PbCl_2$  u. Tetrathioäthylhydrochinon. Es kann wegen seiner geringen Löslichkeit zum Nachweis auch geringer Mengen von Tetrathioäthylhydrochinon dienen. Alkoh. Lsgg. von Tetrathioäthylchinon geben bei Zusatz von alkoh. Bleiacetatlg. und Natriumäthylat einen gelben Nd.; auch aus Bleimercaptid, Bleiacetat und Chloranil in A. erhält man das Doppelsalz, indem das Bleimercaptid substituierend auf das Chloranil und reduzierend auf das entstandene Tetrathioäthylchinon wirkt. — Tetrathioäthylchinon gibt in konz. alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat bei Zusatz von Ä. einen gelben Nd., wahrscheinlich das Natriumsalz des Tetrathioäthylhydrochinons; mit Benzoylchlorid erhält man aus der alkoh. Lsg. von Tetrathioäthylchinon und Natriumäthylat *Dithioäthyl-diäthoxyhydrochinondibenzoat*,  $C_{22}H_{30}O_6S_2 = C_6(SC_2H_5)_2 \cdot (OC_2H_5)_2 \cdot (OCOC_6H_5)_2$ ; gleichseitig sechs-eckige Blättchen, F. 184—184,5°; wl. in 95%ig. A., unl. in W., Lg. und 80%ig. A., l. in Bzl., Chlf., Ä., Eg. und Essigäther; verändert sich mit sd.  $H_2SO_4$  (1,40) nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1120—27. Sept. [14/7.]\*) Urbana. Chem. Lab. d. Univ. v. Illinois.)

BLOCH.

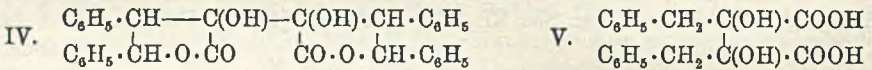
E. Erlenmeyer jun., *Über die Kondensation von  $\alpha$ -Ketosäuren mit Aldehyden durch Salzsäure, resp. Natronhydrat*. CLAISEN und CLAPARÈDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2472), sowie BAEYER u. DREWSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2862) haben bei der Kondensation von Brenztraubensäure und aromatischen Aldehyden durch HCl-Gas  $\beta, \gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Ketosäuren erhalten. Aus Phenylbrenztraubensäure entstanden dagegen bei der gleichen Kondensationsmethode nach dem Vf. (LIEBIGS Ann. 333. 160; C. 1904. II. 1387)  $\alpha$ -Oxolaktone. Brenztraubensäure (ERLENMEYER JUN., Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2527; C. 1903. II. 496) gab mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von wss. NaOH SS. R·CH : CH·CO·COOH. Die nach diesem Verf. aus Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhaltene S. war wesentlich verschieden von der gleich konstituierten S. von CLAISEN und CLAPARÈDE. — Der Vf. suchte jetzt festzustellen, ob bei der Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden in Ggw. von NaOH gleichfalls verschiedene Prodd. entstehen. — Aus 16 g Phenylbrenztraubensäure, 10 g Benzaldehyd und 60 g einer 10%ig. NaOH wurde die  $\alpha$ -Oxo- $\beta, \gamma$ -diphenyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot COOH$ , erhalten. Diamantglänzende Kristalle (aus A.), F. 175°. Sie ist stark sauer, spaltet beim Erwärmen mit NaOH Benzaldehyd ab u. bildet beim Erwärmen mit HCl das  $\alpha$ -Oxo- $\beta, \gamma$ -diphenylbutyrolakton (I.) vom F. 206°. — *Oxim der S.* Amorph. F. 96°. — *Phenylhydrazonanhydrid* (II.). Gelbe Nadelehen.

F. 188°. — *Phenylhydrazinsalz des Laktons*,  $C_{22}H_{20}O_8N_2$ . F. 136°. — Die Reduktion der S. ergab, daß sie einer anderen stereoisomeren Reihe angehört als die isomere S., von der sich das früher beschriebene  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diphenylbutyrolakton ableitet. — Durch 3%ig. Na-Amalgam wurde das Na-Salz der  $\alpha$ -Oxo- $\beta,\gamma$ -diphenyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure zu zwei stereoisomere  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta,\gamma$ -diphenylbutyrolaktonen (III.) redu-



ziert. die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in h. Chlf. trennen ließen. Die I. Verb. wurde als Kristallpulver vom F. 127° erhalten; die in Chlf. unl. Verb. kristallisierte aus A. in Nadelchen vom F. 171°. Beide Verbb. gaben beim Kochen mit verd. HCl Desylessigsäure. — Die beiden Hydroxylaktone zeigten eine auffallende Übereinstimmung der FF. mit den von ERLÉNMEYER u. LUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2230; C. 98. II. 804) aus  $\alpha$ -Oxo- $\beta,\gamma$ -diphenylbutyrolakton erhaltenen isomeren Verbb. (F. 127 und 170°), unterschieden sich aber von diesen durch ihre Löslichkeit u. Kristalle. — Eine ähnliche Übereinstimmung der FF. ist bei stereoisomeren Laktone (Zusammenstellung s. Original) schon früher beobachtet worden.

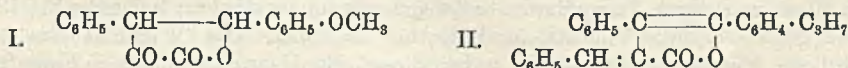
Durch Einw. von HCl auf die Oxohydroxysäure konnte kein stereoisomeres, sondern stets nur das bekannte  $\alpha$ -Oxolakton gewonnen werden; es scheint die HCl den Übergang aus der einen stereoisomeren Reihe in die andere zu bewirken. — Umgekehrt wurde  $\alpha$ -Oxydiphenylbutyrolakton in stark alkal. Lsg. in  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -hydroxysäure übergeführt. — Die Zugehörigkeit der Oxohydroxysäure zu einer anderen stereoisomeren Reihe ergab sich auch aus der B. zweier anderer Prodd., die vorwiegend bei der Reduktion in konz. Lsg. entstanden. Beim Ausschütteln der Hydroxylaktonfiltrate und der halbfesten Prodd., welche neben diesen erhalten wurden, und Waschen der äth. Lsg. mit  $NaHCO_3$ -Lsg. wurde aus der äth. Lsg. das Laktone  $C_{22}H_{20}O_8$  (IV.) mit Ä. in Prismen (aus Chlf. + Lg.) vom F. 236° isoliert. Aus der Dicarbonatlsg. wurde neben Phenyl- $\beta$ -milchsäure die *Dibenzyltraubensäure* (V.) ab-



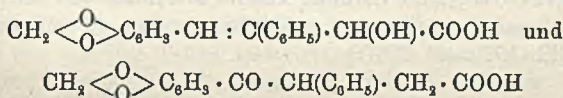
geschieden. Kristalle aus Chlf., F. 212°. —  $K \cdot C_{13}H_{17}O_6$ . Wl. — Ag-Salz. — Der Vf. hat die ölige *Cinnamoylameisensäure* von CLAISEN und CLAPARÈDE (siehe oben) und die feste S. von ERLÉNMEYER und STIRM näher untersucht. — *Phenylhydrazon der festen Säure*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ . Kristalle, F. 162°. — Phenylhydrazon der öligen Säure. Amorph, F. 94°. — Die ölige Säure wurde zu einer amorphen *Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotosäure*,  $C_{16}H_{10}O_3$ , reduziert, welche sich beim Kochen mit HCl in *Benzoylpropionsäure* umlagerte. Aus Brenztraubensäure und Benzaldehyd entstanden gleichfalls, je nachdem man in saurer oder alkal. Lsg. kondensierte, zwei stereoisomere Cinnamoylameisensäuren, welche ineinander überführbar waren. Die Lsg. der öligen S. in NaOH gab beim Stehen das Na-Salz der festen S., die feste S. beim Stehen mit konz. HCl die ölige. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3119—25. 30/9. [31/7.] Straßburg i. E. Chem. Inst. von ERLÉNMEYER u. KREUTZ.) SCHMIDT.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Darstellung  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Laktone*. Da nach dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3124; C. 1904. II. 1041) aus Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotosäure, Essigsäureanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$   $\Delta^1$ -Phenylcrotonlakton, nach THIELE (LIEBIGS Ann. 303. 219; C. 99. I. 48) aus Benzoylpropionsäure das  $\Delta^1$ -Lakton entsteht, so war durch Verallgemeinerung der Rkk. die Darst. von  $\alpha,\beta$ -, bzw.  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Laktone gegeben. Aus  $\gamma$ -Ketosäuren werden  $\beta,\gamma$ -unge-

sättigte Laktone, aus ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxysäuren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Laktone erhalten. — Von den durch Reduktion des  $\alpha$ -Oxolaktone (I.) (ERLENMEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2523; C. 1903. II. 575) mit Zinkstaub u. Eg. gewonnenen beiden ungesättigten Laktonen  $C_{17}H_{14}O_3$  war das bei  $105^\circ$  schm. labil, das bei  $122^\circ$  schm. stabil. Beide Laktone gaben dieselbe  $\gamma$ -Ketosaure vom F.  $148^\circ$ . — Die isomere  $\beta,\gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Hydroxysäure  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$  erhielt der Vf. jetzt durch Ausziehen der bei der Reduktion sich bildenden Zinkrückstände mit  $NH_3$ . Feine Nadelchen aus Chlf. und Lg., F.  $126^\circ$ . — Die S. gab mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte das *labile Lakton* vom F.  $105^\circ$ , während aus der  $\gamma$ -Ketosaure vom F.  $148^\circ$  das *stabile Lakton* entstand. Danach ist wie bei den Phenylcrotonlaktonen das labile Lakton  $\alpha,\beta$ -, das stabile  $\beta,\gamma$ -ungesättigt. — Die prismatischen Kristalle des labilen Laktons gingen beim Stehen mit der Mutterlauge in die blätterigen Kristalle des stabilen über. — Aus dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ , $p$ -isopropylphenylbutyrolakton wurden von ERLENMEYER und KEHRER (LIEBIGS Ann. 333. 160; C. 1904. II. 1390) die SS.  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$  u.  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)CH_2 \cdot COOH$  dargestellt. Letztere S. gab ein vermutlich  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Lakton. — Aus der  $\gamma$ -Ketosaure vom F.  $111^\circ$  hat der Vf. jetzt durch Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  ein *Lakton*  $C_{19}H_{18}O_3$  in derben, bei  $122^\circ$  schm. Kristallen gewonnen. Dieses  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Lakton ist labil, da es sich leicht in das stabile, in langen Nadeln kristallisierende  $\Delta^1$ -Lakton verwandeln läßt. — Beide Laktone kondensierten sich mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin zu dem gelben, doppelt ungesättigten Lakton (II.) vom F.  $143^\circ$ . — Schliefslich



wurden die von ERLENMEYER und BRAUN (l. c.) erhaltenen SS.:



auf ihre Umwandlung in ungesättigte Laktone untersucht. Das *stabile Lakton*  $C_{19}H_{18}O_4$  entstand aus der ungesättigten Hydroxysäure, war identisch mit dem bekannten, bei  $183^\circ$  schm. Lakton u.  $\alpha,\beta$ -ungesättigt. — Aus der  $\gamma$ -Ketosaure wurde ein  $\beta,\gamma$ -ungesättigtes, bei  $143^\circ$  schm. *Lakton* in derben Kristallen erhalten; dasselbe war labil und liefs sich durch Piperidin in alkoh. Lsg. in das stabile Lakton überführen. — Beide Laktone kondensierten sich mit Benzaldehyd zu demselben doppelt ungesättigten, rotgelben Lakton (F.  $196^\circ$ ). — Die Unterss. beweisen, dafs bei der Umlagerung der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxysäuren in  $\gamma$ -Ketosauren in erster Phase  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Laktone entstehen. Für ihre B. hält der Vf. an seiner früher ausgesprochenen Anschauung fest (vergl. dazu HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3981; C. 1904. I. 1733). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3125—29. 30/9. [31/7.] Strafsburg i. E. Chem. Inst. von ERLENMEYER und KREUTZ.) SCHMIDT.

P. Freundler und E. Damond, *Über einige Cyklohexanderivate*. Zur Darst. von *Bromcyklohexan*,  $C_6H_{11}Br$ ,  $Kp_{20}$ .  $61-62^\circ$ , läfst man langsam in der Kälte 1,5 Mol. Phosphortribromid in 3 Mol. Cyklohexanol eintropfen und giefst nach 12 Stunden auf Eis; Ausbeute über 68%. Gleichzeitig entsteht eine geringe Menge von Cyklohexylphosphit. — Zur Darst. von *Jodcyklohexan*,  $C_6H_{11}J$ ,  $Kp_{23-24}$ .  $84-86^\circ$ , löst man zunächst 3 At. Jod und 1 At. weissen P in  $CS_2$ , dest. das Lösungsmittel im  $CO_2$ -Strom ab, trägt 3 Mol. Cyklohexanol ein und zers. die Reaktionsm. nach 2—3 Tagen, während welcher Zeit durch k. W. gekühlt und häufig umgeschüttelt

wird, mit Eisw.; Ausbeute 87%. — Die Halogenderivate des Cyklohexans eignen sich wegen ihres leichten Zerfalls in Cyklohexen und Halogenwasserstoff wenig zur Kondensation mit Na-Derivaten. Mit Natriumacetessigester wurden nur Spuren des n. Kondensationsprod erhalten. Cyanessigester gab etwas bessere, Malonester dagegen ganz leidliche Resultate. *Cyklohexylcyanessigester*,  $C_6H_{11} \cdot CH(CN)COOC_2H_5$ , durch vielstündiges Erhitzen in Xylollag. auf 145–150°, farblose Fl. von schwachem Geruch,  $Kp_{23-24}$ . 158–161°; Ausbeute nach 48 stündigem Erhitzen 10%. — *Cyklohexylmalonester*,  $C_6H_{11} \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ ,  $Kp_{16-17}$ . 148–151°; Ausbeute 27,5%. — *Cyklohexyllessigsäure (Hexahydrophenyllessigsäure)*,  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot COOH$ , durch mehrstündiges Erhitzen der Cyklohexylmalonsäure auf 190°, oder durch 4 stündiges Erhitzen des Cyklohexylcyanessigesters mit 50% ig.  $H_2SO_4$ ; weiße Blättchen, F. 27°,  $Kp$ . 244–246°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Geruch an den der Phenyllessigsäure erinnernd. *Äthylester*, Fl. von angenehmem Geruch,  $Kp_{760}$ . 211–212°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 593–94. [9/10.\*])

DÜSTERBEHN.

K. Feist, *Das ätherische Öl von Cardamine amara L.* Die Cardamine amara L., welche in Schlesien als Ersatz für die dort selten vorkommende echte Brunnenkresse, Nasturtium officinale R. Br., gebraucht wird, enthält, wie Vf. gefunden hat, in frischem Zustande 0,0357% sek. Butylsenfö. (Apoth.-Ztg. 20. 832. 14/10.)

DÜSTERBEHN.

Gustave Litterer, *Untersuchung über das ätherische Öl der Blätter und Stiele des süßfrüchtigen Orangenbaums.* Das zur Unters. benutzte Öl von Citrus Aurantium Risso war durch Dampfdest. der Zweige gewonnen worden; hellgelbe Fl.,  $D^{15}$ . 0,8603,  $[\alpha]_D^{20} = +56,46^\circ$  im 100-mm-Rohr,  $n_D^{20} = 1,472$ . Das Öl enthält eine beträchtliche Menge von Terpenen, unter diesen als Hauptbestandteil *d-Kampfen*, in geringerer Menge *Limonen*, ferner 4% *Citral* und 19,7% Alkohole, einschliesslich 4,1% Ester,  $CH_3 \cdot COO \cdot C_{10}H_{17}$ . *Geraniol* konnte mit Sicherheit identifiziert werden; außerdem ist *d-Linalool* höchst wahrscheinlich in dem Öl enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1079–81. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Gustave Litterer, *Über das ätherische Öl der Blätter und Stiele des Citronenbaums.* Das durch Dampfdest. der Zweige von Citrus Limonum gewonnene Öl,  $D^{15}$ . 0,8824,  $[\alpha]_D = +21,08^\circ$  im 100-mm-Rohr,  $n_D^{23} = 1,4725$ , enthielt 24% *Citral*, ferner *Limonen* und wahrscheinlich auch *d-Kampfen*, außerdem 19,4% Alkohole, von denen 8,2% verestert waren. Unter den Alkoholen liefen sich *Geraniol* und *d-Linalool* mit Sicherheit nachweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1081–83. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

K. Dieterich, *Über einen neuen fossilen Kopal (Java-Kopal).* Der von E. CARTHAUS dem Vf. zur Begutachtung und Unters. übergebene fossile Kopal bestand aus wallnufsgroßen, milchig trüben Stücken von glänzendem, muscheligen Bruch, die leicht zu einem bräunlichgrauen Pulver zerrieben werden konnten und Splitterchen von Schwefelkies und Kohle einschlossen. Dieser Java-Kopal besaß die Härte des Steinsalzes, sinterte zwischen 160 und 170°, begann bei 175° zu schm. und war bei 178° klar fl.; die D. wurde zu 1,033–1,041 gefunden. Die Prüfung auf S fiel positiv (wegen der eingebetteten Schwefelkiesfitterchen), diejenige auf N negativ aus. Asche: 2,44%, in der Hauptsache aus  $Fe_2O_3$  bestehend, Trockenverlust bei 100°: 0,265%; Bitterstoff, äth. Öl und flüchtige SS. fehlten. SZ. h. 4,55 bis 5,07, VZ. h. 14,54–18,03, EZ. 9,98–12,96, Jodzahl nach HÜBL-WALLER 50,86 bis 54,66. Der Kopal war unl. in 96% ig. A. zu 82,58%, in Ä. zu 41,63%, in Aceton zu 80,61%, in Chlf. zu 2,59%, in Bzl. zu 3,92%, in  $CS_2$  zu 5,84%, in Holzgeist zu 92,97%, in PAe. zu 2,24%, in 60% ig. Chloralhydratlg. zu 95,29%,

in 80%ig. Chloralhydratlsg. zu 90,76%, in Dichlorhydrin zu 73,36%, in Epichlorhydrin zu 53,96%, in Terpentinöl zu 2,58%. Bei der trocknen Dest. war eine Sublimation nicht zu bemerken. Bis 120° gingen neben nicht kondensierbaren weißen Dämpfen 1,07% eines wasserhaltigen, hellgelben, dünnflüssigen, terpeninartig riechenden Öles,  $n_D^{17.5} = 1,4803$ ,  $n_D^{17} = 1,4812$ , über. Fraktion II. (bis 280°) bestand aus 15,67% eines braungelben, stark lichtbrechenden und brenzlich riechenden Öles,  $D^{15} = 0,921$ ,  $n_D^{17} = 1,5116$ , Jodzahl 87,24—96,53, Fraktion III. (bis 300°) aus 22,61% eines noch dunkleren, ebenfalls brenzlich, auffällig nach äth. Wermutöl riechenden Öles,  $D^{15} = 0,928$ , Jodzahl 113,48—120,74 (Tannacetone liefs sich vorerst nicht nachweisen). Fraktion IV. (bis 360°) bildete 19,03% eines dunkel rötlich-braunen Öles von brenzlichem, stechendem Geruch,  $D^{15} = 0,920$ , Jodzahl 98,10—102,68. Fraktion V. (oberhalb 360°) betrug 12,93% und bildete ein dickflüssiges, grünlich-braunes Öl von terpeninartigem Geruch,  $D^{15} = 0,9805$ , Jodzahl 42,68. Der Rückstand, Teer und Kohle, betrug 13,87%.

Bei diesem fossilen Java-Kopal handelt es sich tatsächlich um ein noch unbekanntes Prod., das scheinbar mit den übrigen Kopalarten nichts gemein hat und dessen Wert 1,50 M. pro kg nicht übersteigen dürfte. (Pharm. Post 38. 551—53. 1/10. Helfenberg. Vortr. für d. 77. Naturforschervers. in Meran.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über das Methylnataloemodin und das Nataloemodin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1055—59. 5/10. — C. 1905. II. 137.) DÜSTERBEHN.

Georges Tanret, *Über das Gentiopikrin.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 771.) Nachzutragen ist folgendes. Nach WYROUBOFF kristallisiert das Gentiopikrin in orthorhombischen Prismen. — Die Verb. löst sich bei 15° in 4 Tln. W., 2,3 Tln. 60%ig., 5,3 Tln. 80%ig., 10,7 Tln. 90%ig., 23,3 Tln. 95%ig., 54 Tln. 99,1%ig. A., in 6,9 Tln. sd. 99,1%ig. A.; bei 17° erfordert 1 Tl. Gentiopikrin 23 Tle. mit W. gesättigten, 943 Tle. wasserfreien Essigester und 64 Tle. eines Gemisches von gleichen Teilen wasserfreien und wasserhaltigen Esters, in der Siedehitze 21, 232, bezw. 45 Tle. Gentiopikrin wird durch Kohle leicht zurückgehalten.  $[\alpha]_D$  des wasserhaltigen Gentiopikrins =  $-198,75^\circ$  (1 g gel. in 15 ccm W.), des wasserfreien Gentiopikrins =  $-201,2^\circ$  (0,80 g gel. in 14 ccm W.). Zeigt keine Multirotation. — Das Gentiopikrin wird durch Tannin,  $MgSO_4$  oder ein anderes neutrales Salz allein nicht gefällt, dagegen wird das in W. l. Tannat durch Sättigen der Lsg. mit  $MgSO_4$  nahezu unl. Dieses Tannat läfst sich in verd. alkoh. Lsg. durch CaO oder feuchtes PbO leicht zerlegen. — Pb-Salze erzeugen in Ggw. von  $NH_3$  einen gelblichweißen Nd. von der Zus.  $(C_{18}H_{21}O_{10})_2Pb \cdot 6PbO$ . FEHLINGSche Lsg. und Ferrisalze werden, erstere langsam, von Gentiopikrin reduziert. Ein Gemisch von Gentiopikrin und Ammoniummolybdat wird durch konz.  $H_2SO_4$  schön blau, ein solches von Gentiopikrin und  $ZnCl_2$  durch konz.  $H_2SO_4$  rot, ein solches von Gentiopikrin und Uranacetat durch  $NH_3$  orangefarben, ein solches von Gentiopikrin und Formaldehyd durch  $NH_3$  gelb gefärbt.

Die sehr langsam verlaufende Hydrolyse des Gentiopikrins durch verd. Mineralsäuren führt zu Glucose und einem dem Saliretin analogen, braunen Körper, während das Gentiopikrin unter dem Einfluß von Emulsin in Glucose und Gentiogenin zerfällt. 20%ig. Essigsäure und Aspergillusfermente spalten das Gentiopikrin sehr langsam. — Das bei der Spaltung des Gentiopikrins durch Emulsin resultierende unl. Reaktionsprod. ist ein Gemisch von koaguliertem Emulsin, von mit Gentiogenin verbundenem Emulsin, von reinem und bereits verändertem, rotem Gentiogenin; zur Reindarst. des Gentiogenins wird dieses unl. Prod. mehrfach aus 80 und 60%ig. A. umkristallisiert, wobei das bereits veränderte, rote, amorphe Gentiogenin in Lsg. bleibt. Bei 100—110° getrocknetes Gentiogenin schm. auf dem

MAQUENNESchen Block bei 185° unter Aufblähen, um sofort wieder zu erstarren, ein bei höherer Temperatur getrocknetes Prod. schm. nicht mehr, sondern zers. sich unter Bräunung; das Gentiogenin scheint sein W. also erst beim Schm. völlig zu verlieren. Das Gentiogenin,  $C_{10}H_{10}O_4$ , bildet mkr., nicht bitter schmeckende Nadeln, swl. in k. W., unl. in Ä., wl. in Essigester; 1 Tl. löst sich in 135 Tln. sd. wasserfreien, 98 Tln. wasserhaltigen Essigesters, in 25 Tln. sd. Methylalkohols, 60 Tln. k. 80%ig., 87 Tln. k. 90%ig., 12 Tln. sd. 60%ig. A. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. eines Stückchens  $ZnCl_2$  liefert das Gentiogenin ein *Tetraacctin*,  $C_{10}H_8(C_2H_3O_2)_4$ , Kristalle aus Chlf., F. 207—210° unter vorherigem Erweichen, dagegen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein den Äther  $C_{20}H_{18}O_7$ , schwefelgelbe Nadeln aus A., F. 324—326° (MAQUENNEScher Block). Das Gentiogenin sättigt nach und nach 1 Mol. KOH und reagiert alsdann gegen Phenolphthalein neutral; Lakmus gegenüber ist es alkal. Löst man einige mg Gentiogenin in 4—5 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  und versetzt die Lsg. nach einigen Augenblicken tropfenweise mit W., so entw. sich eine intensiv blaue Färbung, die auf Wasserzusatz nicht verschwindet. Die gleiche Rk. zeigt der Äther  $C_{20}H_{18}O_7$  und, wenn auch langsamer, das bei 185° schm. wasserhaltige Gentiogenin, nicht aber das mit verd.  $H_2SO_4$  erhitzte und der dem Saliretin analoge, amorphe, braune Körper. — Das *amorphe Gentiogenin* gibt diese blaue Farbenrk. nicht mehr mit der gleichen Schärfe. Es besitzt die Zus. des wasserfreien Gentiogenins, es repräsentiert eine beginnende Zers. des Gentiogenins und kann bei der Spaltung des Gentiopikrins durch Emulsin bis zu 50% der gesamten Gentiogeninmenge betragen.

Das Gentiopikrin verschwindet beim Trocknen der Enzianwurzeln zum weitaus größten Teil, und zwar durch Einw. der in der Wurzel enthaltenen Enzyme. Neben Invertin und einem Emulsin (BOURQUELOT und HÉRISSEY) konnte Vf. die Ggw. einer Oxydase und einer Peroxydase nachweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1059—71. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Georges Tanret, *Über das Gentiamarin*. Neben dem kristallinischen Gentiopikrin findet sich in der frischen Enzianwurzel in gleicher Menge ein zweites, amorphes Glucosid, das *Gentiamarin*. Zur Isolierung des letztgenannten Glucosids dampft man die absol.-alkoh. Mutterlauge der Gentiopikrindarst. (S. 771) zur Trockne, erschöpft den zurückbleibenden Sirup durch große Mengen von Ä. und Chlf., löst den Rückstand in einigen Teilen W. und versetzt die Fl. in der Kälte so lange mit einer 20%ig. Tanninlsg., als sich ein Nd. bildet. Man filtriert, gibt zum Filtrat einen großen Überschuss von Tanninlsg. (auf 1 Teil Glucosid 1—1,5 Teile Tannin) und sättigt die Fl. in der Kälte mit  $MgSO_4$ . Das unl. gewordene Tannat wäscht man mit einer konz.  $MgSO_4$ -Lsg. aus, behandelt es mit 80%ig. A., filtriert das ungel. bleibende  $MgSO_4$  ab und zers. die alkoh. Tannatlsg. mit  $Pb(OH)_2$ . Man fällt den Pb-Überschuss durch  $H_2SO_4$  aus, filtriert, destilliert den A. im Vakuum ab, löst den Rückstand in absol. A. wieder auf, läßt eventuell vorhandenes Gentiopikrin auskristallisieren und dunstet die Lsg. des Gentiamarins ein. Amorphes, sehr unangenehm bitter schmeckendes Pulver, l. in allen Verhältnissen in W. und absol. A.,  $[\alpha]_D = -80$  bis  $-90^\circ$ , je nach der geringen Menge von beigemengtem Gentiopikrin. Färbt sich mit Eisensalzen mäÙsig schwarz, mit Ammoniumvanadat dagegen nicht. Reduziert FEHLINGSche Lsg., liefert bei der Hydrolyse durch Emulsin oder 4%ig.  $H_2SO_4$  Glucose und einen amorphen, kastanienbraunen, unl. Körper, welcher die blaue Gentiogeninrk. mit konz.  $H_2SO_4$  und W. nicht gibt. Das Gentiamarin ist kein Lakton. Die Analyse des bei 110° getrockneten Glucosids führte zu den Formeln  $C_{16}H_{22}O_{10}$  oder  $C_{18}H_{20}O_{10}$ . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1071 bis 1073. 5/10.)

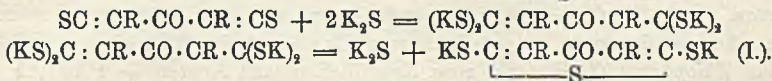
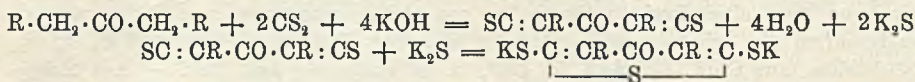
DÜSTERBEHN.



Georges Tanret, *Über das Gentiin*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 771.) Nachzutragen ist folgendes. 1 Teil Gentiin löst sich in der Siedehitze in 450 Teilen 90%ig., 350 Teilen 80%ig. und 250 Teilen 60%ig. A. — Das Gentiin ist kein Lakton. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1073—75. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

H. Apitzsch, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone*. (II. Mitteilung.) Die von APITZSCH u. METZGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1599; C. 1904. I. 1443) als  $C_{18}H_{12}OS_3$  beschriebene u. als *1-Keto-2,6-diphenyl-4-thio-3,5-phenedithiol* bezeichnete Verb. hat sich bei neueren Verss. mit A. Freymuth als um 1C-Atom ärmer herausgestellt. Alle untersuchten Ketone vom Typus  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$  reagieren nämlich mit  $CS_2$  und KOH unter B. von thiophenolartigen Verbb. der Formel I, also von *Derivaten* des hypothetischen *Penthiophens*, resp. des  $\beta$ -*Methylpenthiophens*. Das Bild der Rk. dürfte das folgende sein, doch ist es bisher nicht gelungen, die Zwischenprodd. zu fassen.



Die aus Diäthylketon erhaltene S. wäre z. B.  $\gamma$ -*Keto- $\beta, \beta$ -dimethyl- $\alpha, \alpha$ -dithiol-penthiophen*.

Experimenteller Teil. *Säure*  $C_{17}H_{12}OS_3$  aus Dibenzylketon,  $CS_2$  und KOH; enthält aus Essigester Kristallessigester; F. 165°; gibt mit Zn-Staub u. HCl in Eg. die Verb.  $C_{17}H_{16}OS$ . — K-Salz,  $C_{17}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$ ; aus der wss. Lsg. beim Eindampfen im Vakuum; Na-Salz,  $C_{17}H_{10}OS_3Na_2 + 2C_2H_5OH$  (aus A. + Ä.);  $NH_4$ -Salz,  $C_{17}H_{12}OS_3(NH_4)_2$ , verliert leicht  $NH_3$ ; Ba-Salz,  $C_{17}H_{10}OS_3Ba + 12H_2O$ , aus W. oder W. + A. mit Ä. — *Dimethyläther*,  $C_{17}H_{10}OS_3(CH_3)_2$ , Kristalle (aus A.), F. 167°. — *Diäthyläther*, Kristalle (aus Aceton + W.), F. 141,5°. — *Dipropyläther*, Kristalle (aus Essigester + PAe.), F. 88°. — *Dibenzyläther*,  $C_{17}H_{10}OS_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ , Kristalle (aus Aceton + W.), F. 131°. — *Dibenzoyl ester*,  $C_{17}H_{10}OS_3(CO \cdot C_6H_5)_2$ , Kristalle (aus Essigester + PAe.), F. 142°. — *Reduktionsprod.*  $C_{17}H_{12}OS_3$ , Kristalle (aus absol. A.), F. 136,5°.

*Säure*  $C_7H_8OS_3$ ,  $\gamma$ -*Keto- $\beta, \beta$ -dimethyl- $\alpha, \alpha$ -dithiopenthiophen*; aus 50 g Diäthylketon, 130 g gepulvertem KOH und 180 g  $CS_2$  bei Zimmertemperatur; die S. wird von den Harzen durch Lösen in Na-Acetatlsg. getrennt. Orangefarbene, längliche Prismen (aus 1 Tl. Chlf. und 2 Tln. Äthylenbromid), F. 157° unter Aufschäumen, zll. in Essigester, h. A., Toluol, Xylol, Äthylenbromid, wl. in Ä., Bzl., Chlf. u. k. A., swl. in Lg. u. PAe. — Na-Salz,  $C_7H_8OS_3Na_2 + 2C_2H_5OH$ , dargestellt mittels alkoh. Na-Äthylat u. Füllen mit Ä., gelbe Kristalle, ll. in W. u. A.; gibt mit Lsgg. von Blei, Ferri-, Kupfer u. Zinn braunes, mit Ferro- ein gelbgrünes, mit Mercuri- ein fleischfarbenes, mit Silberlsgg. ein erdbeerfarbenes Salz. — Die Äther der S. lösen sich in h. HCl und in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe und fallen durch Zusatz von W. zu dieser Lsg. wieder aus. — *Dimethyläther*,  $C_9H_{12}OS_3$ , aus dem Na-Salz, A. und  $CH_3J$ ; farblose Nadeln (aus A.), F. 123°, wl. in W., PAe. u. Lg. — *Diäthyläther*,  $C_{11}H_{16}OS_3$ , aus dem Na-Salz und  $C_2H_5Br$ ; strohgelbe Prismen (aus h. Lg.), F. 70°, ll. in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — *Dibenzyläther*,  $C_{21}H_{20}OS_3$ , mit Benzylchlorid; farblose, seidenglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 65,5—66°, ll. in allen Lösungsmitteln, wl. in k. W., PAe. und Lg. — *Diäcetyl ester*,  $C_{11}H_{14}O_2S_3$ , aus dem wss. Na-Salz und Essigsäureanhydrid; gelbe Nadeln (aus Lg.), färben sich bei 100° rot und zers. sich zwischen 109 u. 112° unter Aufschäumen, l. in allen Lösungs-

mitteln aufer in W., sehr leicht verseifbar. — *Dibenzoyl ester*,  $C_{21}H_{16}O_2S_3$ , aus dem wss. Na-Salz und Benzoylchlorid; Kristalle (aus Lg.), F. 105°. — *Säure*  $C_6H_6OS_3$ , aus Äthylmethylketon,  $CS_2$  und KOH; orangerote, kleine Prismen (aus Aceton + PAe.), F. 144,5–145°, ll. in Aceton, A., Essigester u. Eg., sonst wl. —  $C_6H_4OS_3Na_2 + 2C_2H_5OH$ ; gelbe Schüppchen, verlieren den Kristallalkohol nur langsam. Pb-Salz dunkelorange; Ferri-Salz olivengrün; Ferro-Salz blafsgrün; Cu-Salz braun; Merkurisalz hellgelb; Ag-Salz grünlich gelb; Sn-Salz rotbraun. — *Dimethyläther*,  $C_8H_{10}OS_3$ ; aus dem Na-Salz u.  $CH_3J$ ; schwach gelbe Nadeln (aus Aceton), F. 89,5°, ll. in allen Lösungsmitteln aufer in W. u. PAe. — *Diacetyl ester*,  $C_{10}H_{10}O_2S_3$ ; aus dem wss. Na-Salz und Essigsäureanhydrid. Rote Nadeln (aus Lg.), F. 85,5–86°; ll. in allen Lösungsmitteln aufer in W. und PAe., leicht verseifbar. — *Säure*  $C_9H_{12}OS_3$ , aus Dipropylketon,  $CS_2$ , KOH und etwas W.; orangerote Nadeln (aus Chlf. + PAe.), F. 118°, ll. in Bzl., Essigester, Chlf. und Ä., wl. in W., Lg. u. PAe.

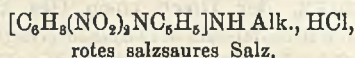
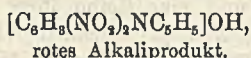
*Methylbenzylketon*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , wurde besser als nach GRIGNARD durch trockene Dest. eines innigen Gemisches von 150 g essigsäurem und 300 g phenylessigsäurem Ca erhalten und gibt mit  $CS_2$  und KOH das *Thiophenol*  $C_{11}H_8OS_3$ , Nadelchen (aus Chlf. + PAe.), F. 135°, ll. in Essigester und Chlf. — Aus *Äthylbenzylketon*,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt durch trockene Dest. von molekularen Mengen phenylessigsäurem u. propionsäurem Ca, Kp. 225–226°, gibt mit  $CS_2$  und KOH das *Thiophenol*  $C_{12}H_{10}OS_3$ , rote Kriställchen (aus Aceton + PAe.), F. 146°, ll. in A., Chlf., Aceton und Essigester, wl. in PAe. u. Lg. — Mit Aceton entsteht ein rotbraunes, amorphes Penthiophenthienphenol, das leicht verharzt und auch in seinen Salzen unbeständig ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2888–99. 30/9. [11/8.] Erlangen. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Ch. Astre und G. Bécamel, *Quecksilberchloridverbindungen des Pyramidons*. (Vgl. S. 677.) Gießt man eine Lsg. von 27 g  $HgCl_2$  und 40 g NaCl in 500 ccm W. in dünnem Strahl unter Rühren in 500 ccm einer wss. 10,8%ig. Pyramidonlg., so fällt ein *Körper* von der Zus.  $C_{13}H_{11}ON_3 \cdot HgCl_2$ , F. 157–158°, l. in A., Ä., Aceton und W., aus. Die wss. Lsg. reagiert sauer,  $H_2S$  erzeugt in derselben einen anfangs weissen, später gelb und schwarz werdenden, in Schwefelnatriumlsg. l. in SS. unl. Nd. Überschüssige Natronlauge reagiert in der Kälte nicht, in der Siedehitze tritt allmählich eine geringe Trübung ein. Sodalsg. ruft ebenfalls eine sehr geringe Trübung,  $NH_3$  einen weissen,  $AgNO_3$  einen weissen, ziemlich lichtbeständigen, Bleiessig einen weissen, im Überschufs des Fällungsmittels l.,  $SnCl_2$  in salzsaurer Lsg. einen weissen, im Überschufs der  $SnCl_2$ -Lsg. l. Nd. hervor.  $NaHCO_3$ , Bleiacetat und Pikrinsäure sind ohne Wrkg. KJ liefert einen weissen, im Überschufs des Reagenzes l. Nd.; setzt man jedoch nur eine geringe Menge KJ zu, so wird der Nd. bald gelb, dann orange gelb und schliesslich schön rot. Ferrocyanalkium erzeugt eine hellgelbe, auch in der Siedehitze nicht verschwindende Färbung.

Säuert man die  $HgCl_2$ -Lsg. vor dem Vermischen mit der Pyramidonlg. mit 50 ccm HCl an, so erhält man ein Chlorhydrat der obigen Verb. von der Zus.  $C_{13}H_{11}ON_3 \cdot HgCl_2 \cdot HCl$ , F. 197–198°, wl. in A. und Ä., leichter in Aceton und W., zeigt den meisten Reagenzien gegenüber das gleiche Verhalten wie die vorhergehende Verb. Bleiessig gibt jedoch einen reichlichen weissen, im Überschufs des Fällungsmittels unl.,  $SnCl_2$  in salzsaurer Lsg. einen grauweissen, im Überschufs der  $SnCl_2$ -Lsg. unl., schwärzlichgrau werdenden Nd. Ferrocyanalkium ruft eine hellgelbe Färbung, in der Siedehitze eine grünlich opalisierende Trübung hervor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1084–87. 5/10.) DÜSTERBEHN.

Th. Zincke u. W. Würker, *Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte. Vierte Mitteilung. Über die Einwirkung aliphatischer Amine*

auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*. Die aliphatischen Amine weichen in ihrem Verhalten gegen Dinitrophenylpyridiniumchlorid von den aromatischen Aminen ab. Bei kurzer Einw. spalten sie kein Dinitranilin ab, sondern bilden dunkle, amorphe Substanzen, die mit HCl rote Salze geben. Bei längerer Einw. entstehen auch hier Dinitranilin u. quaternäre Pyridiniumsalze. Die roten Salze stehen jedenfalls in naher Beziehung zu dem früher beschriebenen roten Alkaliprod. und Phenylhydrazinderivat (LIEBIGS Ann. 333. 302; C. 1904. II. 1145):



Die Vf. betrachten die neuen Verbb. ebenfalls als Abkömmlinge des Aldehydalkohols  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  von der Formel:



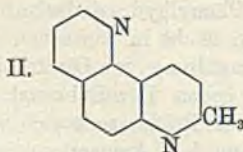
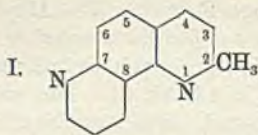
(vgl. LIEBIGS Ann. 338. 107; 339. 193; C. 1905. I. 453 u. 1406) u. erteilen demnach dem roten Alkaliprod. u. dem Phenylhydrazinderivat analoge Formeln. Die Alkylaminverbb. werden durch Anilin leicht in das schon bekannte Dianilid übergeführt. Beim Erhitzen mit HCl tritt Abspaltung von Dinitranilin ein, u. die mit primären Aminen dargestellten Verbb. geben Pyridiniumsalze,  $\text{C}_5\text{H}_5 : \text{N Alk. Cl}$ . Die mit sekundären Aminen erhaltenen Prodd. zers. sich weitgehend. Die dem Dianilid entsprechenden Verbb. scheinen bei Anwendung primärer aliphatischer Amine nicht existenzfähig zu sein. Bei den sekundären Aminen entstehen Verbb. von der Formel  $(\text{Alk.})_2\text{NCl} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{Alk.})_2$ . Dieselben sind jedoch sehr unbeständig.

*Methylaminverbindung*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NHCH}_3, \text{HCl}$ . Aus 3 Tln. Dinitrophenylpyridiniumchlorid in 10 Tln. W. bei Zusatz von 10 Tln. einer 10%igen Methylaminlsg. und sodann von überschüss. verd. HCl. Intensiv rote, metallisch glänzende Blättchen oder Täfelchen aus A. + HCl, unl. in Ä., zll. in A., Eg., W., F. 120—121° unter Zers. —  $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Aus alkoh. Lsg. hellrotes, krist. Pulver, F. ca. 150° unter Zers. Die freie Base bildet einen dicken, braunen Nd. — *Äthylaminverbindung*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$ . Analog der Methylaminverb. Rote, metallisch glänzende Nadeln aus A., unl. in Ä., zll. in h. A., Lg. u. W., F. ca. 105° unter Zers. — *Äthylendiaminverbindung*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}]_2\text{C}_2\text{H}_4$ . Rotes, krist. Salz, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. 131—133° unter Zers. — *Methylpyridiniumchlorid*,  $\text{C}_5\text{H}_5 : \text{N}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ . Aus obiger Methylaminverb. beim Erhitzen mit verd. HCl oder direkt aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid beim Erhitzen mit Methylamin (s. Einleitung).  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz. Weisse Nadeln aus h. W., F. 189—191° unter Zers. —  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3)_2\text{PtCl}_6$ . Orangegelbe Blättchen aus verd. A., F. 203—204°.

*Dimethylaminverbindung*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ . Aus 1 Tl. Pyridiniumsalz in 5 Tln. W. mit 5 Tln. 10%iger Dimethylaminlsg. Hellrote Nadelchen, ll. in W., A., Eg., unl. in Ä., F. 116—117° unter Zers. —  $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Ziegelrotes, krist. Pulver. — *Diäthylaminverbindung*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$ . Analog. Rote Nadeln aus Aceton, unl. in Ä., ll. in W. und A., F. ca. 170° unter Zers. — *Piperidinverbindung*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \text{HCl}$ . Aus 1 Tl. Pyridiniumsalz in 5 Tln. W., mit 3 Tln. 30%<sup>ig</sup>. alkoh. Piperidinlsg. u. verd. HCl. Rote Nadeln, zll. in W., A., Eg., zwl. in Aceton, unl. in Ä., F. 126—128° unter Zers. —  $(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Dunkelrotes, krist. Pulver, F. 179—180° unter Zers. — *Verbindung*  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl} = (\text{CH}_3)_2\text{NCl} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid mit überschüssigem Dimethylamin. —  $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6$ . Orangerote Täfelchen, F. 153—154° unter Zers.  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz, hellgelber Nd.  $\text{SnCl}_2$ -Doppelsalz, hellbrauner Nd. Kadmium-

doppelsalz, gelbe Nadeln. — Verbindung  $C_{15}H_{25}N_2Cl = C_6H_{10}NCl : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NC_6H_{10}$ . Analog mit überschüssigem Piperidin. —  $C_{15}H_{25}N_2Cl, HgCl_2$ . Gelber, krist. Nd., leicht zersetzlich, F. 183° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 341. 365—79. 10/8. [9/6.] Marburg. Chem. Inst.)  
POSNER.

H. Decker und Percy Remfry, *Studien in der Chinolinreihe. I. Mitteilung. Über 5-(ana-)Chinaldinderivate*. Das 5-Nitrochinaldin, 5-Aminochinaldin (DOEBNER und v. MILLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1702) und eine Reihe ihrer Derivate sind bisher irrtümlich als 7-Derivate (vergl. ALBER, J. f. pr. Chem. [2] 71. 39; C. 1905. I. 456; RICHTER, Lexikon der Kohlenstoffverb.; BEILSTEIN, Handbuch, Hptw. IV., Suppl. S. 199) beschrieben worden. Diese Auffassung stützte sich auf eine Unters. GERDEISSENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 245; C. 89. I. 382), der das dem Nitrochinaldin vom F. 82° entsprechende Aminochinaldin einer weiteren Chinolinkondensation unterwarf. Nach seiner Ansicht können hierbei aus dem 7-Aminochinaldin zwei Kondensationsprodd. entstehen, ein Methylphenanthrolin (I.) und



eine isomere Verb. mit drei nebeneinander geordneten Ringen, während das 5-Derivat nur ein Methylphenanthrolin (II.) geben kann. Da er tatsächlich zwei Isomere,

ein Methylphenanthrolin und eine, nach seiner Annahme, anthracenoide Verb. isolieren konnte, schloß er aus der B. der letzteren auf die 7-Stellung der  $NH_2$ -Gruppe des Aminochinaldins. Da aber nach MARCKWALD (LIEBIGS Ann. 274. 331; C. 93. II. 33) bei Chinolinsynthesen keine anthracenoiden Verb. entstehen, kann das zweite Isomere GERDEISSENS die angenommene Konstitution nicht haben, u. das Methylphenanthrolin ebensogut aus dem 5-Aminochinaldin entstanden sein. — In der Regel findet bei der Nitrierung von Chinolinderivaten in Abwesenheit stark positiv orientierender ( $OH, NH_2$  etc.) und stark negativ orientierender ( $NO_2, SO_3H$  etc.) Gruppen gleichzeitig Substitution in der Stellung 5 und 8 des Benzolkerns statt. Aus dem Chinolin selbst entstehen die beiden Isomeren fast zu gleichen Teilen; neutrale Gruppen ( $CH_3, Halogene$  etc.) begünstigen die vorzugsweise B. eines von ihnen. In Übereinstimmung mit dieser Theorie haben die Vff. jetzt durch Nitrierung des Chinaldins nachgewiesen, daß das Isomere, welches neben dem bereits von DOEBNER u. MILLER, sowie von GERDEISSEN als 8-Derivat erkannten Nitrochinaldin entsteht, nicht das 7-Derivat, sondern das 5-Derivat ist. — Demnach sind aufser den bisher genannten die folgenden Verb. als 5-Derivate zu formulieren: die *Phenanthrolinecarbonsäure* von GERDEISSEN (l. c.), das *Cyanchinaldin* von RIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 3483; C. 91. I. 83), die  $\beta$ -*Chinaldinsulfosäure* u. das  $\beta$ -*Oxychinaldin* von DOEBNER und MILLER (l. c.), die *m-Chinaldincarbonsäure* von DOEBNER und MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 941; vgl. RIST, l. c.), das *m-Methylchinaldin* von DOEBNER und MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2464), die *Chinaldinakrylsäure* u. der *Chinaldinaldehyd* von ECKHARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 277; C. 89. I. 432), die *Nitro- und Aminochinaldincarbonsäure* von CLAUS u. MOMBERGER (J. f. pr. Chem. [2] 56. 378; C. 98. I. 251).

Die *Nitrierung des Chinaldins* verläuft bei Vermeidung eines Überschusses von  $HNO_3$  unterhalb 4° ganz glatt. Die Trennung der beiden Isomeren kann aufser nach den bekannten Methoden durch  $CH_3J$  erfolgen, mit dem nur das 5-Derivat reagiert. — Der Stellungsnachweis der Nitrogruppe erfolgte durch Überführung des Jodmethylats in das 5-Nitro-N-methylechinolon. — Das 5-Nitrochinaldinjodmethylat,  $C_{10}H_8(NO_2)N(CH_3) \cdot J$ , wurde durch Erwärmen von Dimethylsulfat und 5-Nitrochinal-

din und Umsetzung des Sulfats mit KJ als orangefarbene, bei 201° schm. Kristalle (aus A.) erhalten. — *Pikrat*,  $C_{11}H_{11}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln, F. 151,5°. — Der mit  $NH_3$  oder NaOH aus dem Jodmethylat erhaltene, gelbe, leicht veränderliche Nd. gab mit Ferricyankalium und NaOH das *5-Nitro-N-methylchinolon*,  $C_9H_5(NO_2)(O)N \cdot CH_3$  (DECKER, J. f. pr. Chem. [2] 45. 175; C. 92. I. 711), gelbe Nadeln aus W., F. 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2773—77. 30/9. [19/7.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

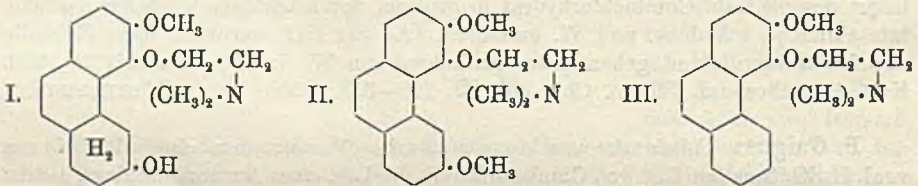
**H. Carette**, *Über das neutrale Chininchlorhydrat*. (Forts. von J. Pharm. Chim. [6] 20. 347; C. 1904. II. 1742.) Nach den Beobachtungen des Vfs. kristallisiert das neutrale Chininchlorhydrat aus 95% ig. A. mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Kristallalkohol, während nach BISCARO (Bull. Chim. Farm. [4] 40. 105) diese Kristalle gleichzeitig je 1 Mol. W. und A. enthalten. Die von Vf. zur Aufklärung dieser Differenz angestellten Verss. haben folgendes ergeben. Aus völlig abs. A. kristallisiert das neutrale Chininchlorhydrat in undurchsichtigen Kristallwarzen, welche nur 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Dieses Salz verliert seinen A. rasch an trockner Luft und tauscht ihn an feuchter Luft gegen  $2\frac{1}{2}$  Mol. W. ein. Aus etwas W. enthaltendem A. kristallisiert das neutrale Chininchlorhydrat in großen, durchsichtigen Kristallen, welche tatsächlich je 1 Mol. A. und W. enthalten. An der Luft verlieren diese Kristalle ebenfalls ihren A. und gehen unter Aufnahme von W. in das Salz mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Kristallw. über. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 299—303. 1/10.) DÜSTERBEHN.

**P. Guigues**, *Chininsalze und Ammoniumsalsze*. Versetzt man eine mit Hilfe von verd.  $H_2SO_4$  bereitete Lsg. von Chininsulfat mit der Lsg. eines Ammoniumsalszes, so tritt mehr oder weniger rasch die Ausscheidung von Kristallen ein. Sind die Chininsulfatlgg. zu sauer, so bleibt diese Kristallisation aus oder verzögert sich sehr. Wird in solchen Fällen der Säureüberschufs durch sehr verd.  $NH_3$  entfernt, so beginnt alsbald die Abscheidung von Kristallen. Das auskristallisierende Salz ist ein Gemisch von Chininsulfat mit demjenigen Chininsalz, dessen S. als Ammoniumsalsz zugesetzt worden ist, mit Ausnahme des Tartrats und Oxalats, welche in reiner Form kristallisieren. Eine Anzahl von Chininsalzen läßt sich dagegen leicht in genügend reiner Form erhalten, wenn man das Chininsulfat in derjenigen S. löst, deren Salz man darstellen will, die Lsg. wenn nötig mit stark verd.  $NH_3$  neutralisiert und die Ammoniumsalszlg. zusetzt. Benutzt wurde dieses Verf. zur Darst. des Acetats, Citrats, Chlorhydrats, Laktats, Phosphats, Tartrats und Valerianats. Zur Darst. absolut reiner Salze muß man von der freien Chininbase ausgehen, diese in einem Überschufs der S. lösen und die Lsg. durch  $NH_3$  neutralisieren. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 303—6. 1/10.) DÜSTERBEHN.

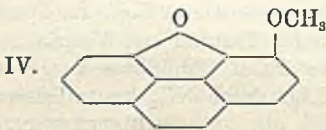
**A. Bacovescu und Amé Pictet**, *Über das Isostrychnin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 562—64. [2/10.\*]. — C. 1905. II. 1102.) SCHMIDT.

**Ludwig Knorr**, *Über synthetische Basen aus Methylmorphol und Thebaol und ihr Verhalten gegen die das Methylmorphimethin spaltenden Reagenzien*. Die folgenden Verss. sind in der Absicht ausgeführt worden, festzustellen, ob im Methylmorphimethin der Komplex  $\cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$  direkt oder durch Vermittlung eines O-Atoms am Phenanthrenkern haftet. — Da dieser Komplex bei der Zerlegung des Morphimethins mit Acetanhydrid als  $\beta$ -Oxäthylidimethylamin,  $HO \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , abgesprengt wird, hatte KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 1113) bekanntlich seinerzeit angenommen, daß der „indifferente Sauerstoff“ die Bindung vermittelt u. im Morphin ein Oxazinring vorhanden sei. Hieraus ergab sich für das Morphimethin die Formel I. Auf Grund des inzwischen gesammelten experimentellen Materials läßt sich gegen

diese Formel jedoch folgendes anführen: Das Auftreten von  $\beta$ -Dimethylaminoäthyläther,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , beim Erhitzen von Methylmorphimethin mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg., bezw. von Thebain- und Codeinonjodmethylat mit A. (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 86. 3074; C. 1903. II. 953) zeigt, daß  $\beta$ -Oxäthylamin kein primäres Spaltprod. ist. Vielmehr ist anzunehmen, daß *Vinyl*dimethylamin,  $(CH_3)_2N \cdot CH : CH_2$ , das ursprüngliche Spaltstück darstellt, welches dann durch Aufnahme von  $H_2O$  in  $\beta$ -Oxäthylamin, bezw. von Essigsäure in  $\beta$ -Acetoxyäthylamin,  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$ , und von A. in  $\beta$ -Dimethylaminoäthyläther übergeht. — Verss. zur Synthese der ungesättigten Base sind allerdings bisher fehlgeschlagen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3507; C. 1904. II. 1332). — Falls Formel I. für das Methylmorphimethin richtig war, mußten ferner die konstitutionell analogen Äther II. und III., die aus den Na-Salzen des Thebaols, bezw. Methylmorphols und  $\beta$ -Chloräthylidimethylamin,  $(CH_3)_2N \cdot C_2H_4 \cdot Cl$ , erhältlich waren, bei der Spaltung ein ähnliches Verhalten zeigen; ferner war zu erwarten, daß Methylmorphimethin als dihydriertes Phenanthrol durch Abspaltung von  $H_2O$  leicht in III. übergehen würde. Letztere Umwandlung gelang jedoch nicht. Bei Verss. zur Spaltung von II. und III. mittels HCl und Acetanhydrid wurde zwar qualitativ ein ähnliches Resultat wie mit I. erzielt, doch



trat die Rk. viel langsamer ein, und gegen  $NaOC_2H_5$ -Lsg. von  $150^\circ$  erwiesen sich die Äther völlig beständig, während I. hierbei Dimethylaminoäthyläther liefert. In gleichem Sinne wie dieser charakteristische Unterschied spricht auch die Beobachtung, daß Thebainon (vgl. die folgenden Ref.), obgleich es keinen indifferenten Sauerstoff mehr enthält, in derselben Weise wie Methylmorphimethin von Acetanhydrid unter Abspaltung von  $\beta$ -Oxäthylidimethylamin zerlegt wird. Das Methylmorphimethin kann deshalb nicht Formel I. haben, und dementsprechend ist im Morphin und Thebain auch kein Oxazinring anzunehmen. — Hiermit ist eine indirekte Bestätigung der Auffassung VONGERICHTENS über die Konstitution des *Methylmorphols* (IV.) erbracht: ebenso wie in diesem Spaltstück des ( $\beta$ -)Methylmorphimethins wird auch im *Morphin*, *Codein* und *Thebain* der „indifferente Sauerstoff“ in Form



einer Mesobrücke zwischen den C-Atomen 4 und 5 des Phenanthrenkerns vorhanden sein. Die Komplexe  $C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , bezw.  $C_2H_4 \cdot N(CH_3)$  müssen im Methylmorphimethin und den Morphiumpalkaloiden, ebenso wie nach PSCHORR im Apomorphin und Thebenin, durch eine C-Bindung, bezw. eine C- und eine N-Bindung mit dem Phenanthrenkern vereinigt sein. Die beispiellos leicht erfolgende Sprengung dieser Bindungen (beim Thebain- und Codeinonjodmethylat genügt Erhitzen mit A.) und ebenso die Verschiebungen von Substituenten, die im folgenden Ref. erwähnt sind, beweisen, daß die Haftstellen im reduzierten Teil des Phenanthrens zu suchen sind. [Die „verblüffende Beweglichkeit“ der Substituenten des hydrierten Phenanthrenkerns erinnert KNORR an das Verhalten der Chinole, während sie von FREUND (vgl. S. 1445) durch Annahme einer p-Brücke  $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)-$  erklärt wird. Ref.]

Der *Phenol- $\beta$ -dimethylaminoäthyläther*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , entsteht durch

mehrstgd. Erhitzen von 8 g  $\beta$ -Chloräthylidimethylaminchlorhydrat, 8 g *Phenol* und 2–3 g Na in 80 ccm A. auf 120°. Öl;  $Kp_{760}$ . 232° (F. i. D.); II. in A., Ä.; wl. in W. — Aurat,  $C_{10}H_{15}ON \cdot HAuCl_4$ . Gelbrote Blättchen aus W.; F. 124–125°. — Das *3-Methoxy-4- $\beta$ -dimethylaminoäthoxyphenanthren* (III.) wurde aus *Methylmorphol* und  $\beta$ -Chloräthylidimethylamin in  $NaOC_2H_5$ -Lsg. durch 6-stdg. Erhitzen in einem mit N gefüllten Rohr auf 150–160° erhalten; dickfl., in A. und Ä. II., in W. unl. Öl. — Chlorhydrat,  $C_{19}H_{21}O_3N \cdot HCl$ . Blättchen; F. 214–215°; zwl. in W. — Pikrat,  $C_{19}H_{21}O_3N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln aus A.: F. 189°. — *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{24}O_3NJ$ . Kristalle; F. 196–198°. — *3,6-Dimethoxy-4- $\beta$ -dimethylaminoäthoxyphenanthren* (II.) aus *Thebaol*; dickfl. Öl. — Pikrat,  $C_{20}H_{23}O_3N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Verfilzte Nadelchen aus A.; F. 186°; swl. — *Jodmethylat*,  $C_{21}H_{25}O_3NJ + 1\frac{1}{2}CH_3 \cdot OH$ . Blättchen; F. 199 bis 200°. — Die Spaltungen der Äther II. und III. wurden ähnlich wie beim Methylmorphimethin (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1144; 37. 3495; C. 1904. II. 1319) durchgeführt. Die Zerlegung von III. mit HCl-Gas ergab *Morphol*, *Tetramethyläthylendiamin*,  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , und *Äthanoldimethylamin*,  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ; bei Anwendung von Acetanhydrid hatten sich nach 48-stdg. Erhitzen auf 180° *Methylmorphol* (Ausbeute 75% der Theorie) und *Äthanoldimethylamin* gebildet. — Während Thebain schon beim Kochen mit Acetanhydrid in Thebaol und Äthanolmethylamin zerfällt (FREUND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1357; C. 97. II. 314), mußte der Thebaoläther des Äthoxydimethylamins (II.) mit dem gleichen Reagens 48 Stunden auf 170° erhitzt werden, bis die analoge Zerlegung in Thebaol und die Base  $HO \cdot C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2$  erreicht war. — Nach 5–6-stdg. Erhitzen mit n.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. auf 150° wurden die Äther II. und III. unverändert zurückerhalten.

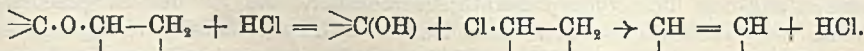
Bei einem Vergleich der physiologischen Wirkung des Äthanoldimethylaminmethylmorpholäthers (III.) und des  $\alpha$ -Methylmorphimethins stellte KIONKA fest, daß beide Präparate ohne Einfluss auf die Psyche sind. Das Chlorhydrat des Äthers III. zeigt (ähnlich wie Codeinon) lymphagoge Wrkg. und ruft lokale Entzündungen hervor, während salzsaures  $\alpha$ -Methylmorphimethin reizlos ist. Beide Substanzen sind Atemgifte; kleine Dosen  $\alpha$ -Methylmorphimethin können jedoch gleich dem Heroin einen beruhigenden Einfluss auf Atembeschwerden ausüben, da sie die einzelnen Atemzüge tiefer machen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3143–53. 30/9. [14/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)  
STELZNER.

L. Knorr und R. Pschorr, *Über den Abbau des Morphothebains zu stickstofffreien Phenanthrenderivaten*. Wie KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3074; C. 1903. II. 953) gezeigt hat, läßt sich das Codeinon, ein Oxydationsprod. des Codeins, in Thebenin und Morphothebain verwandeln. Die erschöpfende Methylierung des Thebenins und die Oxydation des hierbei entstehenden Trimethoxyvinylphenanthrens führt (ebenso wie beim Apomorphin) nach PSCHORR und MASSACIU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2780; C. 1904. II. 714) zu einer Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, wodurch bewiesen ist, daß der Komplex  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  der Morphinalkaloide mit C-Bindung am Phenanthrenkern haftet. — Als nun das Morphothebain der gleichen Reaktionsfolge unterzogen wurde, resultierten ein Trimethoxyvinylphenanthren und eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, die von den entsprechenden Prodd. aus Thebenin verschieden sind. Da die Versuchsbedingungen nahezu die gleichen waren (20- und 38%ige HCl bei 100°), so spricht die Strukturisomerie beider Reihen von Abbaustoffen für eine leichte Verschiebbarkeit der Substituenten im hydrierten Phenanthrenkern (vgl. das voranstehende Ref.).

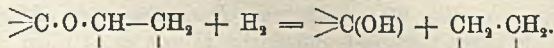
Bei der HOWARDSchen Vorschrift zur Darstellung des Morphothebains (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 527) läßt sich die Ausbeute von ca. 40 auf 80% der Theorie erhöhen, wenn man das Thebain mit der 6-fachen Menge 38%ig. HCl 3 Stunden auf 100° erhitzt, das entstandene „saure Chlorhydrat“ (vgl. das folgende Ref.) mit

konz. HCl auswäscht und durch Kochen mit A. in das „neutrale“ Salz umwandelt. Die aus Methylalkohol umkristallisierte Base schm. bei 197°. — Ebenso wie bei der Acetylierung nach FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 173; C. 99. I. 685) gelingt es auch durch Kochen mit Benzoylchlorid, drei Acylreste in das Morphothebain einzuführen. Da diese tertiäre Base nur zwei Hydroxyle enthält, muß — nach Aufspaltung des N-haltigen Seitenringes — eine Acylgruppe an den Stickstoff treten; hiermit steht im Einklang, daß die Triacylderivate keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. — *Tribenzoylmorphothebain*,  $C_{30}H_{31}O_3N + (C_6H_5)_2O$ . Kristalle mit rautenförmigem Umriss aus Chlf. + Ä.; schm. bei 120°, erstarrt dann wieder und wird nun erst bei 181° fl. — Das *Dimethylmorphothebainmethinjodmethylat*,  $C_{22}H_{23}O_3NJ$ , das sich ebenfalls unter Aufspaltung der N-Bindung zwischen Seitenring und Phenanthrenkern bildet, liefs sich durch 4–5-stdg. Erhitzen von Morphothebainchlorhydrat mit  $NaOCH_3$ -Lsg. u.  $CH_3J$  auf 100° in einem mit N gefüllten Rohr, sowie durch Behandeln von Morphothebainjodmethylat mit Dimethylsulfat + *n.* NaOH und Behandeln des Prod. mit KJ in nahezu theoretischer Menge gewinnen. Schimmernde Blättchen aus 50%ig. Essigsäure; F. 266–268° unter Schwärzung; liefert bei 10–15 Minuten langem Kochen mit wss. NaOH *Trimethylamin*, ein *Trimethoxyvinylphenanthren*,  $(CH_3O)_3(CH_2:CH)C_{14}H_9$ , und ein *Polymerisationsprodukt* des letzteren, das ein graues, sandiges, swl. und hochschm. Pulver darstellt. Das monomere Prod. (Prismen aus W. + A.; F. 60–61°) ist in W. unl., in Alkoholen, Aceton, Chlf., Ä. aber mit schwach blauvioletter Fluoreszenz l.; Kochen mit Eg. verändert es nicht, während das Isomere aus Thebenin hierbei leicht in Methebenol übergeht. — Pikrat,  $C_{19}H_{13}O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Rotviolette Nadeln; F. 125–126°. — Brom wirkt auf das Trimethoxyvinylphenanthren zum Teil auch substituierend;  $KMnO_4$  in wss. Aceton oxydiert zu einer *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure*,  $(CH_3O)_3C_{14}H_9 \cdot COOH$  (gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 201°), die von der aus Thebenin erhaltenen S. sicher und von der synthetischen 3,4,6-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure PSCHORRS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 4406; C. 1903. I. 342) sehr wahrscheinlich verschieden ist, da zwar die FF. übereinstimmen, die neue S. aber unter 30 mm Druck fast unzers. übergeht, während die 9-Carbonsäure weit leichter  $CO_2$  verliert. Erst bei längerem Kochen unter Rückfluß konnten Vf. aus ihrer S. ein alkaliunl. dickes Öl erzielen, das vermutlich 3,4,6-Trimethoxyphenanthren ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3153–59. 30/9. [14/8.] Jena u. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Pschorr, *Über das Thebainon, ein durch Reduktion von Thebain entstehendes Keton.* (Mitarbeitet von A. Pfaff und F. Herrschmann.) Durch Erhitzen von Thebain mit konz. HCl hat HOWARD ein sogen. saures Chlorhydrat gewonnen, das er durch Erwärmen mit W., verd. HCl oder Alkohol in das neutrale Chlorhydrat des Morphothebains (vergl. das voranstehende Ref.) überführen, aus letzterem aber nicht mehr zurückerhalten konnte. Hierin läfst sich eine Stütze für die Annahme finden, daß bei der Aufspaltung des indifferenten O-Atoms beim Übergang von Morphin in Apomorphin und von Thebain in Morphothebain ein chlorhaltiges Zwischenprod. auftritt, welches dann intramolekular HCl abspaltet:



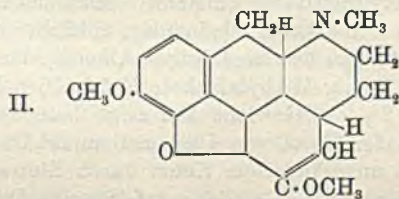
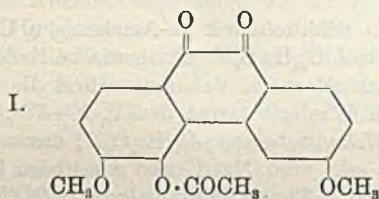
Eine bessere Aufklärung des Sachverhaltes war durch Reduktion zu erwarten, da sich hierbei analog ein halogenfreies und beständigeres Prod. bilden sollte:



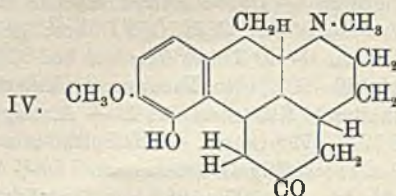
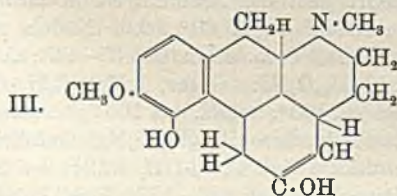
Bei der *Reduktion des Thebains* mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  wurde dann auch zu 40–50% der Theorie eine um  $\text{H}_2$  reichere Verb. als Morphothebain gewonnen, die nur noch ein



Methoxyl enthielt, u. in der durch Löslichkeit in Alkalien, B. eines Mononatriumsalzes u. eines Monoacetylderivats ein Phenolhydroxyl nachzuweisen war. Die Verätherung dieses Hydroxyls gelang mit Diazomethan und mit Methyljodid, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Anlagerung von  $\text{CH}_3\text{J}$  u. B. eines quartären Jodids, das durch Kochen mit Alkalien eine tertiäre Methylbase von gleicher Kohlenstoffzahl lieferte. Hieraus folgt, daß in der neuen Verb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ , die ebenso wie ihr Acetylderivat und die erwähnte Methinbase eine Ketogruppe enthält und deshalb *Thebainon* genannt wird, der Stickstoff tertiärer Natur u. in einem Ring enthalten ist. Da bei der Spaltung der Methinbase  $\beta$ -Oxäthylmethylamin auftritt (vgl. das zweitfolgende Ref.), so muß der Stickstoff in dem Ausgangsmaterial mit einem Methyl und einer Kette von 2 C-Atomen verbunden sein. Die Funktion der 3 O-Atome ist schon oben aufgeklärt und somit das Vorhandensein eines „indifferenten Sauerstoffs“ ausgeschlossen. Berücksichtigt man ferner, daß die Spaltung der Methinbase als N-freies Prod. 3,4-Dimethoxyphenanthren liefert, u. daß durch die PSCHORR-STÖHRERSche Synthese des Acetylthebaolchinons (I.) im Thebain 2 Methoxygruppen in Stellung 3 und 6 nachgewiesen wurden, während als Haftstelle für den indifferenten O nur Stellung 4 in Betracht kommt, so ergibt sich, daß im Thebainon das 3-Methoxyl des Thebains erhalten blieb, während das dem indifferenten O entsprechende Hydroxyl in 4 steht und das Ketonsauerstoffatom sich in 6 befinden muß. Letzterer Schluss ist, gestützt durch die im folgenden Ref. beschriebene B. des Thebainons aus dem Keton Codeinon, für welches die 6-Stellung der CO-Gruppe schon erwiesen ist. — Der ungewöhnliche Verlauf der Reduktion des Thebains findet eine einfache Erklärung, wenn man dieser Verb. die Formel II. zuspricht, die analog einer schon



früher vom Vf. aufgestellten Morphinformel ist. Bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  müßte dann das indifferente O-Atom in II. aufgespalten und gleichzeitig das Methoxyl in Stellung 6 verseift werden; schliesslich müßte das so entstehende Enolderivat (III.) sich in das Keton Thebainon (IV.) umlagern.



Erhitzt man 6 g Thebain mit der 12-fachen Menge konz.  $\text{HCl} + 18,5$  g  $\text{SnCl}_2$ , 15—20 Min. im Rohr auf  $100^\circ$ , gießt die rote, mit Kristallen durchsetzte Fl. in 900 ccm W., macht mit  $\text{NaHCO}_3$  alkal., centrifugiert, schüttelt mit Tierkohle, extrahiert mit  $\text{Chlf.}$  und reibt die beim Verdunsten desselben hinterbleibende rötliche Masse mit Methylalkohol an, so erhält man 45% der Theorie an *Thebainon* (IV.), während aus den Mutterlaugen eine noch nicht näher untersuchte Verb. als Jodmethylat gefällt werden kann. — Das neue Keton kristallisiert aus W. in Schuppen oder Täfelchen; F.  $89-90^\circ$  (korr.); prismatische Kristalle mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$  aus Methylalkohol, die bei  $115-118^\circ$  schm.; ll. in  $\text{Chlf.}$ , Bzl., Aceton, l. in 35 Teilen

Methylalkohol, 5 Tln. Essigester oder 4 Tln. A., wl. in Ä., l. in ca. 250 Tln. k., bzw. 120 Tln. h. W. Die gelbe wss. Lsg. reagiert alkal.; beim Ansäuern u. Eindampfen liefert sie eine gelbliche, glasige, in W. ll. M.; von verd. NaOH wird sie intensiv rot gefärbt, während 30%ig. NaOH das Na-Salz,  $C_{18}H_{20}O_3NNa$ , in gelbroten Tüfelchen fällt. — Pikrat,  $C_{18}H_{21}O_3N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe, meist keilförmige Prismen aus A.; F. 250—253° (korr.) — *Thebainoxim*,  $C_{18}H_{23}O_3N_2$ . Prismen aus je 20 Teilen Essigester + PAe.; F. 200—201° (korr.); kristallisiert aus 20 Tln. Methylalkohol in gelblichen Nadelchen mit 1 Mol.  $CH_3 \cdot OH$ . — *Thebainonsemicarbazon*,  $C_{19}H_{24}O_3N_4$ . Nadeln mit 1 Mol.  $CH_3 \cdot COOC_2H_5$  aus Essigester; färbt sich an der Luft und im Licht unter Verlust des Essigesters rasch gelb; schm. getrocknet bei 227° (korr.); l. in ca. 200 Tln. Essigester. — *Thebainonjodmethylat*,  $C_{19}H_{24}O_3NJ$ , durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen der Lsg. von 1 g Keton in je 8 ccm A. + Essigester mit überschüssigem  $CH_3J$  erhalten; Prismen aus 7 Tln. Methylalkohol + 14 Tln. Essigester + wenig Ä.; F. 255—256° (korr.) — Durch 1-stg. Kochen mit Acetanhydrid geht das Keton in *Acetylthebainon*,  $C_{20}H_{23}O_4N$ , über; rautenförmige, kleine Prismen aus je 20 Tln. Ä. + PAe.; F. 100—101° (korr.), liefert beim Kochen mit verd. NaOH Thebainon zurück. — Das *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{23}O_4N \cdot CH_3J$ , bildet sich bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Acetylthebainon mit  $CH_3J$  in Essigester, sowie durch Erwärmen von 1 g Thebainonjodmethylat mit 10 ccm Acetanhydrid bis zur Lsg. Prismen aus 3 Tln. A.; F. 223 bis 225° (korr.). — *Acetylthebainonsemicarbazon*,  $C_{21}H_{26}O_4N_4$ . Nadeln aus Essigester; F. 249° (korr.); färbt sich am Licht gelb, l. in ca. 210 Tln. Essigester. — *Acetylthebainonphenylhydrazon*,  $C_{28}H_{29}O_3N_3$ . Gelbe, wetzsteinförmige Prismen aus A.; F. 225—226° (korr.); l. in ca. 400 Tln. A.; wl. in Ä. — Bei der Oximierung des Acetylthebainons entstand Thebainonoxim.

Die alkal. Thebainonlsg. entfärbt sich beim Schütteln mit Na-Amalgam, u.  $CO_2$  fällt dann den zugehörigen Alkohol, das *Thebainol*,  $C_{18}H_{23}O_3N$ . Prismatische Nadeln aus wenig Methylalkohol; F. 54—55°; beim Schmelzen im Vakuum verliert die M. ca. 2% an Gewicht und zeigt dann nach dem Wiedererstarren den F. 76—78°. — Bei der Einw. von Diazomethan erhält man *Methylthebainon*,  $C_{19}H_{23}O_3N$ , das man von unverändertem Keton durch Eintragen in sehr verd. NaOH und Ausäthern befreien kann. Gelbliche, tafelförmige Prismen aus 4 Tln. w. Methylalkohol; F. 156° (korr.). — *Methylthebainonjodmethylat*,  $C_{20}H_{26}O_3NJ$ , ist durch 1-stdg. Kochen von Thebainon mit n.  $NaOCH_3$ -Lsg. u. mehr als 2 Mol.-Geww.  $CH_3J$ , sowie auch durch Kochen einer alkoh. Methylthebainonlsg. mit  $CH_3J$  erhältlich. Meist sechsseitige Blättchen aus A.; F. 256° (korr.); ll. in Methylalkohol; l. in ca. 55 Tln. A.; swl. in Essigester. — Durch kurzes Kochen mit NaOH geht das Jodmethylat in *Methylthebainonmethin*,  $C_{20}H_{25}O_3N$ , über; gelbe, unscharf gegen 60° schm. Nadeln aus 8 Tln. Ä. + 40 Tln. PAe.; die bei 90° getrocknete Verb. schm. bei 65—66°; Ausbeute 80—90% der Theorie. — *Jodmethylat*,  $C_{21}H_{28}O_3NJ$ . Gelbe, 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$  enthaltende Blättchen aus A. + Ä.; sintert bei ca. 120°; schm., bei 100° getrocknet, bei 171—172° (korr.). — *Methylthebainonmethinsemicarbazon*,  $C_{21}H_{23}O_3N_4$ . Gelbliche, meist sechsseitige Blättchen aus A. + W.; enthält 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$ , sintert bei 85° und schm. bei 107—108°; das getrocknete Prod. wird bei 126—127° (korr.) flüssig. — Das *Methylthebainonmethinoxim* ist amorph u. ll.; das Chlorhydrat,  $C_{20}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$ , kristallisiert aus ca. 20 Tln. W. in gelben Prismen vom F. 271—272° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3160—70. 30/9. [24/7.\*] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

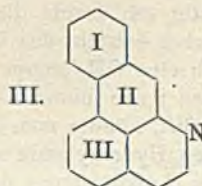
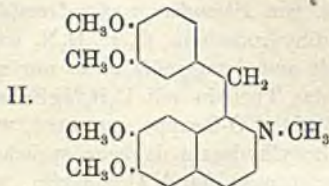
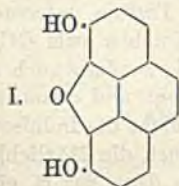
STELZNER.

Ludwig Knorr, *Thebainon aus Codeinon*. Im voranstehenden Ref. ist bereits auf die Wichtigkeit der Tatsache aufmerksam gemacht worden, daß aus das *Codeinon*,  $C_{13}H_{19}O_3N$ , bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  und HCl *Thebainon*,  $C_{18}H_{21}O_3N$ , liefert. — Die Rk., welche die 6-Stellung der CO-Gruppe im Thebainon erweist, liefert beim Codeinon noch geringere Ausbeuten als beim Thebain; trotzdem konnten

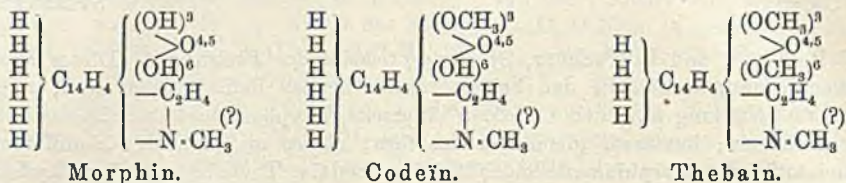
(vgl. das folgende Ref.) schon die wichtigsten Spaltungsrrk. des Thebainons durchgeführt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3171. 30/9. [14/8.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)  
 STELZNER.

**L. Knorr** und **R. Pschorr**, *Spaltungsprodukte des Thebainons*. Dieses Keton, dessen Bildungsweisen in den beiden voranstehenden Ref. erwähnt sind, nimmt eine Mittelstellung zwischen Codeinon einerseits, Morphothebain und Thebenin andererseits ein; letzterem gleicht es insofern, als es an Stelle des „indifferenten Sauerstoffs“ der Morphiumpalkaloide (Morphin, Codein, Thebain) ein Phenolhydroxyl trägt; andererseits unterscheidet es sich vom rein aromatischen Thebenin und dem dihydrierten System des Morphothebains durch die Hydrierungsstufe, da es sich ebenso wie Codeinon, Codein und Morphin vom hexahydrierten Phenanthrenkern ableitet. Dementsprechend liefert das *Methylthebainonmethin*, dessen B. aus Thebainon im zweitvorangehenden Ref. geschildert ist, ganz analog wie Methylmorphinmethin, Thebain und Codeinon beim Erhitzen mit Acetanhydrid  $\beta$ -Oxäthyl-dimethylamin und Dimethylmorphol und bei der Spaltung mit Na-Äthylat Dimethyläthylamin neben zwei Phenanthrenkörpern, deren Charakterisierung noch nicht gelang (vgl. die B. von Methyläthylamin aus Morphin nach SKRAUP und WIEGMANN, Monatshefte f. Chemie **10**. 105). Beim Erhitzen von Methylthebainonmethinmethylhydroxyd spaltet sich Trimethylamin, doch — im Unterschied zum  $\beta$ -Methylmorphinmethinmethylhydroxyd — kein Äthylen ab; das gleichzeitig auftretende N-freie Spaltstück liefs sich noch nicht kristallisiert erhalten. — Die von den Vf. zusammengestellte Tabelle über die wichtigsten Abbauprodukte der Morphiumpalkaloide und ihrer Abkömmlinge zeigt vor allem die Abhängigkeit des Spaltungsverlaufes von der Hydrierungsstufe des Materials. Das wichtigste Ergebnis des Thebainonabbaus ist die Isolierung des  $\beta$ -Oxäthyl-dimethylamins, weil sie beweist, dafs die Entstehung derartiger Alkoholbasen nicht, wie man früher glaubte, durch eine ätherartige Verknüpfung des Komplexes  $\cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$  mit dem Phenanthrenkern durch das „indifferente O-Atom“ bedingt ist, sondern auch durch Lösung einer C—C-Bindung vor sich gehen kann.

Ihre derzeitige Ansicht über die *Konstitution der Morphiumpalkaloide* bringen Vf. in folgenden Sätzen zum Ausdruck: 1. Diese Alkaloide sind Abkömmlinge des 3,6-Dioxy-4,5-phenanthrylenoxyds (I.); im Codein ist eines der beiden Hydroxyle, im Thebain sind beide methyliert; 2. an den Phenanthrenkern ist der 2-wertige Komplex  $\cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$  als Seitenring (vgl. dagegen das folgende Ref.) angegliedert, wobei es noch unbestimmt ist, ob mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom als  $\cdot N(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)$  oder dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom als  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . Die Haftstellen dieses Komplexes sind ebenfalls noch unbekannt, so dafs das N-Atom entweder einem reduzierten Chinolin-, resp. Isochinolin-, oder aber einem Pyrrolidining angehören kann. Die Konstitution des Papaverins (II.) spricht jedoch dafür, dafs in den Morphiumpalkaloiden das Skelett III. anzunehmen ist (vgl. PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4382; C. 1903. I. 337, und VONGERICHTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1162; C. 1901. I. 1329). — 3. Der Phenanthrenkern ist im Thebain tetrahydriert, im Morphin und Codein hexahydriert, und zwar sind die additionellen H-Atome auf die Benzolkerne II. und III. verteilt; der Komplex  $\cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2$  gehört zum redu-



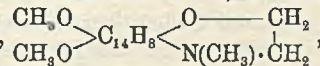
zierten Teil des Phenanthrenkerns. — Die Formeln der Morphinalkaloide lassen sich demgemäß zur Zeit wie folgt auflösen:



Wird Methylthebainonmethin mit der 8-fachen Menge Acetanhydrid 48 Stdn. auf 170—180° erhitzt, das Prod. in W. gegossen, das sich ausscheidende Phenanthrenderivat nach annäherndem Neutralisieren ausgeäthert u. die Lsg. dann nach dem Übersättigen mit NaOH destilliert, so geht  $\beta$ -Oxäthyl $\beta$ -dimethylamin, HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Aurat, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>ON·HAuCl<sub>4</sub>, Nadeln; F. 197°, über, u. zwar in Mengen, die einer 75—80%ig. Spaltung der Methinbase entsprechen. Aus dem Ä. wurde *Dimethylmorphol*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, isoliert; Blättchen aus 3 Tln. 90%ig. A.; F. 43—44°. — Die Zerlegung mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. wurde durch 6-stünd. Erhitzen auf 150—160° vorgenommen. Die N-freien Anteile blieben ölig, auch nachdem mittels NaOH eine Scheidung in einen alkalil. u. einen alkaliuml. Bestandteil vorgenommen war. Als Hauptprod. war eine basische, in Ä. wl., in Essigester ll. Substanz entstanden, deren Eigenschaften eine genauere Charakterisierung nicht zuließen. Nur zu 20% der Theorie konnte nach Übersättigen mit NaOH durch Dest. mit Wasserdampf *Dimethyläthylamin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, gewonnen werden, das auch nach ESCHWEILER durch Methylieren von Äthylamin mit Formaldehyd synthetisiert wurde. — Aurat, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N·HAuCl<sub>4</sub>. Farn- und moosartige Gebilde; F. ca. 220°; ll. in h. W. — Pt-Salz, (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Nadeln aus A.; zersetzen sich gegen 240°. — Die von SKRAUP und WIEGMANN (Monatshefte f. Chemie 10. 732) durch Erhitzen von Codeinjodmethylat mit alkoh. KOH neben etwas Trimethylamin beobachtete Base kann, entgegen der Angabe der Genannten, kein Dimethyläthylamin gewesen sein, da das Pt-Salz in W. sl., in A. wl. Oktaeder vom F. 193° bilden soll. — Wird *Methylthebainonmethinjodmethylat* in wss. Lsg. mit Ag<sub>2</sub>O entjodet und dann stark eingedampft, so geht viel *Trimethylamin* über; im Rückstand bleibt ein *Vinylphenanthrenderivat*, das noch die CO-Gruppe des Thebainons enthält, da es ein (amorphes) *Phenylhydrazon*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, und ein *Semicarbazon* liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3172—81. 30/9. [14/8.] Jena und Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

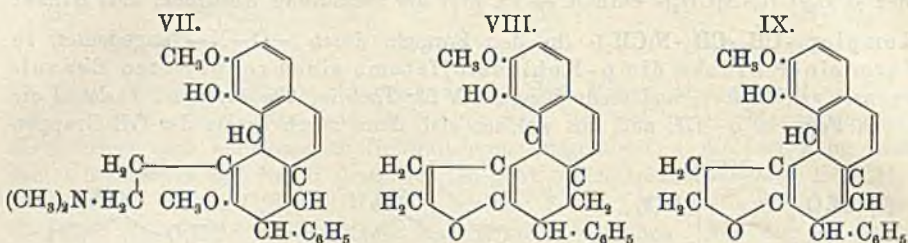
**Martin Freund**, *Untersuchungen über das Thebain*. Von den 3 O-Atomen des *Thebains*, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, sind 2 als OCH<sub>3</sub> vorhanden; bezüglich des dritten wurde vom Vf. auf Grund der Spaltung des Thebains in Thebaol und  $\beta$ -Oxäthylmethylamin bisher angenommen, dafs es einem Oxazinring angehört, den KNORR früher auch im Morphin und Codein voraussetzte. Nachdem jedoch neuere Unterss. von VON-GERICHTEN, PSCHORR u. KNORR (vgl. auch die fünf voranstehenden Ref.) Zweifel erweckt hatten, ob die sich so ergebende Thebainformel,



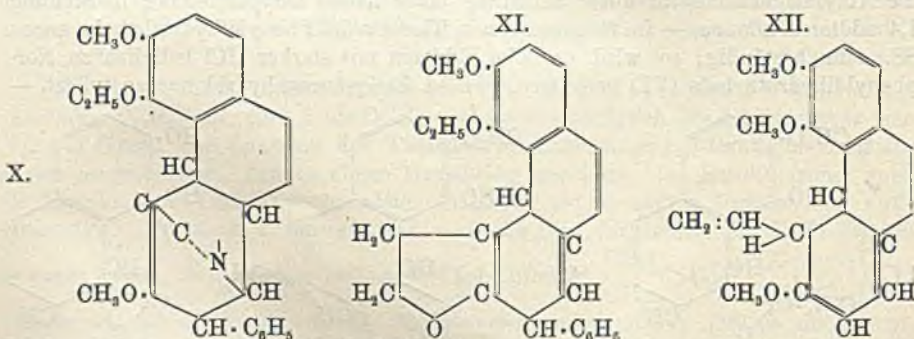
richtig sei, wurde die *Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Thebain* untersucht. Hierbei entsteht das Phenyl $\beta$ -hydrothebain, C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, welches neben zwei OCH<sub>3</sub>-auch eine OH-Gruppe enthält und demgemäß nicht nur mit SS., sondern auch mit Basen Salze bildet. — Da das Thebain mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr so leicht und quantitativ reagiert, könnte man in ihm eine CO-Gruppe vermuten, wenn nicht die Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin dagegen spräche. Auch die Möglichkeit einer Aufspaltung des Oxazinringes durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, welche dann zur B. einer



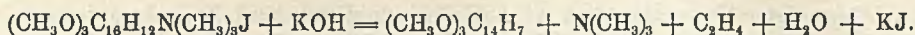
erscheint, das beim Abbau öfter beobachtete Auftreten von Benzaldehyd zu erklären: Zunächst addiert die Base am N-Atom der Brücke 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$ , dann spaltet sich das Jodmethylat zum *des*-N-Methylphenyldihydrothebain (VII.) auf. Das Jodmethylat dieser „*des*-Base“ (vgl. über das Präfix „*des*“: WILLSTÄTTER, LIEBIGS Ann. **317**. 268; C. **1901**. II. 687) liefert dann neben Trimethylamin das Phenyldihydrothebenol (VIII. oder IX.). Diese Verb. hat die Zus.  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , während ein



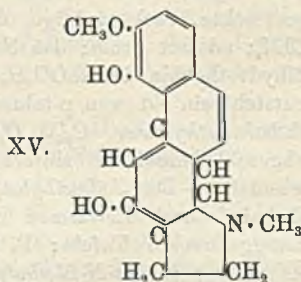
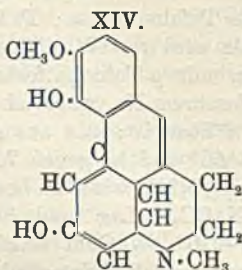
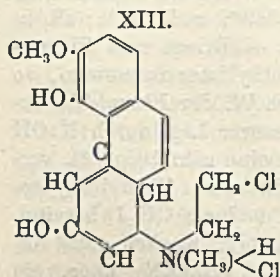
Körper  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$  zu erwarten war. Der Mindergehalt an  $\text{CH}_3$  erklärt sich durch eine Abspaltung der Methylgruppe des Methoxyls bei der Schließung des Hydrofuranringes, die auch bei der Spaltung des Jodmethylats durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. erfolgt. — Wird im Phenyldihydrothebain das Hydroxyl methyliert und der so gewonnene, nicht mehr basische Äther erschöpfend alkyliert, so entsteht eine Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , die auch durch Methylieren des Phenyldihydrothebenols erhältlich ist. Dieser  $\alpha$ -Phenyldihydrothebenolmethyläther (F. 114—115°) geht durch Erhitzen über den F., Kochen mit Amylalkohol oder Erhitzen mit Acetanhydrid in die isomere, bei 123—124° schm.  $\beta$ -Verb. über. Letztere erhält man direkt, wenn man den Abbau des Phenyldihydrothebainmethyläthers in irgend einer Phase, z. B. bei der Umlagerung des Jodmethylats in die *des*-Base oder bei der Spaltung des Jodmethylats der *des*-Base, durch Kochen mit stark konz. Alkali vornimmt. — Die Isomerie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verb. ist anscheinend durch verschiedene Lage der Doppelbindung bedingt, so daß sich z. B. der  $\alpha$ -Äther von IX., der  $\beta$ -Äther dagegen von VIII. ableiten könnte. — Geht man vom Äthyläther (X.) des Phenyldihydrothebains aus, so führt der analoge Abbau zum Phenyldihydrothebenoläthyläther (XI.); hierdurch ist bewiesen, daß sich das Sauerstoffatom in Stellung 6 an der Ringbildung bei der Entstehung der Thebenole beteiligt.



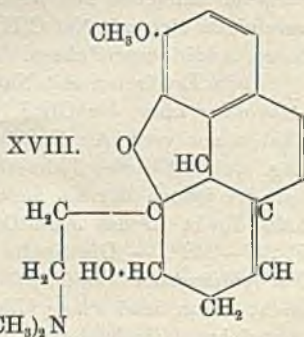
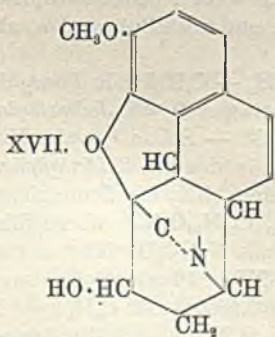
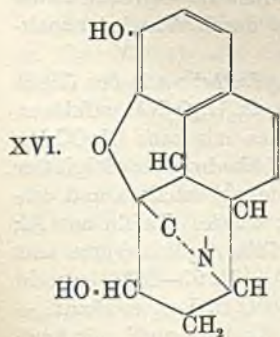
Das *Dihydrothebain*, von welchem sich das Phenylderivat (IV., bzw. V.) ableitet, haben FREUND u. HOLTHOF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 175; C. **99**. I. 685) seinerzeit durch Reduktion von Thebain mit  $\text{Na} + \text{A}$ . dargestellt; es ist eine alkal. tertiäre Base, die ein methylierbares Phenolhydroxyl enthält. Das Jodmethylat ihres Methyläthers liefert beim Abbau eine gleichfalls tertiäre Base, deren Jodmethylat bei Behandeln mit Alkali nunmehr nach folgender Gleichung zerfällt:



Sehr wahrscheinlich ist die Abspaltung von *Äthylen*, die hierbei eintritt, auf die primäre Entstehung eines Dihydrophenanthrens (XII.) zurückzuführen, denn derartige partiell hydrierte Systeme spalten erfahrungsgemäß (vgl. z. B. GUARESCHI, GRANDE, C. 98. II. 544 und KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2814; C. 1903. II. 1127) leicht Seitenketten ab, wenn ihnen hierdurch die Möglichkeit zum Übergang in rein aromatische Ringkörper gegeben wird. — Dafs in dem analogen Phenylderivat die Seitenkette erhalten bleibt, beruht möglicherweise auf einer anderen Lagerung der Doppelbindung in den *des*-Basen oder aber darauf, dafs die Phenylgruppe ein leicht bewegliches H-Atom substituiert hat. — Vorgänge ähnlicher Art werden sich auch bei der Thebainspaltung mit Acetanhydrid, die zu Acetylthebaol und  $\beta$ -Oxäthylmethylamin führt, abspielen. — Wenn sich hierbei die *p*-Brücke  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)-$  völlig ablöst, so dürfte andererseits bei der Entstehung des *Morphothebains* aus Thebain (I.) u. HCl die Brücke sich nur an ihrem Kohlenstoffende vom Phenanthrenkern trennen. Das „saure Chlorhydrat“ von HOWARD hätte dann Formel XIII. (vgl. PSCHORR, S. 1440) u. das Morphothebain demgemäß Formel XIV. oder XV. Auf Grund seiner neuen Thebainformel (I.) leitet



Vf. dieses Alkaloid jetzt nicht mehr von einem dihydrierten, sondern von einem tetrahydrierten Phenanthren ab; dementsprechend fasst er *Morphin* und *Codein* nunmehr ebenso wie KNORR u. PSCHORR (vgl. das voranstehende Ref.) als Hexahydrophenanthrenderivate auf und gibt ihnen die Formeln XVI. und XVII., aus welchen für *Methylmorphimethin* Formel XVIII. folgt. — Die im Vergleich zum Thebain grössere Beständigkeit gegen saure und alkal. Reagenzien, wie auch die Indifferenz gegen Alkylmagnesiumsalze, welche Morphin u. Codein zeigen, ist jedenfalls durch den verschiedenen Grad der Hydrierung bedingt.



Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von E. Speyer.) Werden in eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. aus 50 g Brombenzol, 8 g Mg und 400 cem Ä. 50 g Thebain unter Schütteln und Kühlen portionsweise eingetragen, so kann man

nach beendigter Umsetzung dem Ä. + Bodensatz mittels verd. Essigsäure das entstandene *Phenyldihydrothebain* (IV. oder V.) entziehen. Die über das Jodhydrat (Ausbeute 68—70 g) gereinigte Base ist sll.; aus wenig A. kristallisiert sie in Säulen, die bei 60—65° zu einem Firnis schm. Die gegen Alkali sehr beständige Verb. wird von Na + A. nicht verändert; konz. NaOH fällt aus der alkoh. Lsg. das Na-Salz in verfilzten Nadeln. — Chlorhydrat,  $C_{26}H_{27}O_3N \cdot HCl$ . Kristalle aus W.; F. 165°; die 4%ig. was. Lsg. dreht  $-1,57^\circ$ ; aus alkoh. HCl fällt das Salz in Prismen aus, die bei 145—147° aufschäumen und 1 Mol. ziemlich fest gebundenen Kristallalkohol enthalten. — Bromhydrat,  $C_{26}H_{27}O_3N \cdot HBr$ . Tafeln aus W.; F. 190 bis 195° unter Zers. — Jodhydrat,  $C_{26}H_{27}O_3N \cdot HJ$ . Kristalle aus viel W.; F. 230—232°; sechsseitige, bei 182—184° schm. Säulen mit 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$  aus A. — *Jodmethylat*,  $C_{26}H_{30}O_3NJ$ . Stäbchen aus 50%ig. A.; F. 230—231°. — Durch Kochen mit 30%ig. KOH, besser mit der 10-fachen Menge gesättigter  $NaOC_2H_5$ -Lsg. entsteht fast quantitativ *des-N-Methylphenyldihydrothebain* (VII.); kristallin. M.; sintert gegen 55°, ist aber erst gegen 90° völlig geschm.; ll. in organ. Solvenzien und verd. Essigsäure. — *Jodmethylat*,  $C_{27}H_{32}O_3NJ$ . Verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 145—155°. — Beim 1-stdg. Kochen mit konz. KOH oder  $NaOC_2H_5$ -Lsg. bildet sich unter Entw. von *Trimethylamin* als N-freies Prod. das *Phenyldihydrothebenol* (VIII. oder IX.); langgestreckte, rechtwinklige, flache Tafeln aus A.; F. 148—149°; zwl. in A.; sll. in Chlf.; addiert Brom; das Na-Salz wird von W. dissociiert. — Bringt man Phenyldihydrothebain in  $NaOC_2H_5$ -Lsg. mit p-Toluolsulfosäuremethylester zusammen, so entsteht ein Nd. von p-toluolsulfosaurem Na, während durch W. der *Phenyldihydrothebainmethyläther*,  $C_{26}H_{29}O_3N$ , fällbar ist; das aus essigsaurer Lsg. durch NaOH abgeschiedene Prod. sintert bei 60° und ist gegen 70° in eine zähflüssige M. verwandelt. — Das *Jodmethylat*,  $C_{27}H_{32}O_3NJ$ , wird am besten direkt aus Phenyldihydrothebain durch Erwärmen mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. und überschüssigem  $CH_3J$  bereitet. Langgestreckte Tafeln; F. 209—210°. — Geht durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Na-Äthylatslg. in *des-N-Methylphenyldihydrothebainmethyläther*,  $C_{27}H_{31}O_3N$ , über, ein hellgelbes, dickflüssiges Öl. — Pt-Salz,  $(C_{27}H_{31}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Amorph; F. 125 bis 135°. — Mit  $CH_3J$  liefert die Base in stürmischer Rk. das *Jodmethylat* als halb feste, aufgeblähte M., die sich durch 1-stdg. Erwärmen mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. recht glatt in  $\alpha$ -*Phenyldihydrothebenolmethyläther*,  $C_{24}H_{22}O_3$ , verwandelt. Sechseckige, oft zu Büscheln vereinigte Säulen aus A.; F. 114—115°; optisch-inaktiv; auch aus Phenyldihydrothebenol mit  $NaOC_2H_5$  +  $CH_3J$  erhältlich. — Isomerisiert sich durch Erwärmen über den F.,  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Amylalkohol oder Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat im Rohr auf 100° zur  $\beta$ -Verb. Unregelmäßige, rhomboidrische Täfelchen aus A.; F. 123—124°; ebenfalls optisch-inaktiv. — Beide Äther vereinigen sich mit  $NaOC_2H_5$  zu gut kristallisierenden, aber durch W. wieder spaltbaren Additionsprodukten.

Beim Erwärmen mit  $NaOC_2H_5$  +  $C_2H_5J$  geht *Phenyldihydrothebain* in den öligen *Äthyläther* über, der  $CH_3J$  leicht unter B. des *Jodmethylats*,  $C_{28}H_{34}O_3NJ$ , aufnimmt. Säulen aus verd. A.; F. 209—210°. — Schon  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit konz.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. wandelt dieses *Jodmethylat* in den *des-N-Methylphenyldihydrothebainäthyläther* um, der jedoch nur als dickflüssiges, bläulich fluoreszierendes Öl erhalten und deshalb direkt in das *Jodmethylat*,  $C_{29}H_{38}O_3NJ$ , übergeführt wurde. Tafeln aus A.; F. 247—248°. — Die Spaltung mit  $NaOC_2H_5$  führt unter Trimethylamin entw. zum *Phenyldihydrothebenoläthyläther* (XI.). Platte Säulen aus A.; F. 97—98°; entsteht auch, wenn man Phenyldihydrothebenol mit  $C_2H_5J$  +  $NaOC_2H_5$ -Lsg. erwärmt. — *Acetylphenyldihydrothebain*,  $C_{27}H_{29}O_4N$ , durch 5 Min. lauges Kochen von V. mit Acetanhydrid + Na-Acetat dargestellt. Körnige M., sintert bei 65—70°, ist aber erst bei 92° völlig geschm. — *Jodmethylat*,  $C_{28}H_{32}O_4NJ$ . Stäbchen aus A.; F. 202—203°; swl. in W. — Durch kurzes Kochen mit HJ der D. 1,7, besser noch durch  $\frac{1}{2}$ -stdg.



Erhitzen mit rauch. HCl auf 100°, läßt sich das Phenylidihydrothebain entmethylieren unter B. von *Norphenyldihydrothebain* (VI.). Verfilzte Nadeln als W., die bei 120—125° zusammensintern; l. sich in NaOH unter Entw. von Benzaldehydgeruch. — Chlorhydrat,  $C_{23}H_{23}O_3N \cdot HCl$ . Verfilzte Nadeln aus W.; sintert bei 190—200°, um sich bei 220° unter Aufblähen zu zers. — Jodhydrat. Verfilzte Nadeln aus wenig W.; F. 185—190°.

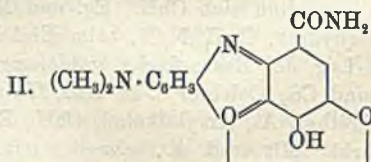
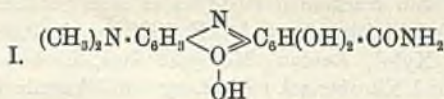
Das *Dihydrothebainjodmethylat* läßt sich mittels  $NaOC_2H_5 + CH_3J$  in den *Methyläther*,  $C_{21}H_{23}O_3NJ$ , umwandeln; Blättchen aus A., F. 192°; unl. in Alkali. — Beim Kochen mit 30% ig. KOH entsteht öliges *des-N-Methylidihydrothebain*, dessen kristallin. *Jodmethylat* beim Einkochen mit 30% ig. KOH, sowie beim Digerieren mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. in Trimethylamin u. *Methylthebaol* (3,4,6-Trimethoxyphenanthren),  $C_{14}H_7(OCH_3)_3$ , zerfällt. Die Ausbeute ist gut; das Prod. wurde in Form seines charakteristischen Pikrats,  $C_{17}H_{16}O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (rotbraune Nadeln aus wenig A.; F. 110—112°) isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3234—56. 21/10. [14/8.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins.)  
STELZNER.

R. Gnehm und L. Bauer, *Zur Kenntnis der Oxazone*. Zur Aufklärung der Konstitution einiger durch die „Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel“ hergestellter Farbstoffe der Oxazonreihe studieren die Vff. die Einw. aromatischer Sulfochloride und die Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Farbstoffe u. deren Leukoverbb. Vorausgeschickt wird die Beschreibung einiger noch nicht charakterisierter *Azoderivate des Diäthylamins*.

*Diäthylaminoazokörper*. *Benzolazodiäthylanilin*,  $C_{16}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(C_2H_5)_2$ , entsteht aus Phenyl Diazoniumnitratlsg. und mit Natriumacetatlsg. verührtem Diäthylanilin; goldgelbe Blättchen (aus Ä.) oder braunorange Nadeln (aus A.); F. 97,8°; fast unl. in W. und PAe., wl. in Ä. und  $CS_2$ , leichter l. in k. Lg., A., Methyl- und Amylalkohol, Bzl., Essigäther, Aceton, Toluol, Xylol und Anisol. In der Wärme lösen diese Mittel größere Mengen mit dunkelbrauner Farbe. Ähnlich verhalten sich Chlf., Eg. und Nitrobenzol. Mit SS. entstehen rote Lsgg. — Chlorhydrat,  $C_{16}H_{20}N_3Cl$ , beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine gekühlte Bzl.-Lsg. der Base; flache, goldorange Nadeln (aus absol. A.), F. 182°, wl. in PAe., Ä. und  $CS_2$ , leichter l. in Bzl., Toluol, Xylol, Aceton, Methylalkohol, ll. in sd. Essigäther, A., Amylalkohol, Chlf., Eg. und Nitrobenzol. Die Lsgg. sind karminrot gefärbt. Mit verd. A., schneller mit W., entsteht die Base. — Das Sulfat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$ , erhält man aus einer gekühlten Lsg. der Base in Ä. mit konz.  $H_2SO_4$ ; granatrote Blättchen (aus absol. A.) oder feine Nadeln (aus Aceton oder Amylalkohol), F. 137°; swl. in Lg., Ä., Bzl., Xylol,  $CS_2$  und Toluol, etwas besser in Anisol, Essigäther, Nitrobenzol, Aceton u. p-Chlortoluol, sl. in sd. Chlf., A., Eg., Methyl- und Amylalkohol; die Lsgg. sind blutrot gefärbt. Durch längere Einw. von k. W., schneller beim Kochen, scheidet sich die Base ab. — *p-Toluolazodiäthylanilin*,  $C_{17}H_{21}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ , aus Toluyl Diazoniumnitrat und Diäthylanilin in Natriumacetatlsg.; rotorange (aus Ä.) oder orangebraune Blättchen (aus A.) mit schwach violettem Reflex; F. 113°. Löslichkeit wie die des Benzolazodiäthylans; auch die Darst. der Salze erfolgt analog. — Chlorhydrat,  $C_{17}H_{25}N_3Cl$ , rotorange, dünne Tafeln (aus absol. A.); F. 179°. — Sulfat,  $C_{17}H_{23}O_4N_3S$ , prismatische, zinnoberrote Nadeln (aus absol. A.), F. 179°; Löslichkeitsverhältnisse wie beim Benzolderivat. — *Naphtalin- $\alpha$ -azodiäthylanilin*,  $C_{20}H_{21}N_3 = C_{10}H_7(\alpha) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Zur Darst. diazotiert man durch rasche Abkühlung einer salzsauren Lsg. fein verteiltes  $\alpha$ -Naphtylaminchlorhydrat bei  $-5^\circ$  und gibt die Lsg. des Diazoniumchlorids bei  $-5^\circ$  zu Diäthylanilin in konz. Natriumacetatlsg. Die Base bildet grüne, glänzende Blättchen, F. 108°; fast unl. in W., PAe., Ä. und  $CS_2$ , zll. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, Anisol, Aceton, Methylalkohol, Chlf., Nitrobenzol, Di-

chlorhydrin und Eg. Die Salze der Base, sowie die des entsprechenden  $\beta$ -Naphtylaminderivats (s. u.), werden, wie bei Benzolazodiäthylanilin angegeben, dargestellt. — Das Chlorhydrat konnte nur als braunes, schmieriges Harz erhalten werden. — Sulfat,  $C_{20}H_{28}O_4N_2S$ , bräunliche Blättchen (aus absol. A.), F. 189,5°; fast unl. in W., Ä., Lg. und Bzl. und wl. in Chlf., Xylol, Aceton, ll. in sd. A., Nitrobenzol, Dichlorhydrin und Eg. — Aus  $\beta$ -Naphtylamin und Diäthylamin erhält man nach der bei Naphtalin- $\alpha$ -azodiäthylanilin angegebenen Methode *Naphtalin- $\beta$ -azodiäthylanilin*,  $C_{30}H_{31}N_2 = C_{10}H_7(\beta) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ ; dunkelbraune, bezw. braunrote Nadeln oder Blättchen (aus Lg. oder Nitrobenzol), F. 137,6°. — Chlorhydrat, goldbraune Blättchen (aus absol. A.), F. 174°; wl. in PAe., Ä., Lg., CS<sub>2</sub>, leichter l. in A., Chlf., Eg. und Nitrobenzol. — Sulfat, goldbraune Blättchen, F. 171°; verhält sich wie das  $\alpha$ -Derivat.

Vergleichende Versuche über die Bildung der Oxazone. Die Vff. kondensieren *Gallamid* mit *p-Nitrosodimethyl-(diäthyl-)anilinchlorhydrat* in verschiedenen Lösungsmitteln (Eg., A. und Methylalkohol) und Verhältnissen u. geben die Resultate der Verss. in Tabellen wieder. Vermehrung des Nitrosokörpers hebt die Farbstoffausbeute, bezogen auf Gallamid. — *p-Dimethylaminodioxy-carbonsäureamid-phenoxazoniumchlorid* (*Gallaminblau*),  $C_{16}H_{14}N_5O_4Cl$  (DRP. 48 996), entsteht aus Gallamid und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in A., weniger gut in Eg. oder Methylalkohol; mkr., dunkelgrüne, glänzende, im durchfallenden Licht blau erscheinende Tafeln, zers. sich über 320°; fast unl. in CS<sub>2</sub> u. Ä., wl. in Bzl., Xylol, Aceton, Chlf., etwas besser in sd. W., A., Methyl- und Amylalkohol, gut l. in sd. Nitrobenzol und Eg. Die Lsgg. sind violettblau bis blau gefärbt und scheiden mit Alkali bläuviolette Flocken der Base ab. In konz. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich der Farbstoff mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit W. wahrscheinlich infolge hydrolytischer Spaltung in Blau übergeht. — Beim Eingießen einer verd. schwefelsauren Lsg. in NH<sub>3</sub> entsteht die *Farbbase*,  $C_{15}H_{15}O_5N_3$  (I.), bezw. deren Anhydrid,  $C_{15}H_{13}O_4N$  (II.). Die analytischen Daten deuten auf Formel I., die Ergebnisse der



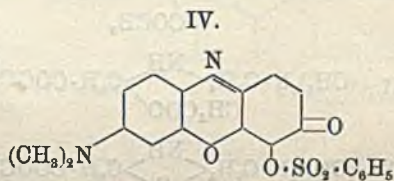
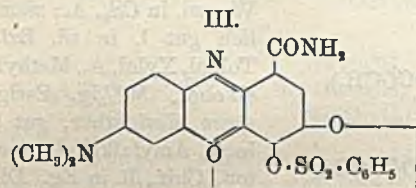
Esterifizierungsverss. (s. u.) machen aber Formel II. wahrscheinlicher. Das Prod. bildet ein blaues, messingglänzendes Pulver, F. 251°; unl. in W., Ä., CS<sub>2</sub> und Lg., etwas besser l. in Chlf., Xylol, Bzl., ziemlich gut l. in sd. Methylalkohol, A., Aceton, gut l. in sd. Eg. — Aus Gallamid und Nitrosodiäthylanilin in Eg. oder A., am besten in Methylalkohol entsteht *p-Diäthylaminodioxy-carbonsäureamid-phenoxazoniumchlorid* (*Cölestinblau B*),  $C_{17}H_{18}O_4N_3Cl$ ; moosgrüne, glänzende Blättchen von ähnlichen Eigenschaften wie Gallaminblau, aber besserer Löslichkeit. Auch die *Farbstoffbase* ( $C_{17}H_{16}O_5N_3$ , bezw. das Anhydrid,  $C_{17}H_{14}O_4N_3$ ) ist der Gallaminblaubase ähnlich.

Bei Kondensation von Azoverbb. mit Gallamid entstehen harzige Produkte (*Coreine RR etc.*), deren Identität mit den analogen Farbstoffen der Gallaminblau-reihe wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen werden konnte. — Den *Farbstoff aus Gallamid und Benzolazodiäthylanilin* stellt man durch Erhitzen der beiden Komponenten in Eg. auf 110–120°, verdünnt mit W. unter Zusatz von NH<sub>3</sub> oder Sodalsg., dar; nach den Angaben des DRP. 76 937 erhält man kein aschenfreies Prod. in besserer Ausbeute. In A. oder Methylalkohol erfolgt keine Kondensation. Der Farbstoff bildet eine dunkelbläuviolette, spröde, gegen 100° oder unter sd. W.

zu einem dicken Sirup schm. M., unl. in W. und Ä., wl. in sd. A., Bzl., Xylol, besser l. in sd. Chlf., Aceton, Amylalkohol, Eg. Bei langem Stehen einer konz. Bzl.-Lsg. scheiden sich geringe Mengen scheinbar mkr., teilweise messingglänzender Blättchen aus.

**Leukokörper.** (Vergl. DRP. 108 550.) Die Farbstoffbase aus Gallamid und *p*-Toluolazodiäthylanilin gibt mit Sn u. HCl ein braunes, sich bläulichgrün färbendes, zinn- und chlorhaltiges Pulver; olivengrüne (aus Aceton) oder hellblaue Blättchen (aus Methylalkohol). — Aus *Cölestinblau* entstehen mit Sn und konz. HCl orangegelbe Krusten, wahrscheinlich das  $\text{SnCl}_2$ -Doppelsalz des *Leukokörpers*. Gallaminblau verhält sich ähnlich. An der Luft oxydieren sich diese Doppelsalze sehr rasch, ebenso die entsprechenden Leukobasen. — Etwas beständiger ist die aus *Prune* (*p*-Dimethylaminophenoxazonoxycarbonsäuremethylester) erhaltliche *Leukoprunebase*. — Das Chlorhydrat erhält man aus Diacetylleukoprune (s. u.) mit konz. HCl. Zinkchloriddoppelsalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$ , entsteht aus Prune, HCl u. Zinkstaub; grünlichgelbe Nadeln (aus sd. Eg.), schm. unter Zers. bei 268°; unl. in Ä., Bzl. etc., wl. in A., Essigäther, etwas besser in sd. Eg.; l. in W. Es grünt allmählich nach und wird nach einigen Monaten dunkel; die wss. Lsg. färbt sich braun, dann violettrot, violett, schliesslich violettblau. Konz. HCl gibt eine schwach braune, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine violette, beim Verdünnen mit W. fuchsinrot werdende Lsg.

**Darst. von Sulfosäureestern der Oxazone.** Geschieht aus den Farbbasen, bezw. den mit Sodalsg. angerührten Chlorhydraten mittels Sulfochloriden. Es gelang in keinem Fall, mehr als 1 Mol. des Sulfochlorids mit 1 Mol. Farbstoff in Rk. zu bringen. — *p*-Dimethylaminophenoxazonoxycarbonsäureamidbenzolsulfosäureester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$  (III. oder IV.); mkr., moosgrüne, glänzende Blättchen (aus h. Nitro-

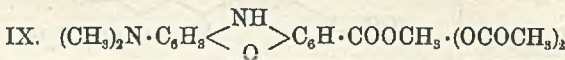
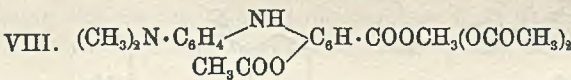
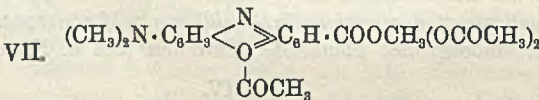
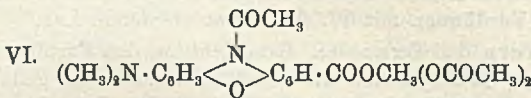
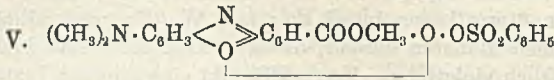


benzol — A.-Ä.); sintert gegen 230° und zers. sich bei höherer Temperatur; unl. in W., verd. Alkali,  $\text{CS}_2$ , Lg., PAe. und Ä.; wl. in sd. Bzl., Toluol, Chlf., Anisol, Essigäther; etwas mehr l. in sd. Aceton, Xylol, A., Methyl- u. Amylalkohol. Die Lsgg. erscheinen im durchgehenden Licht violettblau, im reflektierten karminrot. Konz. SS. lösen die Verb. mit karminroter, bezw. rotvioletter Farbe. Beim Abkühlen einer Lsg. in h. Anilin entstehen glänzende Nadeln, die sich bei 230—240° zers. — *p*-Diäthylaminophenoxazonoxycarbonsäureamidmonobenzolsulfosäureester,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ , moosgrüne, glänzende Blättchen (aus Aceton oder Methylalkohol), verhält sich analog dem vorigen. — *Monobenzolsulfosäureester des p*-Dimethylaminophenoxazonoxycarbonsäuremethylesters,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$  (V.); grünliches Pulver, fast unl. in W., Alkali, Ä., PAe. und Lg.; wl. in  $\text{CS}_2$ , Bzl., Toluol, Xylol, Anisol u. Essigäther, besser l. in Aceton, A., Methylalkohol, Chlf., Epichlorhydrin, Eg., Nitrobenzol und Dichlorhydrin. Mit sd. konz. NaOH entsteht eine braune, mit HCl eine rote, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine blauviolette Lsg. — *o*-Toluolsulfosäureester des *p*-Dimethylaminophenoxazonoxycarbonsäuremethylesters,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ , dunkelgrüne, glänzende Blättchen (aus h. Nitrobenzol). — Der entsprechende *p*-Toluolsulfosäureester,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ , bildet moosgrüne, flache, mkr. Nadeln (aus Nitrobenzol). — Die Basen der Coreine geben mit *o*-Toluolsulfochlorid keine reinen Prodd.

**Acetylierung der Farbstoffe und deren Sulfosäureester.** (Vergl. NIETZKI und OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1736; C. 88. 971; MÖHLAU und

KLIMMER, Z. f. Farben- u. Textilchemie 1. 65; C. 1902. I. 939; HENRICH und SCHIERENBERG, J. f. pr. Chem. [N. F.] 70. 365; C. 1904. II. 1565.) In das Molekül der Sulfosäureester der Farbstoffe vermögen noch 2 Acetylgruppen einzutreten, während Prune selbst 3 Acetylgruppen aufnimmt. Die für das als Dimethylderivat aufgefasste Prod. von NIETZKI und OTTO gegebenen Daten stimmen auch mit der Annahme eines Triacetylderivats überein. Vermutlich ist der Reaktionsverlauf mit einer Autoreduktion des zu acetylierenden Farbstoffs verbunden.

Acetylierung ohne Reduktionsmittel. Ein *Diacetylderivat aus p-Dimethylamino-p-toluolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester*,  $C_{27}H_{30}O_8N_2S$ , entsteht durch 3-stündiges Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid; honiggelbe Nadeln (aus Toluol), F. 245°; fast unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, NaOH und  $NH_3$ , wl. in Ä., ziemlich gut l. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, besser l. in A., ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol. In konz.  $H_2SO_4$  löst es sich mit blaugrüner Farbe. — *Triacetylderivat des Prune*,  $C_{22}H_{22}O_8N_2$  (VI. oder VII.), oder  $C_{22}H_{14}O_8N_2$  (VIII.); zur Darst. erhitzt man 70 g

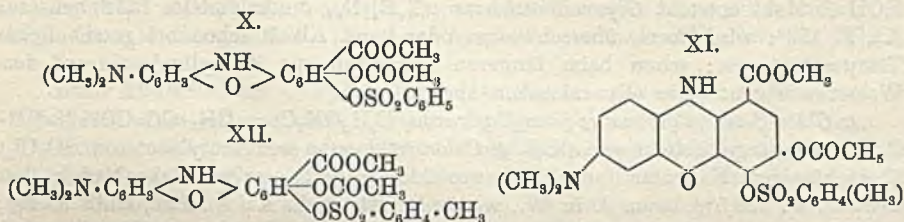


Darst. erhitzt man 70 g Prune, 30 g Natriumacetat, 100 g Essigsäureanhydrid und 100 g Eg. 2 1/2 Stunden auf dem Wasserbad, dann 5 Min. auf 150°. Citronengelbe Nadeln (aus Essigäther), sintern bei 219°, F. 225°; fast unl. in Lg., PAe., W.; wl. in  $CS_2$ , Ä.; ziemlich gut l. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, A., Methylalkohol, 50%ig. Essigsäure, Essigäther, gut l. in sd. Amylalkohol, Aceton, Chlf., ll. in Eg. Die Lsgg. sind bräunlichgelb.

K. alkoh. NaOH löst mit fahlgrüner, beim Kochen in Braun übergehender Farbe; konz.  $H_2SO_4$  gibt je nach Menge smaragdgrüne, blaugrüne, violettblaue oder blaue, mit W. fuchsinrot werdende Lsgg., die mit  $NH_3$  apfelgrüne Flocken abscheiden. — *Diacetylderivat aus p-Dimethylamino-o-toluolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester*,  $C_{27}H_{25}O_8N_2S$ , entsteht durch Kochen des Prune-o-toluolsulfosäureesters mit Essigsäureanhydrid; gelblichgrüne Nadelchen (aus Essigäther), F. 201—202°; l. in 50%ig. Essigsäure. — *Acetylderivat aus p-Dimethylaminobenzolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester* entsteht aus dem Benzolsulfosäureester des Prune, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; hellgelbe Nadeln (aus Essigäther), sintern bei 116°, F. 121° (unkorr.).

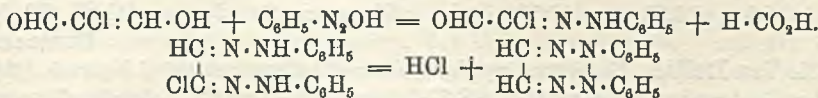
Acetylierung bei gleichzeitiger Reduktion. Bei gleichzeitiger Reduktion und Acetylierung, sowie bei der Acetylierung des Leukokörpers entstehen die gleichen Prodd., die aber von den oben beschriebenen verschiedenen sind. Die Acetylierung des Leukokörpers in einem Reduktionsmedium führt wieder zu einem neuen Derivat. — *Diacetylleukoprune*,  $C_{20}H_{20}O_7N_2$  (IX.), entsteht aus Prune, Essigsäureanhydrid und  $SnCl_2$  oder aus Leukoprune, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130° in einer  $CO_2$ -Atmosphäre; goldgelbe Nadeln (aus A.), fast unl. in W. und Ä., ziemlich gut löslich in siedendem A., Bzl., Toluol, Xylol, ll. in siedendem Eg. Beim Kochen mit NaOH entstehen braune, bald violett werdende, in W. mit blauer Farbe lösliche Flocken. Mit sd. Essigsäureanhydrid

und Natriumacetat verändert es sich nicht. — Beim Erhitzen von Leukoprune mit Essigsäureanhydrid, Zinnchlorür u. Natriumacetat entsteht eine anscheinend zwischen dem Di- und Triacetylderivat des Leukoprune stehende *Verb.*; hellgelbe Nadeln (aus Amylalkohol), F. 184,5°; fast unl. in Ä., W.; gut l. in sd. A., Amylalkohol, Eg., Toluol. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt eine smaragdgrüne bis rotviolette, mit W. fuchsinrot, dann blau werdende Färbung; mit sd. NaOH entsteht eine braunorange, an der Oberfläche violett werdende Lsg., mit konz. HCl und Eisenchlorid eine blutrote bis rotviolette, mit W. blau werdende Lsg. — *p*-Dimethylaminomonoacetylbenzolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (X.), entsteht aus dem Benzolsulfosäureester des Prune mit Essigsäureanhydrid, SnCl<sub>2</sub> und Natriumacetat; honiggelbe Nadeln (aus Toluol), F. 146°; fast unl. in W., Bzl., Ä., gut l. in sd. Toluol, Anisol, Amylalkohol, A., Essigäther, Eg., Nitrobenzol. K. NaOH wirkt nicht ein; mit konz. HCl entsteht eine gelbliche, mit W. farblos werdende Lsg.; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit blauer, verd. mit roter Farbe. — Aus dem *o*-Toluolsulfosäureester des Prune erhält man mit Essigsäureanhydrid, SnCl<sub>2</sub> und Natriumacetat *p*-Dimethylaminomonoacetyl-*o*-toluolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NS (XI.); orange, im durchfallenden Licht violettblau erscheinende Nadeln, F. 211°. Die Eigenschaften sind denen des Diacetylleukoprune ähnlich. — Analog entsteht aus dem *p*-Toluolsulfosäureester des Prune *p*-Dimethylaminomonoacetyl-*p*-toluolsulfodioxyphenoxazincarbonsäuremethylester, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (XII.), honiggelbe Nadeln (aus A.), F. 196°; l. in Toluol.



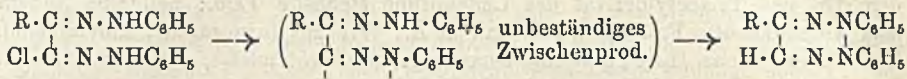
Abbauprodukte der Acetylderivate. Bei der Verseifung des Dimethylleukoprune und des Triacetylderivats des Prune erfolgt kein tieferer Eingriff in die Struktur, da durch Acetylierung der Verseifungsprod. wieder die ursprünglichen Acetylderivate entstehen. Das aus dem Diacetylderivat entstehende Leukoprunechlorhydrat gibt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leicht den Farbstoff, während das Verseifungsprod. des Triacetylderivats nicht in Prune überführbar ist. Das Triacetylderivat (vgl. Formel VIII.) ist also wesentlich anders konstituiert als das Diacetylprod. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 249—77. 5/9. [Mai.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

W. Dieckmann u. Ludwig Platz, *Über eine neue Bildungsweise von Osotetrazonen.* Aus Chlormalonaldehyd und Diazobenzol entsteht  $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon, das durch Phenylhydrazin glatt in Chlorglyoxalosazon übergeführt wird. Dieses, zu dem das Chlorglyoxalosazon von CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 549; C. 97. II. 297; vgl. auch BRUNNER und EIERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1415; C. 98. II. 200) möglicherweise ein Stereoisomeres ist, spaltet mit Alkali 1 Mol. HCl ab und geht in Glyoxalosotetrazon über.



Auch das aus  $\alpha$ -Chloracetylaceton auf gleichem Wege hergestellte nächste Homologe des Osazons, das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxalosazon, zeigt völlig gleiches

Verhalten, so daß es sich um eine allgemeine Rk. zu handeln scheint, die vielleicht in folgender Weise zu deuten ist:



Mit der Annahme eines solchen nicht isolierbaren Zwischenprod. steht auch die B. von Phenylisocyanid bei Einw. von Alkali auf  $\alpha$ -Chlorglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon und sein Homologes in Einklang.

Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$ ; aus einer mit überschüssigem Na-Acetat versetzten, mit Eis gekühlten, wss. Lsg. von Chlor-malonaldehyd (1 Mol.) u. wss. Diazobenzolchlorid (1 Mol.); aus Mukooxychlorsäure und Diazobenzol in essigsaurer Lsg.; gelbe Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 141°; fast unl. in W.; zwl. in k., l. in h. A., Ä., Eg., Bzl. und Chlf.; ll. in k. Aceton und h. Lg.; l. in viel konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe, die auf Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  weinrot u. schmutzigrün, mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  blauviolett wird. Alkali greift heftig an unter Dunkel-färbung und Isonitrilgeruch. — Chlorglyoxalosazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$ , aus Phenylhydrazin (1 Mol.) und  $\alpha$ -Chlorglyoxalphenylhydrazon (1 Mol.) in alkoh. Lsg. (mit oder ohne Essigsäure); hellgelbe Kristallblättchen (aus A.), F. 142,5°; Löslichkeit wie das Phenylhydrazon, doch geringer; l. in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  über Grün in Blau übergeht; mit A. (10fache Menge) u. verd. alkoh. KOH (1 Mol.) entsteht Glyoxalosotetrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ , dunkelviolette Blättchen (aus A.), F. 152°; wird durch überschüssiges oder konz. Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zers.; schon beim längeren Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade geht es in Glyoxalosazon über.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazon,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; aus gut gekühltem wss.-alkoh.  $\alpha$ -Chloracetylaceton (aus Acetylaceton u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), überschüssigem K-Acetat und Diazobenzolchlorid; gelbe, prismatische Nadeln (aus Aceton), F. 136,5°; kaum l. in W., wl. in k., zll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf. u. Eg.; zll. in k. Aceton; Alkali greift lebhaft an unter Isonitrilgeruch. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxalosazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ , aus kalt gesättigter Lsg. des  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylglyoxal- $\alpha$ -phenylhydrazons u. Phenylhydrazin; citronengelbe Blättchen (aus Eg.), F. 182,5° unter Zers.; unl. in W., swl. in A. und Ä., ll. in Bzl. und Chlf., zll. in h. Eg. u. Aceton; die gelbe Farbe der Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  blauviolett. — Methylglyoxalosotetrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , aus dem Osazon durch alkoh. KOH; glän-zende, violette bis rotbraune Nadeln; durch Phenylhydrazin entsteht daraus Methylglyoxalosazon, F. 147—148°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2986—90. 30/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BLOCH.

## Physiologische Chemie.

David Hooper, *Kino von Croton tiglium*. Ein Gummi, der als natürliche Aus-schwitzung der sog. „Kattakottai“, *Croton tiglium* L. in South Salem, Präsidentschaft Madras, in geringer Menge gesammelt wurde, ist kino-artig, löst sich in W. und A. mit saurer Rk. und hat folgende Zus.: 17,2% W., 65,0% Tannin, 6,8% l. Nicht-tannin, 0,5% unl. Fasern, 10,5% Asche. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 479. 7/10)

LEIMBACH.

L. Van Itallie, *Thalictrum aquilegifolium*, eine Cyanwasserstoff liefernde Pflanze. Vf. hat die Angaben von GUIGNARD (S. 774) über das V. von HCN-liefernden Glucosiden in den Blättern von *Sambucus nigra* u. anderen Fliedern bestätigt gefunden, wenn er auch in folger späterer Jahreszeit beim Pflücken einen etwas niedrigeren HCN-

Gehalt festgestellt hat: aus 100 g frischer Blätter von *Samb. nigra* 8,3 mg HCN, von *Samb. nigra* var. *laciniata* 7,7 mg HCN, von *Samb. Ebulus* kein HCN.

Frische Blätter (am 11. Sept.) von *Thalictrum aquilegifolium*, sowohl von der Art mit weißen Blüten als der mit purpurnen Blüten, waren sehr HCN-reich und lieferten nach 12stündigem Digerieren in. W bei 30—36° 0,05—0,06% HCN, die Wurzel lieferte kein HCN, 142 g frische Stengel nur 4,4 mg. Aus *Thalictrum flavum*, *Thal. minus*, *Thal. adianthifolium* und *Thal. glaucum* konnte kein HCN-haltiges Destillat erhalten werden. Die Blausäure kommt in *Thalictrum aquilegifolium* nicht frei vor, sondern ist zu einem *Glucosid* verbunden, das in A. unl. ist, unter der Einw. eines Enzyms neben HCN auch Aceton liefert und dem Phaseolunatin ähnlich, wenn nicht identisch damit ist. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 825—27. 14/10. [Sept.] Utrecht.)

LEIMBACH.

P. Emile Weil, *Studien über das Blut eines Hämophilen*. Es handelt sich um einen sporadischen Fall von Hämophilie ohne erbliche Anlage. Morphologisch zeigte das Blut keine Abweichungen. Zahl der roten Blutkörperchen 2280000, Hämoglobin 0,60 (GOWERS). Das Verhältnis der weißen Blutkörperchen zu den roten war normal. Sehr abweichend verhält sich das Blut bei der Koagulation im Reagensglas. Die Blutkörperchen sanken rasch zu Boden, und das über ihnen stehende Plasma gerann allmählich. Vf. spricht von einer „coagulation plasmatique“. Offenbar fehlen dem Blut des Hämophilen Substanzen, welche bei der Gerinnung notwendig sind. Sobald man normales Serum dem Blut eines Hämophilen zusetzt, erfolgt normale Koagulation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 603—5. [9/10.\*].)

ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden u. Peter Rona, *Die Zusammensetzung des „Eiweißes“ von Aspergillus niger bei verschiedener Stickstoffquelle*. Vf. beabsichtigten, die Frage zu entscheiden, ob *Aspergillus niger* bei verschiedenartiger Stickstoffquelle (Glykokoll, Glutaminsäure, Nitrat) ein „Körpereweiß“ verschieden bildet. Technische Schwierigkeiten verhinderten eine exakte Beantwortung der Frage, indem eine direkte Best. von Aminosäuren durch die Anwesenheit großer Mengen anorganischer u. sonstiger organischer Substanzen verhindert wurde. Immerhin konnte mit Hilfe der Estermethode gezeigt werden, daß auf allen drei N-Quellen offenbar ein „gleichartiger“ Pilz sich entwickelt hatte. Tyrosin und Phenylalanin konnten in keinem Falle nachgewiesen werden, wohl aber Glykokoll, Alanin, Leucin, Glutaminsäure und Asparaginsäure, u. zwar waren die Mengenverhältnisse dieser Aminosäuren bei allen diesen Pilzarten ganz ähnliche. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 179—86. 12/10. [19/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

Emil Abderhalden, *Blutuntersuchungen im Luftballon*. Vf. untersuchte bei Gelegenheit von Fesselfahrten u. freien Fahrten (5—650 m, 800 m, 1550 m, 2300 m Höhe) gewonnene Blutpräparate auf morphologische Veränderungen der roten Blutkörperchen. In keinem Falle konnten solche konstatiert werden. (PFLÜGERS Arch. 110. 95—98. 18/10.)

ABDERHALDEN.

P. Morawitz, *Beobachtungen über den Wiederersatz der Bluteiweißkörper*. Zur Klärung der Frage nach der Herkunft der Bluteiweißkörper hat Vf. die folg. Verss. angestellt. Einem großen Hunde wurden durch Aderlafs 800—1000 ccm Blut entnommen. Letzteres wurde zentrifugiert, der Blutkörperchenbrei 2 mal mit NaCl-Lsg. gewaschen und in LOCKEScher Lsg. suspendiert nach Erwärmung auf 38° einem kleinen Hunde in die Jugularvene infundiert, während gleichzeitig aus der durch Aderlafs geöffneten Carotis die gleiche Blutmenge ausfloß. Erhöht man die Viskosität der LOCKESchen Lösung durch Zusatz von 3% Gummi arabicum, so kann

man den Eiweißgehalt des Blutplasmas durch das geschilderte Vorgehen von 6% auf unter 2% herabdrücken, ohne daß die Tiere eingehen. Selbst im Hunger vermag der Organismus den gesunkenen Eiweißgehalt im Plasma wiederherzustellen, und zwar ist; in den ersten Stunden nach der Entziehung die Regeneration am lebhaftesten. Vermutlich erfolgt der Ersatz mit Hilfe außerhalb des Blutes retenierten und aufgespeicherten *Albumins*. Die Wiedezunahme der *Globuline* geschieht langsamer, beim hungernden Tiere jedoch schneller als die der Albumine. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 153—64. Oktober. Straßburg. Medizin. Klinik.)

NEUBERG.

O. Schumm, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse*. Bei der Selbstverdauung der leukämischen Milz sah Vf. folgende Prodd. auftreten: Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Histidin, Lysin, r-Alanin, l-Leucin, l-Tyrosin, Thymin und l-Milchsäure. Daneben scheinen noch andere Aminosäuren aufzutreten. Auch das leukämische Knochenmark ist der Autolyse fähig; dabei traten Tryptophan und Leucin auf. Die Autolyse der leukämischen Milz bewirkt eine viel weitergehende Aufspaltung des Eiweißes, als sie bei der Selbstverdauung der normalen Milz stattfindet. Das Verhältnis des  $\text{NH}_3$ -Stickstoffs zum Gesamtstickstoff beträgt im Autolysat der leukämischen Milz 8,2:100 bis 9,32:100. Bei lienalmyelogener Leukämie gelingt der Nachweis eines trypsinähnlich wirkenden Fermentes leicht, während das von ERBEN aufgefundene, bei saurer Rk. tätige Enzym nicht regelmäßig auftritt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 175—203. Oktober. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. des Allgem. Krankenhauses.)

NEUBERG.

Emil Abderhalden und Béla Reinbold, *Der Abbau des Edestins aus Baumwollsamensamen durch Pankreassaft*. Vf. hatten schon in einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 284; C. 1905. I. 1663) darauf hingewiesen, daß bei der Einw. des Pankreassaftes auf Eiweiß dessen einzelne Bausteine verschieden rasch und vollständig abgespalten werden. So erscheint z. B. Tyrosin sehr rasch u. vollständig in der Verdauungsfl., während andere Aminosäuren, wie Leucin, Alanin etc., nach und nach abgespalten werden, u. wieder andere Aminosäuren überhaupt nicht abgeschieden werden. Die vorliegenden, mit Edestin aus Baumwollsamensamen ausgeführten Unterss. ergaben, daß schon am 2. Tage der Verdauung alles Tyrosin abgespalten ist. Die Glutaminsäure, die gleichfalls genau verfolgt wurde, wird ganz allmählich frei. Am 16. Tage der Verdauung waren ungefähr  $\frac{2}{3}$  der gesamten Glutaminsäure abgeschieden. Phenylalanin konnte nur in Spuren aufgefunden werden, Prolin und Glykokoll überhaupt nicht. Die übrigen Aminosäuren, wie Leucin, Alanin etc., schienen sich ähnlich wie die Glutaminsäure zu verhalten. Diese Verss. beweisen klar und deutlich, daß man niemals aus dem Auftreten einzelner Aminosäuren in einer Verdauungsfl. auf eine totale Hydrolyse des Eiweißes schließen darf. Was die Ausführung der Unterss. anbetrifft, so wurden gleiche Mengen Eiweiß in gleichen Volumina W. suspendiert u. unter Zusatz von Toluol verschieden lange Zeit im Brutraum aufbewahrt, nachdem jeder Portion dieselbe Menge aktivierten Pankreassaftes zugesetzt worden war. Durch Aufkochen wurde die Verdauung abgebrochen, dann die Fl. filtriert, der Dialyse unterworfen, und das Dialysat mit Phosphorwolframsäure gefällt. Im nicht fällbaren Teil wurden Tyrosin und Glutaminsäure quantitativ bestimmt, und die übrigen Aminosäuren qualitativ nachgewiesen. Bezüglich der Einzelheiten und speziell auch der ausgeführten qualitativen Rkk. der Verdauungsgemische muß auf das Original verwiesen werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die ausgeführten quantitativen Bestst.:



	A (1 Tag)	B (2 Tage)	C (4 Tage)	D (8 Tage)	E (16 Tage)
1. Bezeichnung der Portion u. Dauer der Verdauung . . .	A (1 Tag)	B (2 Tage)	C (4 Tage)	D (8 Tage)	E (16 Tage)
2. Menge des Eiweißkörpers nach Abzug des W. u. der Asche . . . . .	177,6 g	177,6 g	177,6 g	177,6 g	177,6 g
3. Nicht verdauter, resp. durch Hitze koagulirbarer Rückstand . . . . .	ca. 40,0 g	ca. 16,0 g	ca. 18,0 g	ca. 12,0 g	ca. 3,0 g
4. Trockenrückstand d. nicht dialysierbaren Teiles . . . . .	8,6 g	16,2 g	9,5 g	9,3 g	13,5 g
5. Trockenrückstand des Dialysats . . . . .	142,5 g	161,5 g	172,1 g	174,9 g	170,1 g
6. Summe von 4. und 5. . . . .	151,1 g	177,7 g	181,6 g	184,2 g	183,6 g
7. Aus dem Dialysat durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar . . . . .	41,7 g	46,1 g	69,8 g	69,0 g	77,6 g
8. Aus dem Dialysat durch Phosphorwolframsäure fällbar (berechnet aus der Differenz 5 und 7) . . . . .	100,8 g	115,4 g	102,3 g	104,9 g	92,5 g
9. Im nicht fällbaren Teile gefundenes Tyrosin in g . . . . .	3,2 g	4,0 g	4,0 g	4,3 g	—
10. Im nicht fällbaren Teile gefundenes Tyrosin in % des theoretischen Wertes (4,1 g)	78,4%	97,6%	97,6%	105,2 g	—
11. Im nicht fällbaren Teile gefundene Glutaminsäure in g	1,1 g	1,9 g	2,8 g	8,0 g	15,5 g
12. Im nicht fällbaren Teile gefundene Glutaminsäure in % des theoretischen Wertes (25,75 g) . . . . .	4,3%	7,4%	10,9%	31,1%	60,2%
13. Aus dem Trockenrückstand (7) noch übrig geblieben . . . . .	37,4 g	40,2 g	63,0 g	56,7 g	62,1 g

(Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 159—75. 12/10. [19/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)  
 ABDERHALDEN.

**Joseph Grossmann**, *Das Verhalten von peptischen Verdauungsprodukten der Plasteine zu Leber, Dickdarm, Muskeln, Gehirn und anderen Organen. II. Mitteilung.* In Fortsetzung früherer Verss. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 192; C. 1905. I. 461) teilt Vf. mit, daß aufser der Schleimhaut von Magen und Dünndarm alle in der Überschrift genannten Organe des Hundes die Fähigkeit besitzen, innerhalb 2—3 Stdn. im Brutschrank aus Plasteinalbumoselsgg. koagulable Stoffe zu bilden; das Verhalten von Blutserum in dieser Richtung ist bisher unentschieden. — Bei subkutaner Verabfolgung findet man die Plasteinalbumosen im Harn, in welchen Mengen ist noch unbestimmt. Die Angaben von GLÄSSNER (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 328; C. 1902. I. 271) über die B. koagulablen Eiweißes aus Albumosen in der Schleimhaut des Verdauungstraktes hat Vf. nicht bestätigen können; überhaupt ist die physiologische Bedeutung der Plasteinrk. noch gänzlich ungeklärt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 165—74. Okt. Charkow. Physiolog.-chem. Lab. d. Univ.)  
 NEUBERG.

**Wilhelm Wiechowski**, *Die Gesetze der Hippursäuresynthese. (Zugleich ein Beitrag zur Frage der Stellung des Glykokolls im Stoffwechsel.)* Die Frage nach dem Umfang der Glykokollbildung im Organismus u. ihrer Beziehungen zum Harnstoff und zum Schicksal anderer Aminosäuren ist eine offene. Vf. hat zu ihrer Beantwortung eine große Reihe sehr sorgfältiger Verss. angestellt. Trotz mannig-

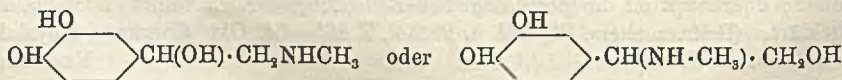
facher Mängel ist die Bindung des im Körper vorhandenen Glykokolls an Benzoesäure zu Hippursäure der einzige Weg, einen Einblick in den Glykokollhaushalt zu tun. Die zur Abfangung des Glykokolls verabfolgte Benzoesäure wurde subkutan an Pflanzenfresser (Kaninchen) gegeben; deshalb wurde die Dosis letalis hierfür ermittelt. Sie ist fast die gleiche wie für stomachale Gabe, ca. 1,7%<sub>00</sub> des Körpergewichtes, jedoch nicht ganz scharf. Die Benzoesäure erzeugt Diarrhöen u. besitzt deutliche diuretische Eigenschaften; die beobachtete Steigerung des Eiweißstoffwechsels bewirkt auch die Hippursäure, so daß eine „Entgiftung“ der Benzoesäure durch die Paarung mit Glykokoll nicht eintritt. Bei subkutanen Dosen von 0,8 g Benzoesäure pro kg Kaninchen ist die Ausscheidung der freien wie gebundenen Benzoesäure in 24 Stdn. beendet, z. T. sogar früher; ähnlich verhält es sich bei Verabfolgung per os, hier ist nach 24 Stdn. die freie, manchmal aber nicht alle gebundene Benzoesäure ausgeschieden. Bei beiden Arten der Verabreichung erscheint nicht die gesamte Benzoesäure wieder, je mehr, je größer die Hippursäuresynthese ist. Das Defizit stellt sich nicht auf Kosten der Hippursäure ein, die, einmal gebildet, im Organismus des Kaninchens nicht zersetzt wird. Vielleicht hat man mit SALKOWSKI an eine in untergeordnetem Maße stattfindende B. einer Benzoylglucuronsäure zu denken.

Der Umfang der Hippursäuresynthese schwankt individuell u. steht in keiner Beziehung zum Gewicht der Tiere; sie scheint aber beim selben Tier pro kg Körpergewicht u. bei gleicher Benzoesäuregabe konstant zu sein. Sie hängt auch nicht direkt von der Größe des Eiweißstoffwechsels ab, wohl aber von der Zeit, innerhalb welcher die Benzoesäure im Organismus kreist. Der Umfang der Hippursäuresynthese ist bei Beginn der Benzoesäurezirkulation am größten u. sinkt dann auf ein konstantes Niveau, das auch bei mehrere Tage fortgesetzter Zufuhr nicht herabgedrückt werden kann. Durch genaue Best. der Hippursäure ergibt sich die wichtige Tatsache, daß mehr als die Hälfte, bis 64% des Gesamt-N als Glykokoll vorhanden sein können, und daß der größte Teil des Harnstoff-N ein Glykokollstadium durchläuft. Die im Eiweiß vorgebildete Glykokollmenge reicht nicht zur Deckung dieser Zahlen aus, wahrscheinlich liefert der physiologische Abbau der Proteinstoffe mehr Aminoessigsäure als die Hydrolyse in vitro. Bezüglich der Methodik, die eine Kombination der üblichen analytischen Verf. darstellt, muß ebenso wie bezüglich zahlreicher wichtiger Details der Versuchsanordnung auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 204—72. Oktober. Prag. Pharmakolog. Inst. der k. k. deutsch. Univ.) NEUBERG.

H. D. Dakin, *Die Synthese einer dem Adrenalin verwandten Substanz.* (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 491—97. 7/10. [8/6.\*]. — C. 1905. II. 57.)

ABDERHALDEN.

H. D. Dakin, *Die physiologische Wirkung von Substanzen, die indirekt mit dem Adrenalin in Beziehung stehen.* Vf. wirft die Frage auf, ob sich die bekannte physiologische Wrkg. des Adrenalins auf eine in ihm enthaltene Gruppe zurückführen läßt. Man kann, ob man nun vorläufig als Formel des Adrenalins:

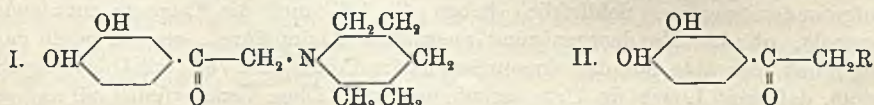


annimmt, das Molekül in zwei Teile teilen, nämlich in den Kern *Brenzkatechin* u. die Seitenkette *Oxyäthylmethylamin*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NHCH}_3$ . Die letztere Substanz wurde durch Erhitzen von Glykolchlorhydrin mit Methylamin erhalten. Bei Kaninchen bewirkten Injektionen von 10 mg an nur eine geringe Blutdrucksteigerung. Brenzkatechin dagegen erhöhte den Blutdruck stark. Auch andere Prodd., die den

Brenzkatechinkern besitzen, zeigen genannte Eigenschaft. So z. B. *Chloracetobrenzkatechin*, von dem einige mg genügen, um eine deutliche Wrkg. zu erzielen. *Methylaminoacetobrenzkatechin* ist dem Adrenalin am ähnlichsten (vergl. LÖWI und MEYER, S. 1111). Auch  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$  ist noch wirksam, wenn aber das H-Atom der OH-Gruppe z. B. durch den Acetylrest ersetzt wird, verschwindet die Wirksamkeit. Auch  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(OH)$  ist wenig wirksam. Es scheint, daß zwei freie Hydroxylionen im Kern von ausschlaggebender Bedeutung sind, und da von den drei isomeren Dioxybenzolen nur Brenzkatechin aktiv ist, scheint die Wirksamkeit von der Stellung (ortho-Stellung) der beiden Hydroxyle zueinander abhängig zu sein.

*Aminoacetobrenzkatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2NH_2$ , dann die *Alkylaminoacetobrenzkatechine* (z. B. die Äthyl- und Dimethylderivate) gleichen dem Methylaminoacetylbrenzkatechin, und ihre Reduktionsprodd. sind sehr aktiv. Bei höheren Gliedern dieser Reihe, z. B. dem *Heptylaminoacetobrenzkatechin* ist der Unterschied zwischen diesem und dem Reduktionsprod. in Bezug auf Wrkg. gering. Letztere Base war gewonnen durch die Einw. eines Überschusses von Heptylamin auf das Diacetylderivat des Chloracetylbrenzkatechins. Es stellt eine weiße Substanz vom F. 125° dar und bildet schöne Salze. Substitution am N mit aromatischen Gruppen läßt die blutdrucksteigernde Wrkg. erlöschen. Untersucht wurden: *Anilinoacetobrenzkatechin*, *o-Toluidinoacetobrenzkatechin* und  $\alpha$ -*Naphtylaminoacetobrenzkatechin*. Letztere Base war aus Chloracetylbrenzkatechin (1 Mol.) und  $\alpha$ -Naphtylamin (2 Mol.) gewonnen. Die Verb. bildet eine gelbgrüne, kristallinische Substanz. Sie ist wl. in verd. A. und ist eine schwache Base. — Eine weitere Verb.  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  wurde erhalten durch Einw. von Benzylamin auf Chloracetobrenzkatechin. Die Verb. kristallisiert und ist ll. in A. Sie war wenig wirksam. — Schließlich untersuchte Vf. noch Basen, welche durch Einw. von Chloracetobrenzkatechin auf tertiäre Basen gewonnen waren. So erhielt er z. B. durch mehrstündiges Erwärmen einer wss. Lsg. von Trimethylamin (1 Mol.) mit Chloracetobrenzkatechin nach Zusatz von 1—2 Tropfen von verdünnter HCl und Einengen Kristallisation von  $C_6H_3(OH)_2 \cdot C=O \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ . Diese Verbindung liefs sich durch Lösen in Alkohol und Fällen durch Äther reinigen. Sie war aktiver, als das entsprechende Monomethylaminderivat, von dem die adrenalinähnlichen Substanzen gewonnen waren. Bei Kaninchen genügten 0,00002 g zur Erzeugung der Blutdrucksteigerung. Die Reduktion dieses Präparats erhöhte deren Wirksamkeit nicht.

Endlich wurde eine entsprechende Base aus Dimethylanilin und Chloracetobrenzkatechin dargestellt. Die Verb. zeigte keine deutliche Blutdrucksteigerung. — Bekanntlich steigert *Piperidin* den Blutdruck. *Piperidinoacetobrenzkatechin* (I.) war weniger aktiv als das entsprechende Methylaminoderivat, seine Wirksamkeit war etwas erhöht nach erfolgter Reduktion. — Aus allem geht hervor, daß der Brenzkatechinkern sehr wesentlich ist für die Hervorrufung der Wrkg. des Adrenalins, daß ferner die beiden H-Atome der beiden OH-Gruppen nicht besetzt sein dürfen, und daß Substitution am N durch Gruppen wie Methyl u. Acetyl eine wirksamere Substanz erzeugen, als wenn aromatische Gruppen eintreten. Derivate von Piperidin, Heptylamin und Benzylamin nehmen eine Zwischenstellung ein. Durch Reduktion



von Ketonbasen vom Typus II. (R = aliphatische Gruppe) erhält man sehr wirk-

same Präparate. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 498—503. 7/10. [8/6.\*] London. Lister Inst. of Preventive Medicine.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden u. E. R. Le Count**, *Die Beziehungen zwischen Cholesterin, Lecithin und Cobragift, Tetanustoxin, Saponin und Solanin*. Bekanntlich wird die Cobragift, Tetanustoxin, Saponin und Solanin aktivierende Wrkg. des Lecithins durch Cholesterin gehemmt, bezw. aufgehoben. Es war nun von Interesse festzustellen, ob das Cholesterin rein chemisch wirkt, d. h. ob seine Wirksamkeit an die Intaktheit bestimmter Gruppen, z. B. der freien OH-Gruppe oder der doppelten Bindung gebunden ist. Untersucht wurden eine größere Anzahl von Cholesterinderivaten, die zum Teil von O. DIELS und E. ABDERHALDEN, zum Teil von WINDAUS und WINDAUS und STEIN dargestellt worden waren. Die Verss. sind einstweilen auf Cobragift, Tetanustoxin, Saponin und Solanin ausgedehnt worden. Ein eindeutiges Resultat ist vorläufig wegen der Kompliziertheit der ganzen Rkk. nicht erhalten worden. Es scheint, als ob die Intaktheit der OH-Gruppe einen Einfluss hat, andererseits ist zu beachten, dass die Derivate des Cholesterins andere physikalische Eigenschaften zeigen als dieses selbst, und die Möglichkeit nicht geleugnet werden kann, dass die ganze Wrkg. des Cholesterins auf physikalischem Wege erklärbar ist. Weitere Unterss. sind im Gange, um einen Einblick in diese Prozesse zu erhalten. Bezüglich der zahlreichen Verss. u. deren Resultate, sowie der Einzelheiten der Versuchstechnik und -anordnung muss auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 199—215. 11/10.) ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Peter Rona**, *Das Verhalten des Glycyl-l-tyrosins im Organismus des Hundes bei subkutaner Einführung*. Glycyl-l-tyrosin wird bei subkutaner Einführung vom Hunde vollständig abgebaut, wenigstens gelang es nicht, im Harn Tyrosin oder Glykokoll aufzufinden. Der Harn des Versuchstieres gab schon vor dem Vers. in der Kälte eine ziegelrote Färbung mit MILLONs Reagens, die beim Erwärmen rasch verschwand. Die Rk. blieb auch nach der Einführung des Peptids bestehen. Vff. haben die Unters. als Vorverss. ausgeführt, weil sie beabsichtigen, das Verhalten eines an Alkaptonurie Leidenden gegenüber verschiedenartigen Tyrosin- und Phenylalaninpeptiden festzustellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 176—78. 12/10. [19/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden u. Franz Samuely**, *Das Verhalten von Cystin, Dialanlylcystin und Dileucylcystin im Organismus des Hundes*. Vff. suchten die Frage zu entscheiden, ob freies Cystin und gebundenes Cystin ein verschiedenes Verhalten zeigen, und ob die Art der Bindung auf den Abbau von Einfluss ist. Einstweilen sind die durch Pankreassaft leicht spaltbaren Peptide Dialanyl- und Dileucylcystin untersucht worden. Der S des Cystins wurde bei Eingabe per os zum größten Teil im oxydierten Zustand ausgeschieden. Bemerkenswerterweise nahm die Menge des oxydierten S mit der Dauer des Vers. zu. Dialanlylcystin verhielt sich gleich. Auch bei subkutaner Einführung zeigten die beiden Peptide ein ähnliches Verhalten, nur schien die Ausscheidung des S langsamer zu erfolgen. Weder im Kot, noch im Harn konnten während der ganzen Dauer des Vers. (2 Monate) Aminosäuren aufgefunden werden. Schliesslich haben die Vff. auch die Frage zu entscheiden versucht, ob der Hundeorganismus racemische Aminosäuren, resp. Peptide ganz verbrennt oder aber nur die eine optisch-aktive Form. Ein Vers. mit Dileucylcystin ergab, dass kein Leucin im Urin aufzufinden war. Diese Verss. werden mit anderen Peptiden wiederholt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 187—92. 12/10. [21/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

**Emil Abderhalden und Franz Samuely, Beitrag zur Frage nach der Assimilation des Nahrungseiweißes im tierischen Organismus.** Durch zahlreiche Unterss. ist festgestellt, daß die Art der Bausteine bei allen Eiweißkörpern offenbar dieselbe ist, in deren Mengenverhältnissen weichen jedoch die einzelnen Eiweißarten beträchtlich voneinander ab. An irgend einer Stelle im Organismus muß das „körperfremde“ Nahrungseiweiß in „körpereigenes“ übergeführt werden. Es ist wohl möglich, daß diese Umwandlung sich im Darne schon vollzieht oder erst in der Leber, denkbar wäre es auch gewesen, daß die Serumeiweißkörper abhängig sind in ihrer Zus. von der Art des Nahrungseiweißes, und daß erst die Körperzellen die vollständige Assimilation besorgen. Letztere Möglichkeit suchten Vf. zu entscheiden, und zwar durch folgende Versuchsanordnung. Vf. entzogen einem Pferde 6 l Blut, ließen dann das Tier 8 Tage hungern und entnahmen noch 6 l Blut. Nun erhielt das Tier während drei Tagen 3 kg eines Eiweißkörpers als Nahrung, der mindestens 4 mal so viel Glutaminsäure besaß als die n. Serumeiweißkörper. Während der Fütterungszeit wurden dem Tiere 7500 ccm Blut entzogen. In allen Blutportionen wurde das Plasma abgetrennt, die Plasmaeiweißkörper dargestellt und genau der Tyrosingehalt und die Glutaminsäure bestimmt. Der Vers. ist am selben Tiere ein zweites Mal wiederholt worden. Es zeigte sich, daß der Glutaminsäuregehalt konstant geblieben war, d. h. mit anderen Worten, das eingeführte Eiweiß muß jedenfalls vor seinem Eintritt in den allgemeinen Kreislauf völlig transformiert worden sein. Bezüglich der Einzelheiten und speziell auch der selbst gemachten Einwände der ganzen Versuchsanordnung und der Deutung der Resultate gegenüber muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 193—200. 12/10. [21/8.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

## Pharmazeutische Chemie.

**G. Kassner, Pharmazeutische Präparate.** Bericht über wichtigere Präparate und Arbeiten aus der Zeit April bis Dezember 1904. (Chem. Ztschr. 4. 372—74. 15/8. u. 395—98. 1/9. Münster i. W.) WOY.

**E. Beuttner, Zur Darstellung von Opiumtinktur.** Die Beschlüsse der Internationalen Pharmakopöekommission in Brüssel lauten in Bezug auf die Opiumtinktur: Herst. durch Perkolation mit der zehnfachen Menge 70%ig. A.; Morphingehalt 1%. Eine durch Maceration mit 70%ig. A. hergestellte Opiumtinktur zeigte den gleichen Morphingehalt, wie eine nach der Vorschrift der Ph. Helv. III. bereitete. Zahlreiche Verss. zur Darst. der Opiumtinktur durch Perkolation ergaben jedoch, daß dieses Verf. nicht zu empfehlen ist, jedenfalls vor dem bis jetzt geübten Macerationsverf. keine Vorteile aufzuweisen hat. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 542—44. 7/10. Oktbr. Basel.) DÜSTERBEHN.

**J. Gadamer, Über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten.** Vf. bezweckt durch seine Ausführungen, den praktischen Apotheker zur Ausarbeitung von Prüfungsvorschriften anzuregen, und zeigt, wie man etwa in einem solchen Falle der zu lösenden Aufgabe näher tritt. — Halbdenaturierter A. wird durch Mischen von 100 l 96%ig. A. mit 5 l Denaturierungsholzgeist, der mindestens 25% Aceton enthalten soll, bereitet. Von den theoretisch möglichen Verff. zum Nachweis des Methylalkohols u. Acetons kommen hier, wie das Experiment gelehrt hat, praktisch nur zwei, das chemische nach LÉGAL und das auf der Best. des Kp. beruhende physikalische, in Betracht. Die Best. der Kpp. der verd. A.A. führte Vf. nach der Methode von SCHLEIERMACHER (Ber. Dtsch. chem. Ges.

24. 944; C. 91. I. 907) aus, wobei er den App. (Fig. 1. c.) in der Weise abänderte, daß er den kürzeren Schenkel des U-Rohres mit einem Hahn abschloß und durch einen auf diesen aufgeschmolzenen Trichter eine bequeme Füllung der Röhre ermöglichte. Man füllt bei geöffnetem Hahn den App. durch den längeren Schenkel mit reinem Hg, bis dieses im Trichter einige mm hoch steht, verschließt den Trichter und gießt das überschüssige Hg aus, indem man das Hahnende nach unten, das offene Ende nach oben hält. Dadurch wird der offene Schenkel entleert, während der geschlossene gefüllt bleibt. Man gibt jetzt 0,2—0,5 cem der zu untersuchenden Fl. in den Trichter, öffnet vorsichtig den Hahn, läßt etwa 0,1 cem in das Rohr eintreten, schließt den Hahn sofort wieder und senkt den App. in ein großes Becherglas mit W. so weit ein, daß der kurze Schenkel völlig unter W. ist. Man steckt in den offenen Schenkel ein empfindliches Thermometer und erhitzt das W. unter Umrühren, bis das Hg in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Gelingt es nicht, das Niveau längere Zeit gleich hoch zu halten, so notiert man den Thermometerstand, wenn beim Erwärmen u. darauffolgendem Abkühlen das Niveau gleiche Höhe zeigt, und nimmt das Mittel aus beiden Zahlen.

D.D., Kpp. nach SCHLEIERMACHER u. Refraktometerzahlen verd. AA. (I.) und halbdenaturierter AA. (II.):

I.				II.			
Vol.-%	D <sup>15,5</sup> .	K <sub>p</sub> <sub>760</sub> .	Refraktometerzahl bei 17,5°	Aus der D. berechnete scheinbare Vol.-%	D <sup>15,5</sup> .	K <sub>p</sub> <sub>760</sub> .	Refraktometerzahl bei 17,5°
99,78	0,7948	78,15	—	95,81	0,8102	76,94	97
99,57	0,7959	77,95	95	93,23	0,82302	77,05	99,55
97,5	0,8060	77,85	—	92,39	0,8259	77,24	93,8
96,08	0,8120	77,92	99,4	91,76	0,8281	77,46	100,4
92,34	0,8269	78,15	102,2	90,26	0,8331	77,65	101,15
90,82	0,8312	78,33	102,4	89,11	0,83699	77,7	101,4
89,79	0,8349	78,53	102,7	88,49	0,8389	77,88	101,45
88,7	0,8382	78,58	102,7	88,1	0,8404	77,92	101,7
87,61	0,8418	78,63	103,15	87,06	0,8438	78,05	101,7
86,37	0,8454	78,69	103,15				
85,06	0,8498	78,81	102,8				
84,19	0,8526	78,94	103,3				

Reiner Methylalkohol, D<sup>15</sup>. 0,840, K<sub>p</sub>. 56,5° nach SCHLEIERMACHER, n<sub>D</sub> = 1,3310. — Ameisenspiritus nimmt bei diesen Prüfungen eine Ausnahmestellung ein. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 20. 807—10. 7/10.) DÜSTERBEHN.

P. Hamberger, *Über den Nachweis von Methylalkohol in pharmazeutischen Präparaten*. Der als Denaturierungsmittel verwendete acetonhaltige Methylalkohol färbt sich in Berührung mit kleinen Stückchen KOH, NaOH oder Natronkalk gelb, wobei sich zunächst um das Ätzalkali eine gelbe Zone bildet. Das Gleiche ist, wenn auch etwas langsamer, der Fall, wenn 5% dieses Denaturierungsmittels reinem A. oder reinem verd. A. zugesetzt werden. Auf dieselbe Weise liefs sich die Verwendung von denaturiertem A. bei Spir. sinapis, formicarum, lavendulae, cochleariae und camphoratus nachweisen; nur Spir. angelicae comp. färbte sich auch dann nach einiger Zeit gelb, wenn er mit reinem A. hergestellt worden war. — Reiner Holzgeist, A. und verd. A. färben sich unter den gleichen Bedingungen selbst nach

tagelangem Stehen mit KOH nicht. Reines Aceton wird durch festes KOH nach kurzer Zeit gelb, nach 24 Stdn. rotbraun gefärbt. (Apoth.-Ztg. 20. 810—11. 7/10.)

DÜSTERBEHN.

**J. Ziegler**, *Zum Acetonnachweis in spiritushaltigen Arzneimitteln*. Vf. hat sich durch Unters. spiritushaltiger Präparate einer Apotheke von der Zuverlässigkeit des amtlichen Acetonnachweises (vgl. S. 1280, sowie LEUKEN, LÜCKER u. BARTH, S. 1117 u. FENDLER u. MANNICH, S. 1281) von neuem überzeugt. Insbesondere hat er auch entgegen den Angaben GADAMERS (S. 1461) bei der Unters. eines mit denaturiertem Spiritus frisch bereiteten Spir. Formicarum deutlichste Acetonrk. bekommen, behält sich aber vor, diesen Spiritus nach längerem Stehen noch einmal zu untersuchen. (Apoth.-Ztg. 20. 822. 11/10. Borgholzhausen.)

LEIMBACH.

**O. Schaerges**, *Über Secornin (Ergotin Keller) und die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns*. Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der Bestandteile des Mutterkorns und die Mitteilung, daß das Secornin (Ergotin KELLER), von dem 1 g 4 g Secale cornutum oder 0,008 g amorphem Cornutin entspricht, jetzt von der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & CO. unter KELLERS Aufsicht hergestellt wird. (Pharm. Centr.-H. 46. 789—94. 12/10. Basel.)

DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

**L. Medicus**, *Analytische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1904. (Chem. Ztschr. 4. 245—49. 1/6. Würzburg.)

WOY.

**M. Dennstedt** und **F. Hassler**, *Über die Schwefelbestimmung im Pyrit*. Bei Unters. des internationalen Pyritmusters (Z. f. angew. Ch. 18. 459; C. 1905. I. 1433) wurden verhältnismäßig erhebliche Differenzen im S-Gehalt konstatiert. Die Verss., die Methode der vereinfachten Elementaranalyse auch auf die Bestimmung des S im Pyrit auszudehnen, brachte die Ursache dieser Verschiedenheiten zutage, in der B. von in verd. HCl unl. basischen Eisensulfaten bei der Oxydation mit Salpetersalzsäure (vgl. DENNSTEDT, S. 918). Es blieb dabei oft ein zarter gelber Rückstand, der nach dem zweiten Eindampfen, wenn man genau nach LUNGE verfährt, d. h. „1 cem konz. HCl in 100 cem h. W.“ zusetzte, nicht vollständig gelöst wurde, wodurch ein Teil des S der Wägung entgeht. Die B. dieses basischen Eisensalzes scheint abhängig zu sein von der Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbade beim Abdampfen der HNO<sub>3</sub>, von der Art des Pyrites, ferner von der Menge der beim Zusatz von HCl noch vorhandenen HNO<sub>3</sub>. Man braucht aber nach dem Verjagen der HNO<sub>3</sub> den trockenen Rückstand nur ganz kurze Zeit mit den vorgeschriebenen 1 cem konz. HCl zu erhitzen, ehe man die 100 cem h. W. zusetzt, um alles bis auf die Gangart in Lsg. zu bringen und so obigen Fehler zu vermeiden. Dann ist auch gegen die Genauigkeit der LUNGESCHEN Methode nichts mehr einzuwenden, und man findet so beim internationalen Pyritmuster 48,69—48,86%.

Zur Best. nach der vereinfachten Elementaranalyse verfährt man so: Der feingepulverte Pyrit wird im Porzellanschiffchen im hinten offenen mit Einschnürung versehenen Einsatzrohr in das im einfachen Verbrennungsgestell ruhende, 86 cm lange Verbrennungsrohr bis an die schon glühende Platinlocke geschoben und nun bei lebhaftem Sauerstoffstrom verbrannt. Die Absorption geschieht durch vier Schiffchen, die mit einem Mikrobrenner oder besser mit dem etwa 20 kleine Flämmchen zählenden horizontalen Brenner auf etwa 300° erhitzt werden. Sie ist so vollständig, daß es nicht nötig ist, das aus dem Rohr austretende Gas noch durch eine Absorptionsfl. treten zu lassen; nur um die Stärke des Gasstroms beob-

achten zu können, legt man einen beliebigen App. mit wenig W. oder verd. Soda-lösung vor. Nachdem der S verbrannt ist, ist der Rückstand noch einmal stark durchzuglühen, der zurückbleibende S wird mit HCl extrahiert, wobei die etwa schwefelhaltige Gangart (Baryt, Blei, auch Kieselsäure) zurückbleibt, und nachdem man aus der Lsg., wie bei der LUNGESchen Methode, das Eisen entfernt hat, mit der übrigen vereinigt. Diese erhält man wie folgt: Hat man  $\text{PbO}_2$  als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen in einen Messzylinder von 200 ccm erwärmt die leeren Schiffchen mehrere Male in Reagensgläsern mit 5% iger Sodalsg. und gibt die Fl. in den Zylinder. Man füllt auf 200 ccm auf u. schüttelt von Zeit zu Zeit kräftig um. Ein aliquoter Teil, etwa 190 ccm, wird abfiltriert. Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen wird in HCl gelöst, das Fe mit  $\text{NH}_3$  gefällt, ebenfalls in einen Messzylinder filtriert, das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr hinzugefügt, umgeschüttelt und das Volumen abgelesen. Von dieser Lsg. wird zu der Sodalsg. (190 ccm) die proportional entsprechende Menge hinzugefügt und wie gewöhnlich mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt etc. Das Ausspülen des Verbrennungsrohrs ist nötig, weil das jetzt in den Handel kommende (Jenaer) Verbrennungsrohr geringe Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Gestalt von Alkalisulfat zurückhält. Benutzt man zur Absorption calcinierte Soda, was vorzuziehen ist, weil man beim Erhitzen der Schiffchen nicht so vorsichtig zu sein braucht und ruhig bis  $400^\circ$  und darüber gehen kann, so braucht der Inhalt nur in W. gelöst und diese Lsg. mit den andern beiden vereinigt zu werden. — Diese Methode vermeidet das unangenehme Verjagen des  $\text{HNO}_3$ , ist absolut genau und gibt vorteilhafterweise nur den Gehalt an „nutzbarem“ S, nicht an Gesamtschwefel an.

Das *Bleisuperoxyd*, auch als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -frei bezeichnetes, ist immer auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu prüfen; manchmal enthält es Cl und ist dann für eine gleichzeitige Halogenbest. erst zu reinigen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1562–64. 29/9. [16/8.] Hamburg, Chem. Staatslab.)  
BLOCH.

G. Lunge, *Zur Schwefelbestimmung im Pyrit*. Vf. stimmt mit DENNSTEDT und HASSLER (s. vorst. Ref.) darin überein, daß die B. basischen Ferrisulfats vermieden werde, wenn man zuerst mit 1 ccm konz. HCl erhitzt und dann erst die 100 ccm W. hinzusetzt; er hat nie anders gearbeitet, seine Schüler nie anders gelehrt und seine Vorschrift lautet auch, exakt genommen, so. Das Nichtberücksichtigen des basischen Ferrisulfats kann nicht die wahre Ursache der Differenzen sein, da diejenigen Analytiker, welche das basische Ferrisulfat mit in Rechnung zogen, d. h. HCl vor dem W. zusetzten, trotzdem niedrigeren S-Gehalt anzeigten. Die wahre Ursache der Differenzen liegt aber nach einer Aufklärung von Hintz u. Weber in der Art, wie  $\text{BaCl}_2$ , auf einmal oder allmählich, zugesetzt wird, was durch Vf. u. STIERLIN bestätigt gefunden wurde. Damit fällt jeder Grund für eine größere Abweichung als  $\pm 0,1\%$  S im Pyrit nach dieser Methode fort. — Die Methode der Best. des nutzbaren S nach DENNSTEDT und HASSLER erscheint dem Vf. rationell, erfordert aber mehr Apparatur und Zeit, so daß es fraglich ist, ob sie die Methode des Vf. verdrängt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1656. 20/10. [2/10.] Zürich.)  
BLOCH.

W. B. Hirt u. F. W. Steel, *Eine titrimetrische Schnellmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure*. Bei einem Vergleich der für eine Schnellbest. der  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorgeschlagenen Methoden hat sich diejenige von LITTMANN (Chem.-Ztg. 22. 691; C. 98. II. 677) am besten bewährt und wird von den Vff. mit folgender Arbeitsweise empfohlen: Als Reagenzien werden gebraucht eine etwa n. NaOH-Lsg., eine NaOH-Lsg., die durch Verdünnung von genau 35,22 ccm n. NaOH zum Liter erhalten wird (bei Einwage von 0,25 g ist 1 ccm dieser Lsg. =  $1\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ), eine auf diese NaOH-Lsg. genau eingestellte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ferner eine Na-Citratlsg., die durch Lösen



von 110 g NaOH + 192 g krist. Citronensäure in 300 ccm W., Aufkochen zur zur Vertreibung von CO<sub>2</sub>, Neutralisieren mit NaOH, Phenolphthalein als Indikator, und Verdünnen auf 1032 ccm (D. 1,151) erhalten wird. Zugabe von 1 ccm A. trägt sehr zur Erhaltung bei. Zum jeweiligen Gebrauch wird die nötige Menge nochmals genau auf Neutralität geprüft. Nötig ist schliesslich ein Säuregemisch A, bestehend aus 250 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. 100 ccm W., ein Säuregemisch B aus 60 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 ccm konz. HNO<sub>3</sub> und 140 ccm W.

Zur Best. der im W. 1. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wäscht man 2 g auf dem Filter mit W. aus, bringt auf 200 ccm und verwendet 25 ccm = 0,25 g. Zur Best. des in W. und Ammoniumcitratlsg. unl. Teiles verascht man den Rückstand nach dem Auswaschen mit W. und Ammoniumcitratlsg., D. 1,09, erhitzt mit 5 ccm der Lsg. B bis zum Auftreten von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen, füllt mit W. zu 100 ccm auf u. verwendet 25 ccm = 0,5 g. Zur Best. der Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glüht man 2 g, wenn nötig, erst zur Beseitigung organischer Substanz, erhitzt dann mit 5 ccm der Lsg. A auf dem Sandbade bis zur reichlichen B. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebel, spült mit etwa 150 ccm in einen 200 ccm-Kolben über, gibt 30—40 ccm absol. A. zu und füllt mit W. zur Marke. Statt des Äthylalkohols kann auch über NaOH destillierter Methylalkohol verwendet werden. Titriert werden 25 ccm = 0,25 g.

Zu den bezeichneten Mengen gibt man 3 Tropfen Methylorange, neutralisiert fast mit der n. NaOH-Lsg., schliesslich genau mit 1/10-n., fügt dann 10 ccm Citratlsg. und 0,25 ccm Phenolphthaleinslg. zu und titriert mit der besonderen NaOH-Lsg. bis zum ersten Auftreten einer Rötung. 1 ccm = 1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bei Verwendung von 1/10-n. NaOH zur Titration und 0,25 g Substanz ist 1 ccm 1/10-n.  $\times 2,84 = 1\%$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die mitgeteilten Analysen zeigen recht gute Übereinstimmung mit gewichtsanalytischen Bestst. (Proceedings of the Soc. of Chem. Ind. of Victoria. März-April durch Chem. News 92. 113—14. 8/9. Yarraville. Melbourne. Australien. Chem. Lab. von CUMING, SMITH & Co.) Woy.

**Ferdinand Ulzer**, *Mitteilungen aus der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe*. Vf. berichtet über die im Jahre 1904 vorgenommenen Unters. technischer Prodd. Hervorgehoben seien: Zwei *Namolegerungen*, ein *Weissmetall*, eine *russische Legierung*, vier *Stahlproben*, eine Probe *Wolfram*, *Reinaluminium*, *Leimproben*, *englisches Ringfett*, F. 41,0°, *Riemenschmiere* und eine *Elainprobe*, die zur Selbstentzündung infolge ihres Gehaltes an Fettsäuren eines trocknenden Öles Anlaß gegeben hatte. — Zum Schluss berichtet Vf. über zwei Patentgutachten betreffend a) die Unters. von *Korksteinen* und b) die Darst. von *acetylierter Hydrozellulose*. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 15. 219—43. 13/10.) Roth-Breslau.

**Friedrich Klinkerfues**, *Weitere Folgerung aus der vereinfachten Kalibestimmungsmethode*. Vf. ergänzt seine Mitteilung (Chem.-Ztg. 29. 77. C. 1905. I. 693) dahin, daß es garnicht notwendig ist, die mit Ameisensäure versetzte Lsg. ganz zur Trockne einzudampfen, da das Ende der Reduktion und mit ihm auch das Festanhafte alles quantitativ ausgeschiedenen Platins viel früher einzutreten pflegt, als das Eindampfen zur Trockne beendigt ist. Natürlich läßt sich in ganz gleicher Weise auch das in einem Nd. von Ammoniumplatinchlorid enthaltene Pt bestimmen, so daß hierdurch die N-Best. mit Pt-Chlorid ebenfalls wesentlich vereinfacht wird. In Kaliammoniumsuperphosphaten destilliert Vf. das NH<sub>3</sub> durch MgO ab, füllt den Rückstand nach Ansäuern mit HCl auf ein bestimmtes Vol. und bestimmt in einem abgemessenen Teil des Filtrats nach direkter Zugabe von Platinchlorid das Kali nach seiner Methode. (Chem.-Ztg. 29. 1085—86. 11/10.) Woy.

**Karl Braun**, *Zur Wasser- und Alkalibestimmung in Seifen*. Das früher (Z. f. angew. Ch. 18. 573; C. 1905. I. 1435) beschriebene Verf. liefert nach Vf. gute Resultate. Zweckmäßig kann man dem gefüllten Natronkalkrohr 1 Tropfen W. zufügen. (Seifensiederzeitung 32. 804. 18/10. Berlin. Schule f. Seifenind. von Dr. BRAUN und KRÜHN.) ROTH-Breslau.

**B. Larsen**, *Analyse von Calciummetall*. Eine Probe Calciummetall von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld enthält in Prozenten 99,64 Ca, 0,2 Fe, 0,09 Mn, 0,06 SiO<sub>2</sub>, 0,04 Carbidkohlenstoff, bzw. 0,11 Calciumcarbid. Das Mn kann möglicherweise bei der Zerkleinerung des Metalls in dasselbe gelangt sein, da der zum Durchschlagen verwandte Stahl manganhaltig war. Zur Probenahme wurden auf einem Amboss sehr rasch Stücke von 6—8 g Gewicht abgeschlagen u. sofort unter Steinöl gebracht; die Schnittflächen veränderten sich während dieser Operation kaum merklich. Zur Analyse wurde das Metall aus dem Steinöl mittels eines löffelförmig gebogenen Messingdrahtes rasch in wasserfreien Ä. gebracht, nach einiger Zeit mit Ä. abgespült, in einem Wägegläschen, das mit einem Gaszu- und -abführungsrohr versehen, durch Durchleiten von scharf getrockneter Luft von Ä. befreit, dann in HCl unter Eiskühlung gel. und in üblicher Weise SiO<sub>2</sub>, Fe, Mn und Ca bestimmt. Zur Ermittlung des vorhandenen Carbids wurde das gebildete Acetylen in Acetylenkupfer übergeführt. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 15. 244—46. 13/10. 1905. [Dezember 1904.] Vers.-Anstalt für chemische Gewerbe.) ROTH-Breslau.

**P. A. Meerburg**, *Die Mennigereaktion auf Mangan*. Man kann mit Hilfe der Mennigerk., die auf der Umwandlung des Mn<sup>++</sup>-Ions in das MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion beruht, noch 0,003—0,004 mg Mn nachweisen, wenn man die Mn-Verb. in 10 ccm W. mit 2 ccm verd. HNO<sub>3</sub> (D. ca. 1,2) im Reagensglas kocht und in die noch h. Lsg. je nach der Stärke der auftretenden Färbung kleinere oder grössere Mengen bis zu einer Messerspitze voll PbO<sub>2</sub> gibt. (Chemisch Weekblad 2. 639—41. 7/10.) LEIMBACH.

**P. A. Meerburg** u. **H. Filippo**, *Eine mikrochemische Reaktion auf Kupfer bei Anwesenheit von Blei und Wismut*. 0,0001 mg Cu können noch nachgewiesen werden, wenn man zu der salzsauren Lsg. eines Cu-Salzes CsCl fügt. Neben farblosen Verb. treten bei Zusatz von wenig CsCl rote, meistens nadelförmige, öfters auch sechsseitig prismatische Kristalle auf (CuCl<sub>2</sub>·CsCl?), bei Zusatz von mehr CsCl gelbe Kristalle (CuCl<sub>2</sub>·2CsCl?), die sich auf Zugeben kleiner Mengen CuCl<sub>2</sub> in die roten Kristalle verwandeln. Vf. hat einige der Kristalle, die bis zu 1000 μ lang werden, abgebildet. Die lang. prismatischen polarisieren stark, die kürzeren meist nicht. HCl scheint die Rk. zu beschleunigen, Ggw. von Co und Fe mit oder ohne NH<sub>4</sub>Cl kann nachteiligen Einfluss haben. FeCl<sub>3</sub> kann durch mehrmaliges Eindampfen der Lsg. in Form von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entfernt werden, Co lässt sich nicht entfernen und gibt mit wenig CsCl rotbraune, mit mehr CsCl gelbe oder gelbgrüne Kristalle.

Pb und Bi haben keine Wirkung auf die Deutlichkeit der Rk., und bei gleichzeitiger Ggw. von Cu, Pb und Bi kann man das Bi nach BEHRENS und zugleich damit auch das Cu nachweisen, das Pb aber zum Schluß als Cs-Pb-Cu-Nitrit. Bei Ggw. von viel Pb können farblose, stark lichtbrechende, rhomboederähnliche Kristalle entstehen. (Chemisch Weekblad 2. 641—43. 7/10. [Aug.] Leiden.) LEIMBACH.

**Fr. Schreiber**, *Über die Prüfung des Zementes*. (Vgl. Z. f. angew. Ch. 18. 726 und 775; C. 1905. I. 1747). Erwiderung auf F. M. MEYER (S. 651). Vf. bleibt dabei, daß die mürbe Beschaffenheit der Betonschicht nur in der von ihm angegebenen Weise erklärt werden kann. (Z. f. angew. Ch. 18. 1629—30. 13/10. [7/8.] Waldenburg.) BLOCH.

**B. Kirsch**, *Ergebnisse der Prüfung von Schlackenzement und Mörteln desselben*. Schlackenzement ist bekanntlich sehr leicht und erhärtet auch rascher als Portlandzement, ist aber sehr empfindlich gegen rasche Austrocknung und leidet darunter, wenn ihm schon in den ersten Erhärtungsphasen durch Luftzug oder irgendwie Feuchtigkeit entzogen wird. In Bezug auf Mörtelergiebigkeit ist der Schlackenzement dem Portlandzement überlegen, ferner auch, wenn man die festeren Mörtel und schnelle Erhärtungsdauer zur Vergleichsbasis wählt. In längeren Zeiträumen verdient aber der Portlandzement wegen seiner dann zur Geltung kommenden enormen Festigkeitszunahme unbedingt den Vorzug. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 15. 195—203. 13/10. Wien. Vers.-Anstalt f. Bau- und Maschinenmaterial.)

ROTH-Breslau.

**Utz**, *Nachweis von Methylalkohol in äthylalkoholischen Flüssigkeiten*. Zum Nachweis von Methylalkohol in äthylalkoholischen Fl. empfiehlt KALM (D.-Am. Apoth. Ztg.) folgende Rk., die auf der Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd durch glühendes CuO beruht: In 0,5—1 ccm der Fl., mit W. auf 5—10 ccm verd., taucht man wiederholt eine rotglühende Kupferspirale, gibt 5 ccm Milch und etwas Eisenchloridlg. zu und schichtet die Mischung über konz.  $H_2SO_4$ ; bei Ggw. von Methylalkohol entsteht zwischen den beiden Schichten eine violettblaue Linie. — Die Befürchtung des Vf., daß bei Ggw. geringer Mengen Methylalkohol der Formaldehyd durch das glühende Cu verflüchtigt würde, erwies sich als nicht gerechtfertigt. Aceton gibt eine ähnliche, aber nicht so schöne und intensive Färbung wie Methylalkohol. (Pharm. Centr.-H. 46. 736—37. 21/9. Würzburg.)

BLOCH.

**Henry Leffmann**, *Bestimmung des Methylalkohols in Gegenwart von Formaldehyd*. Zur Entfernung des Formaldehyds setzt man der Fl. einen geringen Überschuss K-Cyanidlg. zu und destilliert, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Das Destillat ist frei von Formaldehyd. Zur Prüfung auf Formaldehyd ist die Phenylhydrazinnitroprussidprobe sehr gut brauchbar. Einige ccm der mit Kaliumcyanid versetzten Fl. werden mit Phenylhydrazinhydrochlorid gemischt, sehr verdünnt, frisch bereitete Nitroprussidlg. und darauf Natriumhydroxyd zugegeben. Es darf keine blaue Färbung eintreten; geschieht es dennoch, so wird weiteres Cyanid hinzugefügt und die Prüfung wiederholt. Vfs. Methode ist besser als die  $NH_3$ - oder  $H_2O_2$ -Methode. (Chem.-Ztg. 29. 1086. 11/10. Philadelphia. Pa.)

WOX.

**H. Strauß**, *Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins in Unterlaugen*. Bei der Großherzogl. chemischen Prüfungs- und Auskunftstation für die Gewerbe zu Darmstadt ist seit Jahren eine Methode im Gebrauch, die in gleicher Weise, wie die von BRAUN (S. 652) mitgeteilte Methode, auf der Oxydation des Glycerins durch Kaliumdichromat und  $H_2SO_4$  zu  $CO_2$  beruht, aber noch einfacher ist. 3—4 g Rohglycerin, 10—15 g eingedampfte Unterlage, 20—30 g verd. Unterlage, werden in einem 100 ccm-Meßkolben abgewogen, durch Bleiessig geklärt, bei Ggw. größerer Mengen Chloride diese zuvor durch etwa 1 g im W. aufgeschlämmtes Silberoxyd ausgeschieden, zur Marke gefüllt und filtriert. In einem Rundkolben von etwa 250 ccm Inhalt gibt man 5—6 g möglichst fein gepulvertes  $K_2Cr_2O_7$ , setzt in den doppelt durchbohrten Gummistopfen einen Scheidetrichter und das Ende eines schräg aufwärts gerichteten Rückflußkühlers ein, gibt durch den Tropftrichter 10 ccm des obigen Filtrats, 20 ccm W. und allmählich 20 ccm  $H_2SO_4$  (1 Teil konz.  $H_2SO_4$  + 2 Tle. W.) ein, verbindet den Trichter mit einer mit KOH beschickten DRECHSELSchen Waschflasche und legt hinter den Rückflußkühler einige  $CaCl_2$ -Rohre und einen gewogenen Kaliapp. an. Man saugt Luft durch und erwärmt den Kolbeninhalt ganz allmählich, so daß er in etwa 20 Minuten ins Kochen kommt, worin

man ihn ungefähr noch ebensolange Zeit beläßt, und saugt dann noch weitere 20 Minuten Luft durch. Die Gewichtszunahme des Kaliapp. multipliziert mit 0,6976 ergibt die in dem zehnten Teile der abgewogenen Unterlage enthaltene Menge Glycerin. (Chem.-Ztg. 29. 1099—1100. 14/10.) Woy.

Henry Leffmann, *Nachweis von Abrastol (Asaprol) in Nahrungsmitteln*. Als Reagens dient eine Lsg. von Hg im doppelten Gewicht  $\text{HNO}_3$  nach Verdünnung mit der 5-fachen Menge W. Zum Nachweis von Abrastol in Milch setzt man nur ungefähr 0,5 ccm des Reagenzes zu 10 ccm der Milchprobe hinzu; es entsteht bald eine gelbe Färbung. Von Wein, Fruchtsäften und ähnlichen Waren werden ungefähr 25 ccm der Probe mit einigen Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. mit ungefähr dem gleichen Vol. Ä., PAe., Chlf. oder  $\text{CCl}_4$  ausgeschüttelt. Die Lsg. wird abgesehen, einige Tropfen der sauren Merkurinitratlg. hinzugefügt und ein paar Sekunden geschüttelt. Enthält die Probe Abrastol, so wird die Quecksilberlg. schnell gelb u. darauf leuchtend rot. PAe. ist am besten brauchbar. (Chem.-Ztg. 29. 1086. 11/10. Philadelphia. Pa.) Woy.

A. Heffter, *Über Autens Methode der quantitativen Jodbestimmung im Harn*. Vf. wendet sich gegen die Behauptung KELLERMANNs (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 1. 687; C. 1905. I. 1174), daß bei der Jodbest. im Harn nach der Methode von AUTEN Verluste auftreten, und weist nach, daß im Gegenteil KELLERMANNs Methode fehlerhaft ist. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 433—34. 11/10. Bern. Inst. f. medicin. Chemie u. Pharmak.) ABDERHALDEN.

## Technische Chemie.

Gustav Rauter, *Anorganische chemische Industrie*. Bericht über Fortschritte im 1. und 2. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 268—70. 15/6. 291—93. 1/7. und 385—88. 1/9. Charlottenburg.) Woy.

E. W. Kauffmann, *Mechanische Erzzröstung*. Über den Punkt der Rentabilität der mechanischen Erzzröstung bemerkt Vf. gegenüber LÜTY (S. 934), daß die mechanischen Öfen den Öfen mit Handbetrieb auch ökonomisch überlegen sind. (Z. f. angew. Ch. 18. 1628—29. 13/10. [8/9.] Köln.) BLOCH.

Chr. Dralle, *Glasindustrie*. Bericht über Fortschritte des 2. Halbjahrs 1904. (Chem. Ztschr. 4. 321—24. 15/7. und 345—47. 1/8. Aachen.) Woy.

B. Kirsch, *Über die Zunahme der Zementfestigkeit während einer Dauer von 7—8 Jahren*. Schlackenzement steigt gleich anfangs rasch mit der Festigkeit, geht aber dann nur langsam weiter und fällt vielleicht manchmal sogar. Für Portlandzement ist nach 6—8 Jahren anscheinend die Erhärtung so ziemlich abgeschlossen. Bei Romanzement steigt die Zunahme auch bis 8 Jahre; derselbe würde demnach bei seiner noch größeren Ausgiebigkeit als Schlackenzement auch diesem überlegen sein. Nach 8—15 Jahren scheint keine wesentliche Änderung in der Festigkeit des Portlandzements mehr einzutreten; die höchsten bei reinem Portlandzement beobachteten Werte betragen 107 kg/qcm Zugfestigkeit u. 1000 kg/qcm Druckfestigkeit, und zwar nach 6 Jahren. Die Festigkeitszunahmen waren fast durchweg geringer bei Druck als bei Zug. Bemerkenswert ist, daß ein Zement, der nach den Normen insbesondere bezüglich der Raumbeständigkeit ein ausgesprochener Treiber ist, dennoch ganz vorzügliche Verfestigung mit Normalsand aufwies. Die Erhärtung

mit Sand geht eben nach ganz anderen Grundlagen vor sich als im reinen Zement. Spannungen bilden sich bekanntlich durch Deformationen. Der Sand nimmt keine Änderung während der Erhärtung des umgebenden Zementes an, er deformiert sich höchstens in ganz geringem Malse, also muß der Normalsandmörtel viel kleinere Formänderungen bei einem Treiber anstreben (u. kann so ganz ungefährlich werden), als bei Verwendungen ohne Sand. Man sollte deshalb auch die Volumenbeständigkeitsproben an Kuchen aus Normenmörtel machen, weil damit den Verhältnissen der Praxis nähergekommen wird. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 15. 205—15. 13/10. Wien. Vers.-Anstalt f. Bau- und Maschinenmaterial.)

ROTH-Breslau.

**P. Etz**, *Über Bleiweißfabrikation in Amerika*. Das von WINTELER (S. 656) beschriebene amerikanische Verf. der Bleiweißdarst. ist in Deutschland schon in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts von HERMANN GRÜNEBERG (vgl. MUSPRATT-STOHMANN, Technische Chemie 1868. I. 991) ausgebildet, angewendet und wieder verlassen worden, wohl, weil dem neueren Kammerverf. der Vorzug zu geben ist. (Z. f. angew. Ch. 18. 1630. 13/10. [2/8.] Mülheim-Rhein.)

BLOCH.

**B. Neumann**, *Metallurgie und Hüttenkunde*. Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 391—94. 1/9. und 409—13. 15/9. Darmstadt.)

WOY.

**Lacroix**, *Notiz über das autogene Schweißen von Metallen*. Die autogenen Schweißverf. lassen sich in drei Kategorien einteilen: Aluminothermie, Elektrizität und Gebläseverf. Wie Vf. auf dem IV. internationalen Acetylenkongress in Lüttich mitgeteilt hat, sind die beiden erstgenannten Verf. nur in besonderen Fällen anwendbar u. obendrein noch mit Übelständen behaftet, die dem Verf. der letzten Kategorie fehlen. Er empfiehlt unter den Gebläseverfahren besonders dasjenige mit einem Acetylen-Sauerstoff-Gemisch. Dasselbe gewähre gegenüber dem gewöhnlichen Knallgas den Vorteil höheren Heizwertes, einer günstigeren Flammenregelung und größerer Billigkeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 276. 1/10. Paris.)

HÖNIGSBERGER.

**J. Wolfmann**, *Zuckerfabrikation*. Bericht über Fortschritte bis zum 10. März 1905. (Chem. Ztschr. 4. 251—54. 1/6. 271—74. 15/6. u. 296—97. 1/7. Berlin.)

WOY.

**H. C. Prinsen-Geerligs**, *Schwefelung von Zuckersäften mit schwefliger Säure und mit hydroschwefligsauren Salzen*. In der Rohrzuckerfabrikation wirkt die schweflige S. bei der Saftreinigung als ein neutralisierendes Mittel, bei den weiteren Arbeiten nur als Entfärbungsmittel, doch dann so, daß die Sirupe sauer werden. Dieser Mißstand tritt nicht auf, wenn man statt  $\text{SO}_2$  Na-Hydrosulfit verwendet. Es ist dies ein kräftiges Entfärbungsmittel in alkal. und neutralen Lsgg.; es entfärbt ebenso gut wie  $\text{SO}_2$  in sauren Lsgg., u. die Farbe kehrt ebenso wie beim Bleichen mit  $\text{SO}_2$  wieder zurück. Doch steht der hohe Preis und die große Unbeständigkeit in feuchter, warmer Luft seiner Verwendung bei der Rohrzuckerfabrikation entgegen. (Mededelingen van het proefstation West-Java „Kagok“ te Pekalongan 1905. Nr. 84. 6/10. 15 S. Sep. v. Vf.)

LEIMBACH.

**G. Bornemann**, *Fette und fette Öle*. Bericht über das 2. Halbjahr 1904. (Chem. Ztschr. 4. 249—51. 1/6. Chemnitz.)

WOY.

**Moriz Kitt**, *Chinesisches Holzöl (Elaeococcaöl)*. Vf. gibt eine Übersicht über V., Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Öles, sowie über den Export aus China. Sein Preis ist gegenwärtig geringer als der des Leinöles. Bei dem

bekanntem Gelatinieren des Öles während des Erhitzens scheint es sich unter B. von Glycerin und Akroletn, sowie von flüchtigen Fettsäuren teilweise zu zersetzen, während die freigewordenen Fettsäuren wahrscheinlich innere Anhydride, etwa Laktone, bilden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 241—44. 2/10. Nach einem Sep. aus d. Jahresber. d. Dtsch. Handelsakad. in Olmütz 1905.) HAHN.

**Johannes Hirsch**, *Tetrachlorkohlenstoff im Vergleich zu Benzin bei der Extraktion*. Die Wärmebilanz stellt sich für *Benzin*, D. 0,75, mittlere Siedetemperatur 115°, Verdampfungswärme rund 80 Kal. und spezifische Wärme 0,5, günstiger als für *Tetrachlorkohlenstoff*, D. 1,6, Kp. 76°, Verdampfungswärme 50 Kal. und spezifische Wärme 0,2. Dasselbe gilt auch für den Bedarf an Kühlwasser. Ferner sind die Verdampfungs- u. Manipulationsverluste infolge des höheren Preises des Tetrachlorkohlenstoffs bei diesem etwa dreimal so hoch zu bewerten wie beim Benzin. Dadurch werden nun auch die Vorzüge der Unverbrennlichkeit des Tetrachlorkohlenstoffs u. der dadurch bedingten niederen Versicherungsprämie ausgeglichen. Schließlich aber sind die mit  $\text{CCl}_4$  arbeitenden Extraktionsapparate für Fette teurer als bei Bzn., weil  $\text{CCl}_4$  das Eisen angreift, u. die Apparate daher verbleit sein müssen. (Ztschr. Naphta in Lemberg; Seifensiederzeitung 32. 799—800. 18/10. Berlin.)

ROTH-Breslau.

**S. Kapff**, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei*. Vf. erklärt auch die neuere Angabe ABTs (vgl. S. 583), daß die Chromkali-Ameisensäurebeize zwar lebhaftere, aber nicht genügend walkechte Färbungen liefere, für unrichtig. Die Erfahrung in den größten Färbereien widerlegt die ABTschen Resultate, welche auf irgend einen Fehler in der Beizoperation zurückgeführt werden müssen. (Färberzeitung 16. 309. 15/10. Aachen.) PRAGER.

**C. Schwalbe**, *Farbstoffe*. Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 419—23. 15/9. und 443—45. 1/10. Darmstadt.) WOX.

**F. Pannertz**, *Zur Betriebsuntersuchung der Naphtalinwäscher*. Vf. hat gefunden, daß für die Beurteilung der Frage, wann ein zur Naphtalinwaschung des Leuchtgases dienendes Waschöl unbrauchbar geworden ist, das Sinken des spez. Gewichts des Öls als Kriterium herangezogen werden kann. Ein Waschöl hatte beispielsweise vor Einleitung des Waschprozesses ein spez. Gew. von 1,1110—1,1120, nachdem die Anreicherung von Naphtalin bis zur Unbrauchbarkeit des Öls stattgefunden hatte, war das spez. Gewicht auf 1,0650—1,0600 gesunken. Außer der Best. des spez. Gewichts ist noch nötig, daß in jedem besonderen Fall durch fraktionierte Dest. genau die Grenze der Sättigung des Öls bei bestimmtem spez. Gewicht festgestellt wird. (J. f. Gasbel. 48. 921. 14/10.) HÖNIGSBERGER.

**L. M. Bullier u. L. Maquenne**, *Notiz über die Reinigung des Acetylens*. Zu den steten Verunreinigungen des aus Calciumcarbid bereitetem *Acetylen*, d. s.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  u.  $\text{NH}_3$ , deren Ursprung die Vf. in einer früheren Abhandlung (Revue générale de Chimie pure et appl. 6. 348; C. 1903. II. 643) zu erklären versucht hatten, gesellt sich eine solche mechanischer Natur: der Kalk. Er befindet sich im Zustand feinsten Verteilung; zu seiner vollständigen Entfernung empfehlen die Vf. eine Filtration des Gases. — Mit Nachdruck betonen die Vf. die Notwendigkeit, das erzeugte Acetylen vollständig von dem beigemengtem  $\text{NH}_3$  zu befreien, da es, oft in beträchtlicher Menge vorliegend, auf fast alle zur Entfernung der übrigen Verunreinigungen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ) dienenden Reinigungsmassen ungünstig einwirkt. Man eliminiert es am zweckmäßigsten, indem man es durch W. absorbieren läßt oder das Acetylen über Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke leitet.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$

werden am vollkommensten von einem durch doppelte Umsetzung von Chlorkalk mit Glaubersalz gewinnbaren, sehr porösen Material zurückgehalten.

Die Vff. polemisieren schliesslich noch gegen einige neuere Publikationen, in denen versucht worden ist, die Anwendung unterchlorigsaurer Verbb. zur Acetylenreinigung aus Gründen der Explosionsgefahr zu diskreditieren. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 278—79. 1/10.) HÖNIGSBERGER.

J. Paessler, *Gerberei*. Bericht über Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei im Jahre 1904. (Chem. Ztschr. 4. 293—96. 1/7. 318—21. 15/7. und 347—51. 1/8. Freiberg i/S.) Woy.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

**Kl. 21. Nr. 163757** vom 9/3. 1905. [21/10. 1905].

Peter Bergell, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer kohlehydratarmen Backware*. Bei dem Verf. zur Herst. von *Diabetikerbrot* nach Pat. 163757 (vgl. S. 87) kann nun auch an Stelle der von ihrem Stärkegehalt befreiten Kleie ganz oder teilweise das Mehl der abgesonderten Keimlinge des Getreidekorns als solches oder nach Beseitigung der Stärke durch stärkelösende Fermente zusammen mit reinem *Klebereiweiss* verbacken werden.

**Kl. 4g. Nr. 164113** vom 9/4. 1903. [27/10. 1905].

Guido Bier, Max Sensenschmidt und Julius Bier, Frankfurt a. M., *Bunsenbrenner für Wasserheizvorrichtungen*. Um das Verstopfen der Düse durch abtropfendes Niederschlagswasser bei Bunsenbrennern für Wasserheizvorrichtungen zu verhindern, wird über der Düse im Mischrohr des Brenners wagerecht ein Plättchen gelagert, dessen Mitte möglichst in die verlängerte Achse der Gasausströmungsdüse fällt, und welches so geformt ist, dass das durch die weitmaschigen Siebe des Brennerkopfes auf das Plättchen gelangende Niederschlagswasser abgelenkt wird und seitlich von der Düse in die Mischtrommel des Bunsenbrenners abtropft. An Stelle des Plättchens kann auch mit gleichem Effekt ein mit der Spitze nach oben gerichteter voller Kegel angeordnet werden.

**Kl. 4g. Nr. 164114** vom 27/2. 1904. [23/10. 1905].

Kemper & Damhorst, Berlin, *Brenner für flüssigen Brennstoff mit im Inneren eines ringförmigen Vergasers abwärts zum Brennerkopf geführter Dampfleitung*. Um bei Brennern, bei welchen die durch Erhitzung der Brennflüssigkeit erzeugten Dämpfe und Gase auf dem Wege vom Verdampfungs- und Vergasungsraum bis zur Entzündungsstelle eine Überhitzung durch die Heizflamme selbst erfahren, diese Verdampfung und Überhitzung auch dann in hohem Masse herbeizuführen, wenn der flüssige Brennstoff dem Vergaser unter mässigem Druck, z. B. aus einem wenig höher gelegenen Vorratsbehälter unter Gefälle zufliesst, ist der Verdampfer aus zwei ineinandergestellten Cylindern gebildet, zwischen denen sich der Verdampfungsraum befindet. Aus dem Verdampfungsraum führt die Brenndampfleitung in den vom inneren Cylinder gebildeten Hohlraum abwärts zum Brennerkopf, welcher sich am unteren Ende des Hohlraumes befindet. Bei dieser Gestaltung bestreicht die Flamme unmittelbar und längs der ganzen Höhe die Vergaserwand

und die Speiseleitung, so daß eine reichliche Brennstoffverdampfung und Überhitzung der Dämpfe gesichert ist.

**Kl. 6a. Nr. 164499** vom 30/5. 1903. [21/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163101 vom 23/11. 1902; vgl. Seite 1057.)

**Endo Monti, Turin, Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein, durch Gefrierenlassen.** Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man bei der oder den ersten Verdrängungsoperationen den oberen Teil der Eiskristallmasse durch Wärmezufuhr zum Schmelzen bringt, um auf diese Weise systematisch und in einzelnen Fraktionen die immer verdünnter werdenden Lsgg. zu erhalten, welche zur Verdrängung der 1. Bestandteile bei den folgenden Operationen notwendig sind.

**Kl. 8m. Nr. 163834** vom 27/4. 1902. [23/10. 1905].

**Henry Giesler, Molsheim i. E., Verfahren zur Erzeugung farbiger Muster auf Woll- und Halbwollgeweben.** Zur Erzielung farbiger Druckmuster auf rohen oder ungefärbten Wollgeweben bedruckt man nun diese Gewebe in bekannter Weise mit *Ätzalkalien* u. nimmt das Auffärben bei so niedrigen Temperaturen vor, daß die Farbstoffannahme an den unbedruckten Stellen ausgeschlossen ist. Dabei erfolgt zur Erzeugung von Melange-, Vigoureux-, Buntweberei- etc. Effekten der Aufdruck der Ätzalkalien unter Anwendung der hierfür geeigneten Druckmuster, während die Dauer der Laugeneinw. je nach Erfordern ausgedehnt werden kann, so daß dadurch einmal der Faser ein bestimmter Grad der Affinität zum Farbstoff verliehen, zum anderen, bei wechselnder Dauer der Laugeneinw., eine ganze Reihe von Farbabstufungen in einem Färbbade erzielt werden kann. Außerdem kann das Verf. auch auf aus Wolle und anderen Fasern, wie Baumwolle, Ramie etc., bestehende gemischte Gewebe angewendet werden, da bei dem lauwarmen Färben und bei Verwendung geeigneter Farbstoffe die Farbe der Surrogate sich nicht ändert, und diese daher nachher als Reserve hervortreten. Hierbei kann man auch auf die Farbe der Surrogate derart einwirken, daß man geeignete, die Surrogate färbende Farbstoffe dem lauwarmen Färbbade zusetzt.

**Kl. 8n. Nr. 164123** vom 6/3. 1904. [26/10. 1905].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Erzeugung echter Braunnuancen auf Baumwolle.** Echte Braunnuancen im Baumwolldruck können nun dadurch erzielt werden, wenn man *1,5-Dioxynaphtalin* in alkalischer Lsg., mit oder ohne Zusatz alkalischer Beizen, aufdruckt und dämpft.

**Kl. 12i. Nr. 164355** vom 15/4. 1904. [23/10. 1905].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure.** Es hat sich ergeben, daß die *Vanadinoxydverbindungen* ein vorzügliches Mittel zur Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure bilden. Setzt man nämlich zu einer arsenhaltigen Salzsäure eine indigoblaue schwefel- oder salzsaure Lsg. des Vanadinoxyduls (Vanadindioxyd  $V_2O_3$ ), so tritt, besonders in der Wärme, augenblicklich eine Fällung metallischen Arsens ein. Dieses setzt sich je nach der Konzentration des Arsens als feine Suspension allmählich oder in größeren Flocken schnell zu Boden und ist vorzüglich filtrierbar. Die blaue Farbe des  $V_2O_3$  ist dabei in die grüne des  $V_2O_5$  übergegangen. Technisch wird dabei wie folgt gearbeitet: Man leitet die von den Pfannen oder Öfen kommenden Salzsäuregase durch eine in einem Tongefäße befindliche konzentrierte salzsaure Vanadinoxydullösung und sorgt, z. B. durch Siebböden, für eine möglichst



innige Berührung der Gase mit der Fl. Die Gase werden auf dem Wege durch die Lsg. von ihrem Arsengehalt befreit, und gleichzeitig werden hierbei auch die übrigen Verunreinigungen, wie Chlor, Eisenchlorid, unschädlich gemacht. Ist die Reduktionsfähigkeit der Vanadinlösung erschöpft, in welchem Falle eine vollkommen dunkelgrüne Farbe auftritt, so filtriert man die Lsg. vom ausgefallenen Arsen ab und regeneriert das Vanadinoxydul. Es läßt sich diese Regeneration z. B. bequem elektrochemisch bewerkstelligen, da man Vanadinitrioxyd ( $V_2O_3$ ) kathodisch selbst mit verhältnismäßig hohen Stromdichten schnell und billig in die wirksame Form des Vanadinoxyduls ( $V_2O_4$ ) überführen kann. Dem in dem Pat. 109488 (vgl. C. 1900 II. 227) angegebenen mit Zinnoxidulsalzen arbeitenden Verf. gegenüber zeigt vorliegendes einen bedeutenden Fortschritt. Nach BETENDORF (WAGNERS Jahresberichte 1869, S. 219) fällt nämlich bei Anwendung von Zinnchlorür das Arsen als Metall mit 1,5—4% Sn gemischt aus, was einen wesentlichen Verlust bedeutet. Ferner ist das ausgefallene Arsen viel geringwertiger, als wenn es diesen Zinngehalt nicht hätte; auch ist dieses Zinn kaum in rentabler Weise wiederzugewinnen und geht daher verloren. Bei Verwendung von Vanadinoxidulsalzen dagegen fällt das Arsen rein ohne Beimischung aus, vor allem geht kein Vanadin verloren. Ein zweiter Übelstand noch haftet dem mit Zinnchlorür arbeitenden Verfahren an, der bei vorliegendem vollkommen fortfällt. Bei dem ersteren bildet sich durch Oxydation des Zinnchlorürs Zinnchlorid. Dieses ist aber leicht flüchtig und geht bei der Dest. der gereinigten Salzsäure mit in das Destillat über (HAGER, WAGNERS Jahresberichte 1872, S. 263). Gemäß Patentschrift 109488 soll dieser Übelstand zwar dadurch vermieden werden, daß man das Salzsäure enthaltende Gas in bekannter Weise durch Zinnchlorürlösung hindurchleitet. Der Reinigungsprozeß gelingt aber nur sicher, wenn die Temperatur der Waschflüssigkeit Zimmertemperatur nicht wesentlich überschreitet. Da nun die Gase aus dem Ofen mit viel höherer Temperatur austreten, so ist ein dauerndes Kühlen der Waschvorlage notwendig. Bei Verwendung von Vanadinverb. ist im Gegenteil eine Erwärmung der Waschflüssigkeit wenn auch nicht unbedingt erforderlich, so doch erwünscht, da bei höherer Temperatur die Reduktion des Arsenchlorürs schneller verläuft als in der Kälte. Man kann demnach ohne jede Kühlung arbeiten, ohne deswegen befürchten zu müssen, daß die Salzsäure noch Arsen enthält oder gar vanadinhaltig wird, denn die Vanadinsalze sind im Gegensatz zum Zinnchlorid unter diesen Umständen nicht flüchtig.

Kl. 12i. Nr. 164722 vom 24/7. 1904. [28/10. 1905].

Max Liebig, Warschau, *Verfahren zur Klärung und Reinigung von Kontaktschwefelsäure*. Die Kontaktschwefelsäure, insbesondere die nach GRILLO-SCHRÖDER hergestellte, ist durch Verunreinigungen, welche wahrscheinlich organischer Natur sind, dunkel gefärbt. Durch *Metallsuperoxyd*, wie *Bleisuperoxyd* und *Bariumsuperoxyd* läßt sich nun die dunkel gefärbte Schwefelsäure jeder Konzentration in der Kälte leicht erklären. Beispielsweise setzt man Bleisuperoxyd unter beständigem Rühren in geringem Überschuf zu der S., d. h. so viel, bis das Superoxyd sich nicht mehr löst, bezw. bis es braun gefärbt zu Boden fällt. Die Säure erwärmt sich hierbei, aus welchem Grunde bei der Behandlung von rauchender S. der Zusatz der Bleiverbindung nur allmählich erfolgen kann. Sodann wird durch ein Sandfilter filtriert. Das Filtrat ist wasserhell, färbt nicht nach und ist frei von Verunreinigungen, insbesondere auch von schwefliger S. und Eisen (bis auf Spuren des letzteren). Rauchende Säure wird bei der Behandlung mit den Superoxyden nicht völlig wasserhell, sondern nimmt eine gelbliche Färbung an. Mit anderen Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd kann dieser Effekt nicht erzielt werden.

Kl. 12m. Nr. 163541 vom 28/2. 1904. [17/10. 1905].

**Chemische Fabrik in Billwärder, vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumchromat aus Chromeisenstein.** Natriumchromat läßt sich auf elektrolytischem Wege darstellen, indem man Luft oder sauerstoffhaltige Gase über die nach Art der Natriumdarst. elektrolysierte Schmelze des *Ätznatrons* und *Chromeisensteins* leitet, wobei aus dem abgeschiedenen Natriummetall und dem Sauerstoff der zugeleiteten Luft Natrium-superoxyd gebildet wird, welches den Chromeisenstein zu Natriumchromat aufschließt unter fortwährender Wiederbildung von *Natriumsuperoxyd*, wobei letzteres als Sauerstoffüberträger dient, und in kurzer Zeit ein vollständiger Aufschluß des Chromeisensteins erzielt wird.

Kl. 12m. Nr. 163814 vom 28/2. 1904. [11/10. 1905].

**Chemische Fabrik in Billwärder, vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zum Aufschließen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten.** Nach Pat. 151132 (vgl. C. 1904. I. 1306) wird *Chromeisenstein* in Kaliumchromat umgewandelt, indem man Chromeisenstein und *Ätzkali* zusammenschmilzt und für reichliche Luftzufuhr sorgt. Die Aufschließung soll nach diesem Verf. schon bei etwa 300° beginnen, während bei dem sonst üblichen Schmelzen mit Soda, Kalk, Pottasche u. dergl. Temperaturen bis zu 1000° nötig sind. Die Aufschließung dieses Chromerzes läßt man noch vorteilhafter mit dem billigeren *Ätznatron*, ebenfalls bei niedriger Schmelztemperatur (509—600°) erzielen, wenn man der Schmelze einen bei dieser Temperatur beständigen *Sauerstoffüberträger* beimischt, im übrigen aber Luft oder sauerstoffhaltige Gase überleitet. Als Sauerstoffüberträger eignen sich alle jene Stoffe, die auch schon bei den älteren, mit hohen Temperaturen arbeitenden Verff. Anwendung finden, wie *Manganate*, *Permanganate*, *Kupferoxyd*, *Bleioxyd*, *Eisenoxyd*, welche ihren Sauerstoff an das Chromoxyd oder das Eisenoxydul des Chromeisensteins abgeben und sich in Berührung mit der übergeleiteten Luft beständig neu oxydieren. Diese Sauerstoffüberträger spielen also die Rolle, welche nach dem Verfahren des Pat. 151132 das *Ätzkali* selbst übernehmen soll; *Ätznatron* allein ohne Sauerstoffüberträger läßt jedoch weder eine hohe Ausbeute an Chromat noch die Verarbeitung der Schmelze bei niedriger Temperatur zu, während andererseits Sauerstoffüberträger, im Verein mit Pottasche, Kalk und dergleichen der Schmelze zugesetzt, eine hohe Schmelztemperatur verlangen.

Kl. 12o. Nr. 164292 vom 8/1. 1903. [21/10. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren.** Behandelt man  $\alpha$ -Nitroanthrachinone mit schwefligsauren Salzen, so wird die Nitrogruppe leicht gegen die Sulfogruppe ausgetauscht, und man gelangt so zu den entsprechenden Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren. Diese Rk. geht leicht vor sich, und es genügt z. B. schon, die Nitroanthrachinone (am besten in Pastenform) mit Lsgg. von Sulfiten auf Wasserbadtemperatur zu erhitzen. So entsteht beim Kochen von  $\alpha$ -Nitroanthrachinon beim Kochen mit wss. Natriumsulfitlg. *Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure* (vgl. Pat. 149801; C. 1904. I. 1043); aus *1,8-Dinitroanthrachinon* gewinnt man die gemäß Pat. 157123 (vgl. C. 1905. I. 57) erhältliche *1,8-Anthrachinondisulfosäure*, aus *1,5-Dinitroanthrachinon* entsteht *1,5-Anthrachinondisulfosäure*.

Kl. 12p. Nr. 164424 vom 25/5. 1904. [17/10. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat.** Es wurde gefunden, daß das wl. Bariumsalz des Theobromins, welches z. B. erhalten

wird durch Versetzen einer Lsg. von Theobrominnatrium mit der eines I. Bariumsalzes, z. B. Chlorbarium, in ein II. Doppelsalz übergeht bei Behandlung mit 2 Mol. Natriumsalicylat auf 1 Mol. Theobromin. Zur Gewinnung dieses neuen Doppelsalzes kann man entweder das *Theobrominbarium* isolieren und dieses durch Behandlung mit Natriumsalicylatlsg. in berechneter Menge auflösen, oder man kann die Bildung des Doppelsalzes in einer Operation vornehmen, indem man eine Lsg. des Theobrominnatriums mit 2 Mol. *Natriumsalicylat* versetzt u. dann ein lösliches Bariumsalz, z. B. Chlorbarium, in berechneter Menge hinzugefügt. In beiden Fällen gewinnt man aus der erhaltenen Lsg. das Doppelsalz in trockener Form durch Eindampfen, und zwar am besten im Vakuum. Im zweiten Falle erhält man hierbei das Doppelsalz in Mischung mit dem aus der Umsetzung des Theobrominnatriums u. Bariumsalzes nebenher entstandenen anorganischen Salz. Das Präparat besitzt die diuretische Wirkung des Theobromins und gleichzeitig die blutdruckerhöhende Wrkg. des Chlorbariums.

**Kl. 12 p. Nr. 164425** vom 14/7. 1904. [19/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156900 vom 2/9. 1903; früheres Zus.-Patent 156901; vgl. C. 1905. II. 731.)

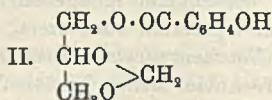
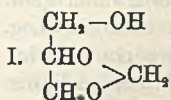
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten*. Ähnlich wie die gemäß den Patenten 156900 u. 156901 erhältlichen Aminodimethylxanthine der Theophyllin- und der Paraxathinreihe kann man auch Aminotheobromin u. dessen Alkyl- u. Arylderivate darstellen, indem man Ammoniak oder Amine auf 8-Brom- oder 8-Chlortheobromin einwirken läßt. Die so erhaltenen 8-Aminotheobromine zeigen dieselben wertvollen Eigenschaften wie die nach den Verf. der Patente 156900 u. 156901 darstellbaren Aminodimethylxanthine. Zur Darst. von *8-Aminotheobromin* wird *8-Bromtheobromin* mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß ungefähr 9 Stdn. auf 180° erhitzt. Das 8-Aminotheobromin kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser; bei 350° bräunt es sich und schm. gegen 400° unter Zers.; es ist wl. in W., ll. in starker Salzsäure und wird von verd. Alkalilaugen leicht aufgenommen. Das Natriumsalz ist schön kristallinisch und wl. in W. Das *8-Dimethylamintheobromin*, aus 8-Bromtheobromin und 33%ig. Dimethylamin, kristallisiert in kleinen, derben Prismen (aus h. W.), schm. bei 270°. Das *8-Phenylaminotheobromin* bildet feine Nadelchen, die gegen 350° unter Dunkelfärbung schmelzen.

**Kl. 12 q. Nr. 163515** vom 9/5. 1903. [11/10. 1905].

Eduard Lippmann, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin*. Das neue Verf. besteht in der Verseifung des *Phenylglycinamylesters* mit wss. konz. Natronlauge u. Abscheidung des *Phenylglycins* unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Amylalkohols. Man hat zur Darst. von Phenylglycin zwar auch schon den Phenylglycinäthylester verwendet (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2270), jedoch ist dieses Verf. technisch nicht anwendbar. Der Phenylglycinäthylester läßt sich nämlich, wie nachgewiesen wurde, nur durch alkoholisches Alkali verseifen; nun ist aber das alkoh. Alkali im vorliegenden Falle für die Erzeugung von Phenylglycin zu teuer, da es ein reines und deshalb kostspieliges Präparat darstellt, und auch die Wiedergewinnung des Äthylalkohols zu umständlich und mit zu großen Verlusten verbunden ist. Der *Phenylglycinamylester*, aus Monochloressigsäureamylester und Anilin in der Wärme erhalten, stellt, aus Bzl. umkristallisiert, weißliche, lichtdurchlässige und durch Sonnenlicht nachdunkelnde Plättchen, F. 37–39°, dar, die unl. in W., ll. in Ä., Bzl., Amylalkohol etc. sind. Man erhält ihn in nahezu theoretischer Ausbeute.

**Kl. 12q. Nr. 163518** vom 30/4. 1904. [9/10. 1905].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinformalester.** Verestert man *Glycerinformal* (I) mit *Salicylsäure*, so gelangt man zu dem bisher unbekanntem *Salicylsäureglycerinformalester* (II.), der insbesondere



als lokales Antirheumatikum geeignet ist. Der *Salicylsäureglycerinformalester* stellt eine ölige Fl. dar vom D<sup>16</sup>. 1,344. Sie siedet

gegen 200° bei 12 mm Druck unter geringer Zers., ist ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Ricinusöl, etwas schwerer l. in Oliven- u. Sesamöl, unl. in W., P.Ae., Glycerin und Vaseline. Durch verd. SS. und Alkalien wird der Ester in *Salicylsäure*, Glycerin und *Formaldehyd* gespalten.

**Kl. 12q. Nr. 164128** vom 3/12. 1903. [17/10. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester.** Der analoge therapeutische Eigenschaften wie der wegen seines unerträglichen Geruches nicht beliebte *Salicylsäuremethylester* (*Gaultheriaöl*) besitzende *Salicylsäuremonoglykolester* (geruchloses, stark lichtbrechendes, wasserlösliches Öl, Kp<sub>15</sub>. 173°, dessen alkoh. Lsg. durch Eisenchlorid violett gefärbt wird) wird erhalten, wenn man *Salicylsäure* u. *Glykol* (*Äthylenglykol*) mit Hilfe starker Säuren esterifiziert.

**Kl. 12q. Nr. 164129** vom 13/3. 1904. [10/10. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthrachinonaryläther.** Behandelt man die *Oxyanthrachinonalkyläther* mit konz. Schwefelsäure, so werden sie leicht verseift. Die nach dem Verf. des Patents 158 531 (vgl. C. 1905. I. 1517) darstellbaren *Aryläther* der *Oxyanthrachinone* dagegen werden bei Einw. von konz. Schwefelsäure und anderen Sulfurierungsmitteln glatt sulfuriert. Im allgemeinen verläuft die Rk. in der Weise, daß zuerst der *Arylrest* und später der *Anthrachinonrest* substituiert wird. Die so erhaltenen *Sulfosäuren* sind zum Teil selbst Farbstoffe, zum Teil wichtige Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen.

*Erythrooxyanthrachinonphenyläthersulfosaures Kalium*, aus *Erythrooxyanthrachinonphenyläther* durch Behandeln mit Schwefelsäure n. Aussalzen mit Chlorkalium; ll. (gelb) in W. — *Anthrarufindiphenyläthersulfosaures Kalium*, aus *Anthrarufindiphenyläther*, langgestreckte Prismen, mälsig wl. (gelb) in W. — *Anthrarufindiphenyläthersulfosaures Natrium*, wie das vorige durch Sulfurierung unter stärkeren Reaktionsbedingungen; gekrümmte, haarfeine Nadeln, leichter l. (gelb) in W. Das Kaliumsalz bildet prismatische Kristalle. — *Chryszindiphenyläthersulfosaures Kalium*, aus *Chryszinphenyläther*, zll. (gelb) in W. — *Anthrarufindi-o-kresyläthersulfosaures Kalium*, aus *Anthrarufindi-o-kresyläther*, mikroskopisch kleine, glänzende Kristalle, mälsig wl. (gelb) in W. — *1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläthersulfosaures Kalium*, aus *1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläther*, rote, glänzende Blättchen, l. (orange) in W. — *1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinonsulfosaures Kalium*, aus *1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon*, rote, gelbglänzende Nadeln, l. (rot) in W.

**Kl. 12q. Nr. 164130** vom 27/8. 1904. [10/10. 1905].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide.** *Arylsulfamide* mit freier Parastellung liefern nach der im Pat. 157 859 beschriebenen Nitrierungsmethode [verd. Salpetersäure mit oder ohne Zusatz eines Lösungs-

mittels (A., Ä., Bzl., Aceton) in der Wärme vgl. C. 1905. I. 415] in fast theoretischer Ausbeute Paranitroderivate, dagegen ergeben die p-substituierten, aromatischen Aryl- und Alkarylsulfamide nach dieser Methode glatt Orthonitroderivate. Diese können durch Abspaltung des Arylsulfoestes mittels konz. Schwefelsäure in der Kälte leicht in die entsprechenden o-Nitrosamine übergeführt werden. Durch Reduktion werden aus den o-Nitroarylsulfamiden Aminoderivate erhalten, die ebenso durch Abspaltung des Arylsulfoestes in o-Diamine übergeführt werden können. Die neuen Prodd. sollen in der Farbstofffabrikation Verwendung finden. Die als Ausgangsmaterial dienenden *Arylsulfamide* werden durch Behandlung der p-substituierten primären oder sekundären aromatischen Basen mit Benzolsulfo- oder p-Toluolsulfochlorid unter Zusatz von Alkalicarbonat oder Ätzalkali dargestellt.

*o-Nitro-p-chlor-p-tolylsulfoanilid*, aus *p-Tolylsulfo-p-chloranilid* [aus p-Toluolsulfochlorid und p-Chloranilin,  $C_6H_4 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1 \cdot Cl^1$ ], weiße Prismen, F. 119°.  $C_6H_3(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(NO_2)^2 \cdot Cl^1$ , gelbe Nadelchen, F. 110°. — *o-Nitroderivat aus p-Tolylsulfo-p-toluidid* [aus p-Toluolsulfochlorid u. p-Toluidin,  $C_6H_4 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(CH_3)^4$ ], weiße Prismen, F. 118°,  $C_6H_3 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(NO_2)^2(CH_3)^4$ , gelbe Nadelchen, F. 98°. — *o-Nitroderivat aus p-Tolylsulfo-p-phenetidid* aus p-Toluolsulfochlorid u. p-Phenetidin,  $C_6H_4 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1(O \cdot C_2H_5)^4$ , weiße Nadeln, F. 105°,  $C_6H_3 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^1 \cdot (NO_2)^2(O \cdot C_2H_5)^4$ , gelbe Nadeln, F. 94°. — *o-Nitroderivat*,  $C_{10}H_6 \cdot (NO_2)^1(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^2$ , gelbe Nadeln, F. 159°, aus dem aus p-Toluolsulfochlorid und 2-Naphtylamin erhaltenen Sulfamid,  $C_{10}H_7 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)^2$ , weiße Prismen, F. 133°. — *o-Nitroderivat*,  $C_6H_3 \cdot (N \langle \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \rangle)^1(NO_2)^2(CH_3)^4$ , gelblichweiße Nadelchen, F. 127°, aus dem aus p-Toluolsulfochlorid und Äthyl-p-toluid erhaltenen Sulfamid,  $C_6H_4 \cdot (N \langle \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \rangle)^1(CH_3)^4$ , weiße Nadeln, F. 71°. — *3-Nitro-4-phenylsulfo-p-toluidid*, aus *Phenylsulfo-p-toluidid* [aus Benzolsulfochlorid u. p-Toluidin,  $C_6H_4(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^1(CH_3)^4$ ], weiße Nadeln, F. 121°,  $C_6H_3 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^1 \cdot (NO_2)^2(CH_3)^4$ , gelbe Prismen, F. 89°. — *1-Nitro-2-phenylsulfonaphtylamin*, aus *Phenylsulfo-2-naphtylamin* [aus Benzolsulfochlorid und 2-Naphtylamin,  $C_{10}H_7 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^2$ ], dicke, weiße Prismen, F. 100°,  $C_{10}H_6 \cdot (NO_2)^1(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^2$ , gelbe Prismen, F. 156°. — *o-Nitroderivat*,  $C_6H_3 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^1(NO_2)^2(O \cdot C_2H_5)^4$ , gelbe, filzige Nadeln, F. 72°, aus dem aus Benzolsulfochlorid und p-Phenetidin erhaltenen Sulfamid,  $C_6H_4 \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^1 \cdot (O \cdot C_2H_5)^4$ , weiße, filzige Kristallnadeln, F. 136°.

**Kl. 12r. Nr. 163623** vom 1/3. 1904. [10/10. 1905].

Ludwig Scholvien, Grünau (Mark), *Verfahren zur Nutzbarmachung von Wassergasteer*. Zur Gewinnung eines neuen Prod. aus dem *Wassergasteer* wird dieser zunächst vollständig, zweckmäßig nach dem in der Patentschrift 161236 (vgl. S. 184) beschriebenen Verf. entwässert, worauf er in Retorten ohne Gefahr destilliert werden kann. Diese Dest. ist notwendig behufs Trennung der flüchtigen Bestandteile von dem Pech. Man destilliert zweckmäßig, bis als Rückstand nur Pech verbleibt, u. hat dann in dem rohen Destillat dasjenige Material, aus welchem das in Rede stehende neue Prod. gewonnen wird. Zu diesem Zwecke behandelt man das Destillat, wie es für andere Teeröldestillate bereits bekannt ist, behufs Abscheidung von teerigen u. öligen Stoffen mit S., beispielsweise Schwefelsäure, entsäuert es sodann durch Behandeln mit Alkali und destilliert. Hierbei geht zunächst ein völlig wasserklares, leicht bewegliches Destillat über, das schwach äth. riecht. Sobald das Übergehende eine gelbliche Farbe anzunehmen und ölig zu werden beginnt, wird es von dem zuerst übergegangenen farblosen Destillat getrennt aufgefangen, nochmals mit S. behandelt, mit Alkali entsäuert und von neuem destilliert, wobei wieder ein farbloses Prod. erhalten wird, das man mit dem zuerst erhaltenen farb-

losen Destillat vereinigt. Die Säurebehandlung des Rohdestillats muß unbedingt erfolgen, da anderenfalls selbst bei wiederholtem Destillieren, bezw. Fraktionieren kein völlig entfärbtes und von teerigen und öligen Bestandteilen freies Prod. erhalten wird. Die Entfernung dieser Bestandteile ist aber notwendig, denn anderenfalls würde die Verwendbarkeit des Prod. für viele Zwecke stark beeinträchtigt werden. Das so aus dem Wassergasteer gewonnene neue Prod. ist wasserklar und hat das ungefähre D. 0,860—0,920, während die Petroleumbenzine bekanntlich ein D. von 0,662—0,750 besitzen. Auch bezüglich seines Lösungsvermögens unterscheidet sich das erhaltene Prod. wesentlich von den Petroleumdestillaten, indem es viele Stoffe, so das Paragummi, löst, welche von letzteren nicht gelöst werden. Es ist schwefelfrei und auch frei von Phenolen, siedet bei etwa 100—240° und enthält neben Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen und einer Spur Naphtalin der Hauptmasse nach KW-stoffe von noch nicht aufgeklärter Natur. Es besitzt einen höheren Entflammungspunkt (ca. 30°) als die Petroleumdestillate, weshalb es besser, z. B. als Betriebsmittel für Motoren als diese zu verwenden ist.

**Kl. 16r. Nr. 163628** vom 6/10. 1901. [19/10. 1905].

C. A. B. Steenstrup, Kopenhagen, *Verfahren zur Umwandlung der im Knochenmehl enthaltenen Sulfite in Sulfate*. Das von der Entleimung des Knochenmehls mittels schwefliger S. oder nach der Bleichung desselben mit dieser S. in ihm zurückbleibende Calciumsulfid ist der Verwendung dieses Stoffes als Düngemittel hinderlich; zur Umwandlung desselben in Calciumsulfat wird nun solches *Knochenmehl*, in einer Lsg. von primärem Calciumphosphat suspendiert, der Einw. eines elektrischen Gleichstromes unterworfen. Dabei setzen sich zunächst Sulfid u. Phosphat nach der Gleichung:  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_3 = 2\text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$  um; letztere wird elektrolytisch zu Schwefelsäure oxydiert, die das ausgeschiedene sekundäre Calciumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) unter B. von primärem Calciumphosphat u. Gips wieder in Lsg. bringt. Der Gips wird abgeschieden, und die Lsg. des primären Calciumphosphats dient wieder zur Behandlung einer neuen Menge Knochenmehl.

**Kl. 17g. Nr. 162702** vom 24/1. 1901. [27/10. 1905].

Raoul Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Gewinnung flüssiger Luft*. Das Verf. bezweckt, Luft bei der verhältnismäßig hoch liegenden kritischen Temperatur in gewerblich verwertbarem Maße in flüssige Form überzuführen. Der kritischen Temperatur der Luft entspricht ein Druck von 53 Atmosphären. Die Temperatur, bei welcher Luft beim Atmosphärendruck in fl. Zustände bestehen kann, beträgt etwa 50° weniger als die kritische Temperatur. Um daher bereits bei ihrer kritischen Temperatur von —145° verflüssigte Luft in Versandgefäße zu bringen oder sie für beliebige technische Zwecke aufzubewahren, muß man sie nicht allein von dem Druck von 52 Atm. entlasten, sondern im fl. Zustande noch um weitere 50° abkühlen. Dies war bisher in technisch lohnender Weise nicht möglich, und es ist daher von der Verflüssigung der Luft bei dieser hohen Temperatur für technische Zwecke abgesehen worden; gemäß dem neuen Verf. geschieht die Abkühlung auch, wie man bisher schon versucht hat, durch Druckentlastung, aber man läßt sie dabei sofort gegen die Flügel einer mit möglichst wenig Reibung gelagerten Turbine strömen, welche durch die für ihre Drehung erforderliche Arbeit dem Flüssigkeitsstrahl so viel Wärme entzieht, daß nur ein geringer Bruchteil bei der Ausströmung vergast, wobei die sich entwickelnden Dämpfe dazu benutzt werden, die bereits bei ihrer kritischen Temperatur verflüssigte Luft vor dem Ausströmen noch etwas vorzukühlen. Die Verflüssigung der von Anfang an unter dem kritischen Druck stehenden Luft bewirkt man zweckmäßig in bekannter Weise durch stufenweise

Abkühlung unter Benutzung der aus fl., schwefeliger S. und Kohlensäure bestehenden Mischung „FL. PICTET“.

**Kl. 18 a. Nr. 163465** vom 11/11. 1903. [9/10. 1905].

**Thomas Rouse**, London, *Verfahren zum Brikettieren mulmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung und nachträgliches Härten*. Zum Einbinden der mulmigen Eisenerze werden letztere mit einer h. 2%<sub>ig</sub>. Wasserglaslg. gemischt und nach der Formgebung in einer offenen Kammer der Einw. eines Gemisches von h. Luft u. Dampf unter Vermeidung der Kondensation des Dampfes unterworfen.

**Kl. 18 b. Nr. 163519** vom 23/7. 1904. [9/10. 1905].

**Elektrostahl**, G. m. b. H., Remscheid-Hasten, *Verfahren der Erzielung an Metalloxyden armer Schlacken bei der Flußeisenerzeugung im Herdofen*. Um bei der Flußeisenerzeugung den Gehalt der sich bildenden Schlacke an Metalloxyden zu vermindern, u. so dem starken Metallverlust vorzubeugen, wird nun den Schlacken Calciumcarbid oder Siliciumcarbid oder eine Mischung beider Stoffe in einem sich nach dem Gehalt der Schlacken an Kalk oder Kieselsäure richtenden Verhältnis zugesetzt, damit bei der Reduktion der Metalloxyde aus den Carbiden gebildetes Calciumoxyd, bezw. Siliciumoxyd, sich gerade zu Calciumsilikat verbinden können.

**Kl. 18 b. Nr. 164152** vom 6/5. 1904. [24/10. 1905].

**Benjamin Talbot**, Leeds (England), *Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen und -stahl aus Roheisen im Flammofen unter Anwendung einer an Kalk und Eisenoxyden reichen Schlacke*. Mittels einer solchen Schlacke reinigt man bisher bereits geschmolzenes Roheisen, doch wird dabei die Schlacke zuerst im Ofen erzeugt und dann das fl. Roheisen zufließen gelassen. Rationeller wird dies Verf. nun in einem an sich bekannten zweierdigen Flammofen ausgeführt, um bei abwechselnder Neubeschickung der beiden Herde die Schlacke des jeweilig fertig gestellten Metallbades ohne Wärmeverlust in den zweiten Herd überführen und dort zum Vorfrischen des neuen Einsatzes ausnutzen zu können.

**Kl. 18 c. Nr. 163376** vom 10/4. 1904. [9/10. 1905].

**Cyanid-Gesellschaft**, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl*. Das neue Verf. besteht darin, daß technisches Calciumcyanamid ( $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ ) — event. unter Zusatz eines Alkalisalzes — als Packmasse für die zu zementierenden Gegenstände benutzt wird. Durch den Zusatz des als Flufsmittel dienenden Alkalisalzes wird bewirkt, daß erst bei solchen Temperaturen Cyanalkali entsteht, bei welchen das eingesetzte Metall Kohlenstoff aufnehmen kann, infolge dessen Verluste an Cyan durch vorzeitiges Verdampfen somit nach Möglichkeit vermieden werden. Auch sollen Explosionen bei dem Ablöschen der aus dem Zementierkassen eben herausgenommenen Gegenstände, wie solche hierbei bei Verwendung von Carbiden vorkommen sollen, nicht zu befürchten sein.

**Kl. 18 c. Nr. 163377** vom 24/7. 1904. [9/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163376 vom 10/4. 1904; vgl. vorstehend.)

**Cyanid-Gesellschaft**, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl*. An Stelle des technischen Calciumcyanamids können nun auch reines Calciumcyanamid und die Cyanamide der Alkalien und alkalischen Erden oder deren Derivate: Cyanamid, Dicyanamid u. Tricyanamid (Melamin), die ebenfalls leicht, gegebenenfalls in Ggw. von Flufsmitteln, in Cyanide übergeführt werden, zur Zementierung von Eisen und weichem Stahl oder zur Stahlhärtung Verwendung finden.

Kl. 21f. Nr. 162705 vom 11/4. 1899. [10/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 138135 vom 10/1. 1898; vgl. C. 1903. I. 209.)

**Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges.**, Berlin, *Aus Osmium mit oder ohne Gehalt an anderen Platinmetallen bestehende Glühfäden für elektrische Vakuumlampen.* Der neue Osmiumfaden ist charakterisiert durch einen kleinen Gehalt an *Kohlenstoff, Thorium, Niobium, Tantal, Titan, Silicium* oder anderen leichter als Osmium oxydierbaren Metallen, besonders seltenen Erdmetallen mit oder ohne einen Gehalt an Oxyden derselben Metalle; er soll sich durch eine Reihe wertvoller Eigenschaften vor den alten Osmiumfäden auszeichnen. Die Herst. geschieht in der Weise, daß die Oxyde der Metalle (Thorium, Niobium u. dgl.) durch Kohlenstoff oder die im Faden okkludierten reduzierenden Gase auf oder im Osmiumfaden in Weißglut völlig oder teilweise reduziert werden.

### Bibliographie.

- Dinet, H.**, Recherches sur quelques dérivés de l'Acide sulfosalicylique. Lyon 1905. gr. in-8. 60 pg. Mark 3.
- Fischer, E.**, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 7., neu durchgesehene und vergrößerte Auflage. Braunschweig 1905. kl. 8. IV und 100 SS. mit 19 Figuren. Mark 2,50.
- Kayser, E.**, Les Levures. Caractères morphologiques et physiologiques; application des levures sélectionnées. 2. édition. Paris 1905. 8. 213 pg. av. 23 figures. Mark 2.
- Kraeger, J.**, Chemische Analyse u. chemische Warenprüfungen. Wien 1905. 8. V u. 133 SS. mit 51 Figuren. Mark 2,40.
- Kraft, F.**, Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1905. gr. 8. XII u. 797 SS. mit Figuren. Mark 15.  
Anorganische Chemie. 5. Auflage. 1904. 539 SS. mit 1 Spektraltafel u. Figuren. Mark 9.
- Künkler, A.**, Die Harzindustrie. Heft 2: Harzöl- u. Harzprodukte; Schmiermittel, Peche und andere. Rohrbach-Heidelberg 1905. 8. 62 SS. Mark 1,75.  
Teil 1. 1897. 49 SS. mit 1 Fig. Mark 1,60.
- Matuschek, J.**, Kurze Darstellung der historischen Entwicklung der Explosivstoffe, deren Herstellung und Anwendung. Trautenau 1904. 8. 14 SS. Mark 1,20.
- Püschel, A.**, Über radioaktive Stoffe. Leitmeritz 1904. 8. 12 SS. Mark 1.
- Richter, M. M.**, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der Tabellen der Kohlenstoffverbindungen „nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet“. Supplement III (Literaturjahre 1903 u. 1904). Hamburg 1905. gr. 8. 579 SS. Mark 18,60.  
Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 1900. 2482 SS. Mark 70,20. — Supplement I u. II (bis Schlufs 1902) 1901—1903. 383 u. 499 SS. Mark 26.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band X. Heft 3 und 4. **Vieweg, W.**, Die Chemie auf der Weltaussellung zu St. Louis 1904. Stuttgart 1904. gr. 8. 96 SS. Mark 2,40.
- Uhley, E.**, Chemical Analysis of Glassmakers. Pittsburgh 1904. 8. 136 pg. with illustrations. cloth. Mark 25.
- Wanklyn, J. A.**, Sewage-Analysis. 2. edition. London 1905. 8. cloth. Mark 7,80.