

Chemisches Central-Blatt.

1905 Band II.

Nr. 21.

22. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Berthelot, *Untersuchung über die chemische Vereinigung. Die Anwendung der heifs-kalten Röhre beim Studium chemischer Reaktionen.* (Cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 905; C. 1905. I. 1354.) Den früher beschriebenen Verss. sind die folgenden nachzutragen: N und H vereinigen sich bei 1300° auch nicht spurenweise; NH_3 andererseits wird vollständig zersetzt. Auch bei Ggw. von HCl tritt keine Vereinigung ein. HCl wird bei 1300° nicht zersetzt. Bei 600° findet langsame Zers. von NH_3 statt; bei 800° ist sie rascher, so das nach 1 Stde. etwa 10% zersetzt sind. H_2S wird bei 1-stdg. Erhitzen auf 1300° etwas zersetzt, jedoch ist diese Spaltung nur bei plötzlicher Abkühlung wahrnehmbar. Bei langsamer Abkühlung tritt offenbar Wiedervereinigung ein. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 174—95. Oktober.)

SACKUR.

J. J. Van Laar, *Etwas über das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf chemische Gleichgewichtsprobleme.* Als Abschluss seiner Ausführungen (S. 2. 191. 734 u. 1067), die den Zweck gehabt haben, darzutun, das die Verwendung des thermodynamischen Potentials an Stelle des osmotischen Druckes bei der Erklärung physikalisch-chemischer Fragen auf einfachem Wege zu sicheren Resultaten führt, kommt Vf. auf elektromotorische Gleichgewichte und die galvanischen Elemente zu sprechen. (Chemisch Weekblad 2. 653—71. 14/10. [18/9.] Hilversum.)

Louis Kahlenberg, *Über das Problem der Lösungen.* Wie Vf. in Übereinstimmung mit vielen älteren und neueren Forschern ausgeführt hat (Philos. Mag. [6] 9. 214; C. 1905. I. 712), sind die Lsgg. nicht als physikalische Mischungen, sondern als chemische Verb. variabler Zus. aufzufassen. Beim Studium der Dampfspannungen, Gefrierpunkte u. Kpp. zeigen sich deutlich Merkmale stöchiometrischer Verhältnisse, besonders in konzentrierten Lsgg. chemisch-analoger Stoffe. NaCl scheint, in W. gel., etwa das halbe Mol.-Gew., dialysierte SiO_2 , ein sehr hohes Mol.-Gew. zu haben. Dies rührt daher, das NaCl eine sehr starke, SiO_2 eine sehr geringe Affinität zum W. hat und daher dessen Dampfdruck in verschiedenem Mafse erniedrigt. Wäre NaCl mit W. nicht verbunden, so müfste eine Lsg. von NaCl dieselbe Dampfspannung besitzen wie reines W. Es wäre von grosser Wichtigkeit, genaue Dampfspannungsmessen für Lösungen auszuführen, mit besonderer Berücksichtigung der Knickpunkte, welche die betreffenden Kurven zeigen. (Chem.-Ztg. 29. 1081—83. 11/10. Univ. of Wiskonsin.)

SACKUR.

E. Warburg, *Über die Wirkung der Bestrahlung, den Einflufs der Temperatur und das Verhalten der Halogene bei der Spitzenentladung.* (Ann. der Physik [4] 18. 128—39. — C. 1905. II. 5.)

W. A. ROTH-Berlin.

R. Luther, *Aufgaben der Photochemie.* Trotz ihrer eminenten theoretischen u. praktischen Bedeutung ist die Photochemie relativ wenig bearbeitet. Alle durch

Licht veränderten Vorgänge sind Oxydations- oder Reduktionsreaktionen. Der Einfluß des Lichtes kann sich auf eine Veränderung des Gleichgewichtes oder der Geschwindigkeit erstrecken; letztere wird durch Licht stets vermehrt, nie verzögert. Es werden eingehend die Beziehungen zwischen der Absorption, der Reaktionsfähigkeit und der Lichtempfindlichkeit der Stoffe erörtert und die wichtigsten Aufgaben der Photochemie angegeben. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 257—72. September. [14/8.]) SACKUR.

Karl Hahn, *Die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen*. Alle Körper, die von Röntgenstrahlen getroffen werden, erhalten positive Ladung. Sehr dünne Platten laden sich stärker auf als dicke, und zwar ist der Unterschied um so größer, je kürzer die Bestrahlungsdauer ist. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit ist gering. Das Potential der bestrahlten Platte ist abhängig von der mit der Platte verbundenen Kapazität, von der Bestrahlungsdauer (für Bestrahlungen, die über 20 Sekunden währen, wird das Potential fast konstant), von der Art der Strahlen (harte Strahlen laden stärker auf als weiche), von der Natur des Metalls, von dem umgebenden Gas. In Luft ist das Potential höher als in CO_2 . Das Potential ist um so größer, je größer das Atomgewicht, u. je elektronegativer das Material ist. Der Einfluß des Atomgewichts macht sich besonders bei harten Strahlen bemerkbar, die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe bei weichen Strahlen. Sekundärstrahlen wirken der Ladung entgegen; dadurch erklären sich die widersprechenden Befunde früherer Autoren. PASCHEN (Ann. der Physik [4] 14. 164 u. 389; C. 1904. I. 1164 u. II. 178) spricht die γ -Strahlen als Kathodenstrahlen von äußerst hoher Geschwindigkeit an. Wo Kathodenstrahlen von genügend hoher Geschwindigkeit auftreten, sind Röntgenstrahlen vorhanden und vice versa. Unter der Ra-Strahlung muß also eine den Röntgenstrahlen entsprechende Strahlenart vorhanden sein: die γ -Strahlen. PASCHENS Verss. sind zu erklären, wenn man die γ -Strahlen als Röntgenstrahlen unter Berücksichtigung ihrer sekundäre Kathodenstrahlen erzeugenden Wrkg. auffaßt. (Ann. der Physik [4] 18. 140 bis 171. 12/10. [10/8.] Gießen.) W. A. ROTH-Berlin.

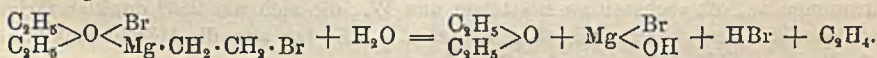
W. H. Julius, *Dispersionsbanden in den Spektren von δ Orionis und Nova Persei*. Nach Unterss. von J. HARTMANN setzt sich das Spektrum von δ Orionis hauptsächlich aus H- und He-Strahlen begleitet von Si-, Mg- und Ca-Strahlen zusammen. Der Ca-Strahl $\lambda 3934$ ist außerordentlich schwach, aber fast vollständig rein, während die anderen 19 Strahlen sehr zerstreut und matt, manchmal sogar doppelt sind. Besonders überraschend ist, daß der Ca-Strahl an den periodischen Verrückungen der anderen Strahlen nicht teilnimmt, sondern sich ganz regelmäßig mit einer Geschwindigkeit von $+16$ km pro Sek. (bezogen auf die Sonne) in der Sechrichtung bewegt. Ebenso waren im Spektrum von Nova Persei die beiden Ca-Strahlen $\lambda 3934$ und $\lambda 3969$ als völlig klare Absorptionsstrahlen zu sehen u. zeigten eine Geschwindigkeit von 7 km pro Sek. an, während die Strahlen des H u. anderer Elemente außerordentlich verbreitert waren, den Platz wechselten u. fortwährend ihr Aussehen änderten. Die Erklärung, die HARTMANN für dieses Phänomen gegeben hat, daß sich zwischen Sonne u. Stern ein Nebel aus Ca u. Na bewege, will Vf. nicht gelten lassen, sondern nimmt an, daß die äußeren Teile der beiden Sterne viel Helium u. Wasserstoff, aber wenig Ca und Na enthalten. Die Ströme und Wirbel in der Gasmasse verursachen Unregelmäßigkeiten in dem Strahlungsfeld und erzeugen in der Nachbarschaft der H- und He-Strahlen hohe, breite Dispersionsbanden, weil von dem ein kontinuierliches Spektrum liefernden Licht beim Durchgang durch eine nicht homogene M. gewisse Strahlen absorbiert werden, je nach den Umständen bald stärker, bald schwächer. Dagegen sind die Dispersions-

banden des Ca und Na so eng, daß die veränderliche Lage ihrer dunkelsten Teile nicht von der unveränderlichen Lage der entsprechenden Absorptionsstrahlen unterschieden werden können. Die konstante Verschiebung dieser Absorptionsstrahlen beweist, daß δ Orionis, ein spektroskopisch einfacher Stern, sich von der Sonne mit einer Geschwindigkeit von 16 km, Nova Persei mit einer Geschwindigkeit von 7 km pro Sekunde entfernt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 106—12. 15/7.)

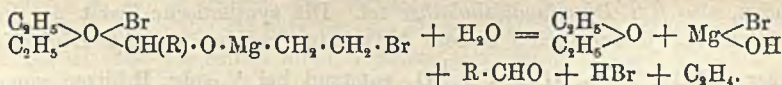
LEIMBACH.

Organische Chemie.

Felix B. Ahrens u. Adolf Stapler, *Die Grignardsche Reaktion bei Dihalogeniden*. (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1296; C. 1905. I. 1366.) Während bei den früheren Verss. der Vff. über die *Einw. von Magnesium auf Äthylenbromid und Äther* als Hauptprod. stets die Organomagnesiumverb. $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und nur wenig MgBr_2 erhalten worden war, kehrte sich bei den in der Zwischenzeit angestellten Verss. das Mengenverhältnis der Prodd. völlig um. — Als Ursache dieser Erscheinung wurde die *Beschaffenheit des* jeweilig verwendeten *Äthers* erkannt: über CaCl_2 getrockneter Ä. wirkt nur langsam, über Na getrockneter energischer und nach GATTERMANN getrockneter stürmisch ein. Es scheint sich hierbei um gewisse, als „negative Katalysatoren“ wirkende Verunreinigungen zu handeln, wie sie auch BISCHOFF (S. 211) beobachtet hat. — Andererseits wurde festgestellt, daß schon wenige Tropfen *Oxalester* genügen, um die B. von MgBr_2 zu verhindern, und durch abwechselndes Kühlen u. Herausnehmen aus der Kältemischung gelang es, die Rk. so zu leiten, daß die eingangs erwähnte Organomagnesiumverb. sich in reichlicher Menge als dickes, in der Kälte kristallinisch erstarrendes Öl abschied. Da diese Substanz bei der Zers. mit Eiswasser unter Entw. von *Äthylen* alles Halogen als Ionenbrom abspaltet, so formuliren sie Vff. im Sinne von BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1201; C. 1902. I. 997) als *Oxoniumverbindung* und geben die *Einw. von W.* durch folgende Gleichung wieder:



Die weiter unten beschriebenen *Doppelverbindungen mit Aldehyden* regenerieren bei der Zers. mit W. unter C_2H_4 -Entw. den Aldehyd u. Äther; sie werden deshalb ebenfalls als Oxoniumsalze aufgefaßt:



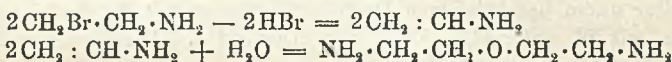
Die bei der *Einw. von Mg* auf $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in Ä. als Nebenrk. auftretende B. von C_2H_4 und MgBr_2 (vgl. GRIGNARD, TISSIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 836; C. 1901. I. 999) führen Vff. auf eine primäre Entstehung des Oxoniumsalzes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{Br})(\text{MgBr})$ zurück. Diese Verb. liefs sich in der Tat aus Mg u. Br in Ä. synthetisieren; sie ist ölig, zerfällt leicht unter Abspaltung von MgBr_2 und liefert mit Aldehyden, Ketonen, Säureestern u. Aminen Doppelverb., z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{Br})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{O}\cdot\text{MgBr}$ u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{Br})\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{MgBr}$, aus welchen W. die Aldehyde, Amine etc. regeneriert.

Doppelverbindungen des Diäthyl- β -bromäthylmagnesiumoxoniumbromids: 1. mit *p-Toluylaldehyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{MgBr}_2$. Weißes Pulver; F. 117°; 2. mit *Piperonal*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{MgBr}_2$. Pulver; F. 210° unter Zers. — Trocknes Brom wirkt auf Mg in wasserfreiem Ä. stürmisch unter B. von öligem und nicht luftbeständigem *Diäthylbrommagnesiumoxoniumbromid* ein, aus welchem durch Schütteln der Komponenten

in Ä. folgende Doppelverb. gewonnen werden: 1. mit *Benzaldehyd*, $C_{11}H_{16}O_2MgBr_2$. Kristallin. Pulver, schm. bei 164—165° partiell; 2. mit *p-Toluylaldehyd*, $C_{12}H_{18}O_2 \cdot MgBr_2$. Pulver; sintert bei 105—107°, schmilzt bei 120—122°; 3. mit *Furfurol*, $C_9H_{14}O_3MgBr_2$. Bräunliche M.; zers. sich bei 164°; 4. mit *Acetessigester*, $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot C(OC_2H_5)(CH_2 \cdot OO \cdot CH_3) \cdot O \cdot MgBr$. Pulver; sintert bei 124°, schm. bei 128—129°; 5. mit α, α' -*Lutidin*, $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot N(MgBr) \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3) - CH \\ C(CH_3) = CH \end{array} \right\rangle CH$. Gelblichweifs; wird bei 161° zühe, schm. zwischen 168° und 230°; 6. mit *Piperidin*, $C_9H_{11}ONMgBr_2$. Schm. bei 270° noch nicht; 7. mit *p-Toluidin*, $C_{11}H_{10}ONMgBr_2$. Sintert bei 225° unter Schwarzfärbung; 8. mit *Aceton* entstand eine gelbliche, zerfliefsliche M.

Jod wirkt auf Mg in Ä. weit langsamer ein als Brom; das entstehende *Diäthyljodmagnesiumoxoniumjodid*, $(C_2H_5)_2O(MgJ) \cdot J$, ist ein dickes Öl, das allmählich Kristalle von MgJ_2 absetzt u. mit Benzaldehyd, Lutidin etc. sehr unbeständige Doppelverb. liefert. — Dafs auch aus *Calcium* analoge metallorganische Verb. wie die GRIGNARDschen Salze hergestellt werden können, hat BECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 905; C. 1905. I. 993) bereits gezeigt; die Vf. erhielten aus Ca u. Br in Ä. eine gelbbraune, kristallin., gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Masse, in welcher das *Diäthylbromcalciumoxoniumbromid*, $(C_2H_5)_2O(Br)(CaBr)$, vorzuliegen scheint. Mit Piperidin gab das in viel Ä. l. Prod. eine weifse, pulvrige Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3259—67. 21/10. [1/10.] Breslau. Landwirtschaftl.-techn. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel, *Über Diaminoäthyläther*. Bei der Spaltung des *Bromäthylphtalimids* mit H_2SO_4 , bei der Einw. von W. auf freies β -*Bromäthylamin*, bei der Einw. von Alkalien auf β -*Brom-* oder β -*Chloräthylaminsalze*, sowie beim Erwärmen von salzsaurem *Vinylamin* (*Äthylenimin*) hatte Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 1049. 1053. 2665; 28. 2929) sehr kleine Mengen einer *Base* $C_4H_{12}ON_2$ erhalten, deren Pikrat bei etwa 200° schm. — Die Vermutung KNORRS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3515; C. 1902. II. 1323), dafs diese Base *Piperazin* gewesen sei, trifft jedoch nicht zu, denn das Pikrat $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ dieses Imins besitzt folgende Eigenschaften: Citronengelbe, oft sechsseitige Blättchen aus W., die sich um 255° dunkler färben und bei 280° geschwärzt sind, ohne zu schm. — Es lag nun die Möglichkeit nahe, dafs die Base $C_4H_{12}ON_2$ nach der Gleichung:



entstanden, also β, β' -*Diaminodiäthyläther* sei. Die synthetische Darst. des Pikrats dieser Verb. hat jedoch keine sichere Aufklärung gegeben. — β, β' -*Diphtaliminoäthyläther*, $[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$, entstand bei $\frac{1}{3}$ -stdg. Erhitzen von β, β' -Dijodäther (SAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1391. 2906; C. 1901. II. 32. 992) mit Phtalimidkalium auf 160°. Flache Rhomboeder aus A.; sintert bei ca. 152°; schm. bei 156,5°; geht durch 2-stdg. Erhitzen mit Eg. + rauch. HCl auf 140° in β, β' -Diaminoäthyläther über. Stark alkal., leicht bewegliche Fl.; Kp_{760} . 183—184°; mischbar mit W.; raucht an der Luft. — Chlorhydrat, $C_4H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$. Flache, gestreifte Nadeln aus A.; sintert bei 222°, schm. bei 226—227°. — Pt-Salz, $(C_4H_{10}ON_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$. Prismen; schäumt gegen 230° auf. — Au-Salz. Oktaederähnliche Kristallkerner. — Pikrat, $C_4H_{12}ON_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$. Flache Blättchen; färbt sich bei 212° dunkler und zers. sich bei 228° unter Aufschäumen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3411—14. 21/10. [2/10.] Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Schroeter u. **Gustav Herzberg**, *Über die Methionsäure*. Die durch Einw. rauchender H_2SO_4 auf Acetylen (MUTHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1880; C.

98. II. 472; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2189; LIEBIGS Ann. 303. 131; C. 98. II. 806. 1242) leicht erhaltliche *Methandisulfosäure* (*Methionsäure*), $\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$, zeigt in mancher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die analog konstituierte Malonsäure, $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$, unterscheidet sich aber von dieser durch große Beständigkeit gegen Hitze, sowie SS. und Alkalien. — Die aus dem Ag-Salz und Alkyljodiden darstellbaren Ester werden von KOC_2H_5 , aber auch schon durch W., rasch verseift. Ein H-Atom ihrer Methylengruppe ist — allerdings wenig glatt — durch Alkalimetalle und dann durch Alkyle ersetzbar. — Methionsäurechlorid neigt, ähnlich wie die Alkyldisulfosäurechloride (vgl. KOHLER, Amer. Chem. J. 19. 730; C. 98. I. 20; AUTENRIETH, RUDOLPH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3467; C. 1901. II. 1302; AUTENRIETH, KOBURGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3626; C. 1903. II. 1327) zu abnormen Rkk., setzt sich aber mit Arylaminen glatt zu Methionsäureaniliden, $\text{CH}_3[\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}]_2$ u. $\text{CH}_3[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{R}') \cdot \text{R}]_2$, um. Letztere bilden mit K oder Na in Bzl. l. Metallverb., aus welchen mit Alkylhalogeniden homologe Methionsäurealkylanilide, $\text{R}'' \cdot \text{CH}[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{R}') \cdot \text{R}]_2$, erhältlich sind, deren Verseifung dann ohne Schwierigkeit Alkylmethionsäure, $\text{R}'' \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$, liefert. — Die Einführung noch einer zweiten Alkylgruppe in den Methylenrest gelang bisher nicht, doch wurde festgestellt, daß mit Hilfe des Methionsäurechlorids die Einführung des Radikals $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle$ in zahlreiche Verb. mit reaktiver CH_2 -Gruppe (Na-Acetessigester, Na-Malonester etc.) gelingt.

Methionsäuredimethylester, $\text{CH}_2(\text{SO}_3 \cdot \text{CH}_3)_2$, entsteht aus Ag-Methionat u. CH_3J in Chlf., oder Ä. nahezu quantitativ. Nadeln; F. 47°; im Vakuum fast unzers. destillierbar; wird von k. W. partiell, von sd. W. vollständig verseift. — Der analoge *Äthylester* blieb ölig, auch die Ester der höheren Alkohole scheinen zum Teil schwer zu kristallisieren. — Durch Einw. von Na + CH_3J , bezw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf die Ä.-Bzl.-Lsg. dieser Ester entstanden *Methyl-* und *Äthylmethionsäure* (vgl. weiter unten). — *Methionsäurechlorid*, $\text{CH}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{Cl})_2$, aus der S. mittels PCl_5 dargestellt, ist ein bei tiefer Temperatur kristallinisch erstarrendes, stark lichtbrechendes Öl der D²⁰. 1,821; Kp₁₀. 135°; wandelt sich zuweilen in eine bei ca. 60° schm. Modifikation um, aus welcher es durch Dest. zurück zu erhalten ist; es reagiert energisch mit w. W., Alkoholen und Aminen, mit Glykokollester unter B. des gut kristallisierenden, bei 113,5° schm. *Methionylglykokolläthylesters*, $\text{CH}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. — Mit Anilin in Chlf. oder Bzl. entsteht aus dem Chlorid quantitativ das *Methionsäuredianilid*, $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, von welchem beigemischtes Anilinchlorhydrat leicht durch k. W. zu trennen ist. Kriställchen aus A.; F. 192—193°; wl. in W.; l. in NaOH u. NH_3 ; das Ba-Salz hat die Formel $\text{CH}_2[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2 \cdot \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Sd. NaOH zers. das Anilid nicht, Erhitzen mit 15%ig. HCl auf 170—200° spaltet quantitativ in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, HCl und Methionsäure. — Durch Digerieren der alkal. Lsg. des Anilids mit Dimethylsulfat gewinnt man die berechnete Menge *Methionsäuredimethylanilid*, $\text{CH}_2[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$. Nadeln oder Prismen aus A.; F. 141,5 bis 142,5°; unl. in Alkali; Na entwickelt aus der Bzl.-Lsg. H, worauf das Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{CH}[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$, als weißes Pulver ausfällt, welches von W. hydrolysiert wird. — Das *Methionsäurediäthylanilid*, $\text{CH}_2[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$, wurde aus Methionsäureanilid in wss.-alkal. Lsg. durch Digerieren mit Diäthylsulfat oder Erhitzen mit Äthylbromid auf 100—120° (bei ungenügender Einw. entsteht ein bei 165° schm. *Monoäthylderivat*), ferner aus Methionsäurechlorid u. Äthylanilin erhalten. Kristalle aus A.; F. 112—114°. — Die Bzl.-Lsg. nimmt die atomare Menge Na oder K unter H-Entw. auf und liefert beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden unter Druck *Äthylmethionsäurediäthylanilid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$. Durchsichtige Prismen aus A.; F. 135°; beim Erhitzen mit HCl auf 180—200° entsteht die schon weiter oben erwähnte Äthylmethionsäure, deren Ba-Salz, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, in Schüpp-

chen kristallisiert. — *Methionylphenetidid*, $\text{CH}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus Methionylchlorid und Phenetidid; F. 221°. — *Methionyldiäthylphenetidid*, $\text{CH}_2[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$. F. 141—142°. — *Äthylmethionyldiäthylphenetidid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$. F. 93,5—94,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3389—93. 21/10. [2/10.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

A. Bogojawlenski und J. Narbutt, *Esterifizierungsversuche*. Bei der Darst. von Estern aus SS. + AA. werden als wasserentziehende Mittel meist HCl oder H_2SO_4 für aliphatische AA., bezw. POCl_3 für Phenole angewendet. Da jedoch manche AA. gegen Mineralsäuren empfindlich sind, studierte Vf. das Verhalten von solchen Salzen, die ihr durch Erhitzen ausgetriebenes Kristallwasser leicht wieder aufnehmen, z. B. *Natrium-, Ferro-, Nickel-, Mangan-, Kupfer-, Kobalt- und Zinksulfat*. Im Anschluß an schon bekannte Verss. mit Kaliumdisulfat wurde ferner das Verhalten des *Kaliumpyrosulfats* geprüft. — Hierbei zeigte sich, daß Na_2SO_4 für Esterifizierungszwecke ganz unbrauchbar ist, und daß von den anderen Salzen hauptsächlich Kupfersulfat und Kaliumpyrosulfat für praktische Zwecke in Betracht kommen. Die Wrkg. aller dieser Mittel wird durch die Ggw. kleiner Mengen Schwefelsäure erhöht; man tut daher gut, das Entwässern der Salze bei so hoher Temperatur vorzunehmen, daß dem Prod. infolge partieller Zers. etwas freie S. anhaftet. Die Wirksamkeit des Kaliumpyrosulfats dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich aus ihm durch Wasseraufnahme primär saures Sulfat bildet, welches der A. dann weiter in neutrales Sulfat und freie S. zerlegt. — Die anzuwendenden Salz mengen müssen so berechnet werden, daß das Salz nicht mehr W. aufzunehmen hat, als es nach dem Trocknen bei 100° Kristallwasser enthalten würde; beim K-Pyrosulfat wurde nur die Addition von 1 Mol. H_2O vorausgesetzt. — Das Pyrosulfat erwies sich als bei aliphatischen und aromatischen SS. gut brauchbar, Kupfersulfat für sich wirkt nur bei aliphatischen SS. gut, bei Ggw. von H_2SO_4 übertrifft es jedoch auch bei aromatischen SS. das Pyrosulfat an Wirksamkeit. — Verss., Zeolithe, z. B. bei 300° entwässerten *Chabasit*, als wasserentziehende Mittel zu benutzen, gaben negative Resultate.

Bei der Veresterung der *Bernsteinsäure* mit Äthylalkohol wurden bei Ggw. von Fe- oder Ni-Sulfat 85% der Theorie, bei Ggw. von Cu-Sulfat 80% Ausbeute erzielt. — *Essigsäure*, mit 1,7 Mol.-Gew. A. und CuSO_4 4 Stunden gekocht, lieferte 80% Ester. — Bei der *Propionsäure* gab die Esterifizierung mit CuSO_4 allein nur 14% Ausbeute, nach Zusatz von H_2SO_4 jedoch 33% Ester; bei Anwendung von mehr als 1 Äquivalent A. stieg die Ausbeute auf 62%; H_2SO_4 allein wirkte weniger günstig als bei Ggw. von CuSO_4 . — *n. Buttersäure* liefs sich mit $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zu 49% verestern. — *Malonsäure* ergab unter denselben Bedingungen 68% Ester. — Bei *Citronensäure* war die Ausbeute gering. — *Salicylsäure* wurde durch 12½-stündiges Kochen mit A. + $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zu 50%, mit K-Pyrosulfat zu 62% verestert. — Aus *Phtalsäureanhydrid*, CuSO_4 und A. bildeten sich 67% Ester. — *Gallussäure* läfst sich am besten mit K-Pyrosulfat oder H_2SO_4 allein verestern; $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ führte im wesentlichen zu braunen, zähen Zersetzungsprodd. — Die Veresterung der *Mandelsäure* mit K-Pyrosulfat ergibt gute Ausbeuten (mehr als 50%). — Auf *Trimethylcarbinol* wirkte das CuSO_4 vorwiegend wasserentziehend unter B. von *Isobutylen*. — Verss., Salol aus Salicylsäure, Phenol und K-Pyrosulfat zu synthetisieren, schlugen fehl. — α - und β -*Naphtol* gaben mit A. und Pyrosulfat nur wenig Äther, waren aber mittels Dimethyl- oder Diäthylsulfat leicht zu alkylieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3344—53. 21/10. [1/10.] Dorpat. Chem. Univ.-Lab.)
STELZNER.

Alexander Mc Kenzie, *Studien über asymmetrische Synthese. III. Die asymmetrische Synthese der l-Milchsäure. Die optische Aktivität der Gärungsmilchsäure.*

Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304) gezeigt, daß bei der Reduktion von Benzoylameisensäure-l-menthylester ungleiche Mengen von d- und l-Mandelsäureester entstehen. Infolge des racemisierenden Einflusses des Alkalis gelang es nicht, diese Synthese durchzuführen. Da dieser Einfluß sich bei der Milchsäure als äußerst gering erwies, versuchten die Vf. in analoger Weise die Reduktion von Brenztraubensäure-l-menthylester, und gelangen so tatsächlich zur Synthese der l-Milchsäure. Es zeigte sich bei diesen Verss., daß die käufliche Gärungsmilchsäure aus den verschiedensten Fabriken fast stets optisch-aktiv war. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß die Gärungsmilchsäure inaktiv sei, rührt wahrscheinlich davon her, daß die Reinigung früher durch das Zinksalz geschah, bei dessen Umkristallisation auch aus Gemischen nur r-Salz auskristallisiert. In Wirklichkeit entsteht bei der Gärung ein Gemisch von ungleichen Mengen d- und l-Säure.

Brenztraubensäure wird mit dem dreifachen Gewicht l-Menthol 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und hin und wieder etwas HCl in das Gemisch eingeleitet. — *Brenztraubensäure-l-menthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Farbloses Öl, $K_{p_{10}}$ 131 bis 132°; $[\alpha]_D^{10,7} = -94,1^\circ$; $[\alpha]_D^{19,6} = -92,8^\circ$. Dieser Ester wurde in äth. Lsg. mit Aluminiumamalgam und wenig W. reduziert (6 Tage). Der reduzierte Ester wurde mit alkoh. KOH verseift, die S. in das Zn-Salz übergeführt und die Hauptmenge als r-Salz auskristallisiert. Das Filtrat hiervon war schwach rechtsdrehend und ergab eine schwach, aber deutlich linksdrehende S. (J. Chem. Soc. London 87 1373—83. September. Birmingham. Univ.)
POSNER.

S. P. L. Sörensen, *Über Synthesen von α -Aminosäuren durch Phtalimidmalonester*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1042—52. — C. 1905. II. 401.) HÖNIGSB.

S. P. L. Sörensen, *Synthesen von α -Aminooxysäuren*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1052—55. — C. 1905. II. 398.)
HÖNIGSBERGER.

Emil Votoček, *Über die Antipodie der Rhodeose und Fucose*. Nach früheren Unterss. des Vfs. sind die Zucker Rhodeose aus den Glykosiden Konvolvulin (Rhodeoretin) und Jalapin und Fucose aus den Tangen der Gattung Fucus, Traganth und der Alge Porphyria laciniata optische Antipoden (vgl. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 28. 209; C. 1904. I. 581; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3859; C. 1905. I. 1712). TOLLENS (vgl. GÜNTHER u. TOLLENS, LIEBIGS Ann. 271. 91; C. 92. II. 515; MÜTHER u. TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 306; C. 1904. I. 650) fand jedoch für das Phenylsazon der Fucose einen viel niedrigeren F. (158—159°) als den vom Vf. für das Phenylsazon der Rhodeose festgestellten (176,5°). Vf. stellt zur Aufklärung dieser Differenz reine Fucose und die entsprechenden Derivate dar u. beschreibt ferner einen racemischen Zucker aus Rhodeose und Fucose.

Zur Darst. von Fucose hydrolysiert man Fucus mit verd. H_2SO_4 , dickt nach Beseitigung der H_2SO_4 im Vakuum ein, fällt wiederholt mit A., behandelt mit überschüssigem Phenylhydrazin und zers. das durch Kristallisation aus 96%ig. A. gereinigte Phenylhydrazin vom F. 172—173° mit Benzaldehyd. Die so erhaltene Fucose hat $[\alpha]_D = -75,6^\circ$. — *Fucosephenylsazon* erhält man aus 1,25 g Hydrazin, 2,77 g kristall. Phenylhydrazinacetat und 20 ccm W. oder 0,5 g kristall. Fucose, 1 g kristall. Phenylhydrazinacetat, 2 g kristall. Natriumacetat und 20 ccm W. auf dem Wasserbad. Gelbe Kristalle (aus 60%ig. A.), F. 178°. Der F. stimmt also mit dem des Rhodeosephenylsazons überein. — Aus Rhodeolakton und Phenylhydrazin entsteht das *Phenylhydrazid der Rhodeonsäure*, F. 206°. — Durch Lösen gleicher Teile Rhodeose u. Fucose in sd. 96%ig. A. und Abkühlen entsteht ein *racemischer Zucker*; mkr. Kriställchen, die in wss. Lsg. keine wahrnehmbare Rotation zeigen; F. 161° (F. der Rhodeose 144°, F. der Fucose 145°). Die Löslich-

keit in 96%ig. A. bei 22° (festgestellt durch Digerieren von je 0,3 g des inaktiven Zuckers und der Komponenten mit 5 ccm A. und Best. des Zuckergehaltes der gesättigten Lsgg. nach ALLIHN) ist 5,4mal geringer als die der Komponenten. — Das *Phenylsazon* des racemischen Zuckers hat den F. 187°.

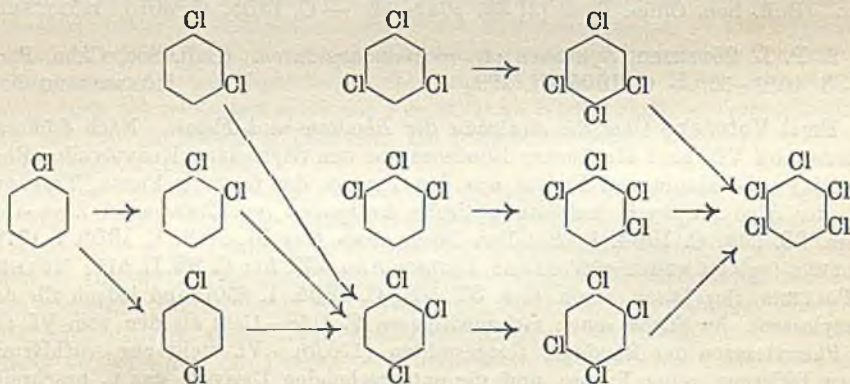
Um den Einwand zu beseitigen, daß Rhodeose als solche in der Natur nicht vorkomme, sondern sich während der Darst. aus Konvolvulin infolge der Einw. der $Ba(OH)_2$ -Lsg. bilde, hydrolysierte Vf. das Glucosid des Konvolvulins direkt mit verd. H_2SO_4 . Die Aufarbeitung geschah analog wie bei Fucose (s. o.). Der Sirup gibt beim Verrühren mit Diphenylhydrazin und A. das in W. (auch in h.) unl., in A. wl. *Diphenylhydrazon der Rhodeose* vom F. 198°. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 30. 20—25. Oktober.)

BLOCH.

Oscar Adler und Rudolf Adler, *Die Fällbarkeit der Kohlehydrate durch Bleiessig in normalem und pathologischem Harn*. II. Mitteilung. Vff. beweisen (vergl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1164; C. 1905. I. 1143), daß *Lävulose* (ebenso *Arabinose* und *Glucose*) sowohl im normalen, wie auch im pathologischen Harn bei der Fällung mit Bleiessig — mitunter sogar in beträchtlichen Mengen — zurückbehalten werden. (PFLÜGERS Arch. 110. 99—103. 18/10.)

ABDERHALDEN.

Julius Berend Cohen und Percival Hartley, *Studien über Chlorierung*. III. *Die fortschreitende Chlorierung des Benzols bei Gegenwart des Aluminium-Quecksilberpaars*. Die Vff. haben jedes einzelne Cl-Derivat des Bzls. rein dargestellt u. die weitere Einw. von Cl auf dasselbe studiert. Die Resultate werden am kürzesten durch folgendes Diagramm wiedergegeben:



Hierdurch wird die früher gefundene Regel (J. Chem. Soc. London 87. 320; C. 1905. I. 1315) bestätigt, daß der dritte Substituent (Cl oder NO_2) in Dichlor- oder Chlornitrobenzolen oder Chlortoluolen die unsymmetrische Stellung, der vierte die Stellung 5 einnimmt. In allen benachbart (1,2,3) substituierten Cl- oder NO_2 -Derivaten von Bzl. oder Toluol tritt der vierte Substituent wieder benachbart ein. (J. Chem. Soc. London 87. 1360—67. September. Leeds. Univ.)

POSNER.

G. Blume u. H. Klöffler, *Notiz über eine einfache Reindarstellung von Monoäthylanilin aus technischem Monoäthylanilin*. 97 g der technischen, ca. 85%ig. Base werden mit 65 ccm konz. HCl versetzt. Das bald auskristallisierende Chlorhydrat wiegt, scharf abgepreßt und auf Ton getrocknet, 101 g. Beim Zerlegen mit Alkali liefert es reines *Monoäthylanilin* in einer Ausbeute von 80% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3276. 21/10. [1/10.] München. Chem. Lab. von H. WEIL.)

STELZNER.

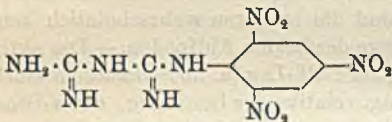
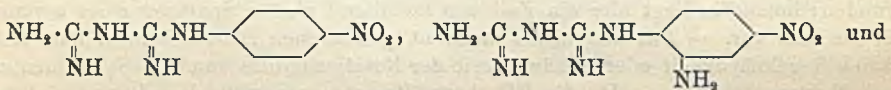
E. Wedekind und E. Fröhlich, *Über die Spaltung der Propylbenzylphenylmethylammoniumbase in ihre optischen Antipoden*. (XX. Mitteilung über das fünfwertige N-Atom; Fortsetzung von S. 27.) Behufs weiterer Aufklärung des Zusammenhanges zwischen molekularer Asymmetrie u. optischem Drehungsvermögen beim fünfwertigen Stickstoff, haben Vff. im Anschluß an die erfolgreichen früheren Verss. beim Allyl- u. Äthylmethylphenylbenzylammoniumhydroxyd jetzt die Spaltung des Propylderivats durchgeführt. Das Jodid erhielten sie aus Methylpropylanilin + Benzyljodid, bezw. Methylbenzylanilin + Propyljodid. Zur Spaltung erwies sich *d*-Bromkampfersulfosäure geeigneter als *d*-Kampfersulfosäure. Letztere S. lieferte nur einmal ein aktives Kampfersulfonat mit $[M]_D = +62,6^\circ$; subtrahiert man von diesem Werte das $[m]_D$ für das *d*-Kampfersulfosäureion ($+51,7^\circ$), so bleibt für das aktive Ion $(C_3H_7)(CH_2)(C_6H_5)(C_6H_4)N$ ein $[M]_D = +10,9^\circ$ übrig, womit auch der für das Jodid in A. beobachtete Wert $[M]_D = +11,8^\circ$ genügend übereinstimmt. — Molekularrotationen, die sich den weit größeren, von THOMAS u. JONES (J. Chem. Soc. London 85. 223; C. 1904. I. 938) beim analogen Isopropyl- u. Isoamylderivat beobachteten Zahlen besser anschließen, ergab die Spaltung mit *d*-Bromkampfersulfosäure: $[M]_D$ für das Bromkampfersulfonat der *l*-Base -285° und für das entsprechende Jodid -354° (die Differenz ist darauf zurückzuführen, daß bei ersterem Salz W., bei letzterem A. als Solvens diente). Die entsprechenden rechtsdrehenden Salze waren schwerer zu reinigen, und ihr $[M]_D$ wurde daher etwas niedriger gefunden; immerhin liegt hier ein Fall von auffallend glatter Spaltung eines asymm. N-Derivats vor. — Aus den bisher bekannt gewordenen Beobachtungen läßt sich keine Regelmäßigkeit oder Abhängigkeit der Rotationsgröße von den Substituenten am N-Atom ableiten. — Da die FF., bezw. Zersetzungspunkte der aktiven und inaktiven Salze sehr nahe beieinander liegen, sind die letzteren wahrscheinlich keine echten Racemkörper, sondern molekulare Gemenge der beiden Antipoden. — Das aktive Propylmethylphenylbenzylammoniumjodid zeigt in Chlf.-Lsg. u. im Sonnenlicht starke Neigung zur *Autoracemisation*, ist aber in A.-Lsg. relativ sehr beständig; das *d*-Bromkampfersulfonat büßt selbst bei mehrstünd. Stehen in belichteter Chlf.-Lsg. seine Aktivität nicht ein: Die Natur des Anions übt demnach auf die innere Beständigkeit des Kations einen wesentlichen Einfluß aus. Wie weit eine Dissociation des quartären Jodids in Tertiärbase + Alkyljodid als Ursache der Autoracemisation in Betracht kommt, soll noch eingehend untersucht werden.

Methylpropylanilin reagiert mit *Benzyljodid* unter starker Wärmeentw., während *Methylbenzylanilin* sich mit *Propyljodid* erst nach 10stünd. Erhitzen im Rohr auf 100° zu *Methylpropylphenylbenzylammoniumjodid*, $C_{17}H_{22}NJ$, vereinigt. Flache, sechsseitige Tafeln aus A. + Ä., die bei 140° gelb werden und gegen 147° unter Zers. schm.; l. in Chlf., Eg., w. A., W.; wl. in Bzl., Aceton, Essigester, Lg., Ä. — Äquimolekulare Mengen Methylpropylanilin u. *Benzylbromid* erstarren innerhalb 24 Stdn. zu dem analogen *Bromid*, $C_{17}H_{22}NBr$; Prismen aus A. + Ä.; zers. sich bei 173 bis 174° . — Mit *Benzylchlorid* reagiert Methylpropylanilin selbst nicht bei längerem Erhitzen auf 100° . — Erwärmt man das Jodid in Essigester + etwas A. einige Stunden mit Ag-*d*-Kampfersulfonat und l. die aus dem Filtrat vom AgJ ausfallenden Kristalle aus Essigester-A. um, so erhält man das *d*-Kampfersulfonat, $C_{37}H_{37}O_4NS$, in rhombischen Tafeln; F. 179° ; l. in Bzl., k. Chlf., h. A.; wl. in Aceton, Essigester, Ä. — Die fraktionierte Kristallisation aus Methylformiat unter Vermeidung jeder Temperatursteigerung führte nur einmal u. auch nur teilweise zum Ziel: der aus A. umgel. Nd. besaß $[\alpha]_D = +3,21^\circ$, bezw. ein $[M]_D = +11,8^\circ$. — Das *d*-Bromkampfersulfonat der *l*-Base, $C_{37}H_{36}O_4NBrS$, fiel direkt kristallisiert aus, war aber sehr hygroskopisch; in W.: $[\alpha]_D = +4,83^\circ$, $[M]_D = +26,59^\circ$; aus Essigester + A. umkristallisiert: $[\alpha]_D = -2,5^\circ$ und $[M]_D = -13,75^\circ$; nach nochmaliger Kristallisation aus Essigester + A.: $[\alpha]_D = -2,67^\circ$ und $[M]_D = -14,67^\circ$. — Hieraus be-

rechnet sich für das linksdrehende asymm. Ammoniumion $[M]_D = -285^\circ$. — Das aus dem *d*-Bromkampfersulfonat der *l*-Base in wss. Lsg. mittels KJ gefällte *l*-Jodid vom Zersetzungspunkt $149-150^\circ$ zeigte, rasch u. möglichst vor Licht geschützt aus A. + Ä. umkristallisiert, in A. ein $[\alpha]_D = -96,5^\circ$, woaus $[M]_D = -285^\circ$; in Chlf.-Lsg. waren die Werte erheblich gröfser: $[\alpha]_D = -102^\circ$, $[M]_D = -374^\circ$. Nach 1 Stünd. Stehen der letzteren Lsg. war aber das $[M]_D$ auf -303° , nach weiteren 3 Stdn. auf -178° und nach 24 Stdn. auf 0° gesunken. — Aus der Mutterlauge vom *d*-Bromkampfersulfonat der *l*-Base wurde das entsprechende Salz der *d*-Base durch Ä. ölig gefällt; das zugehörige Jodid zeigte, wiederholt aus A. umkristallisiert, ein $[\alpha]_D = +86,74^\circ$, bezw. ein $[M]_D = +319^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3438—46. 21/10. [September.] Tübingen u. Riga.)

STELZNER.

Richard Hermann, *Über Nitrophenyldiguanide*. Auf Veranlassung von Prof. EMICH stellte Vf. *nitrierte Phenyldiguanide* dar. Verss., Dicyandiamid mit nitrierten Anilinen in Rk. zu bringen, ergaben keine positiven Resultate (Einfluss der stark elektronegativen NO_2 -Gruppe?), nach J. THIELE (LIEBIGS ANN. 270. 1; C. 92. II. 402) aber gelang es, nach und nach 3 NO_2 -Gruppen in das Phenyldiguanidmolekül einzuführen. Da bei der hydrolytischen Spaltung der Prodd. *p*-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin, resp. 2,4,6-Trinitranilin gefunden wurden, so kommen den kristallwasserfreien, nitrierten Phenyldiguaniden die nachstehenden Formeln zu:



Dem chemischen Charakter nach ist die Mononitroverb. eine starke Base (mit 1 Mol. Kristallwasser), welche mit einem Äquivalent S. gut kristallisierende Salze bildet; Dinitrophenyldiguanid wird durch

KOH bereits verändert, und in der Trinitroverb. ist der basische Charakter des Diguanids nahezu verschwunden, seine Salze mit SS. werden schon durch W. zers., es zeigt schwach saure Eigenschaften, löst sich leicht in Alkali u. wird aus dieser Lsg. durch W. nicht abgeschieden. — Alle drei Nitrokörper sind nicht explosiv, auf dem Platinblech brennen sie gleichmäßig unter Ausstoßung grünlich-weißer Dämpfe; sie zeigen Farbstoffcharakter, nicht alle jedoch ausgesprochenes Färbvermögen; besonders der Trinitrokörper erzeugt eine tiefrote und lichtechte Nuance; die NO_2 -Gruppe erweist sich also auch hier bathochrom. — Die Nitrophenyldiguanide bilden, vielleicht wegen der stark elektronegativen NO_2 -Gruppe, keine Cu-Verbb. — Durch elektrochemische Reduktion der Mononitroverb. entsteht Aminophenyldiguanid, bei dessen hydrolytischer Spaltung *p*-Phenylendiamin zu isolieren ist.

Experimenteller Teil. Dicyandiamid. Zu seiner Darst. verrührt man 150 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit wenig W. zu einer dicken, breiigen M., erhitzt am Wasserbad und setzt in kleinen Portionen 100 g fein gepulvertes Cyanamidnatrium zu. Bald scheidet sich gelbes, öliges Cyanamid ab, welches sich nach etwa einstündigem Erwärmen u. öfterem Umschütteln zu Dicyandiamid polymerisiert (Prüfung des Endes der Rk. mit AgNO_3). Die breiige M. wird mit 80%ig. A. ausgelaut und das Dicyandiamid aus W. umkristallisiert. — *p*-Nitrophenyldiguanid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O}$; das Sulfat entsteht aus 10 g Phenyldiguanidchlorhydrat, gelöst in 18 ccm konz. H_2SO_4 , u. 2,5 ccm HNO_3 (D. 1,51) bei $30-40^\circ$; eigelbe, prismatische, mkr., doppelbrechende Blättchen (aus A.), werden bei 105° gelborange, F. 182° zu einer dunkelroten Fl., reagiert basisch, kaum l. in k. konz. KOH; die alkoh. Lsg. gibt mit Pikrinsäure einen gelben, anscheinend amorphen, in der Wärme ll. Nd., mit AgNO_3

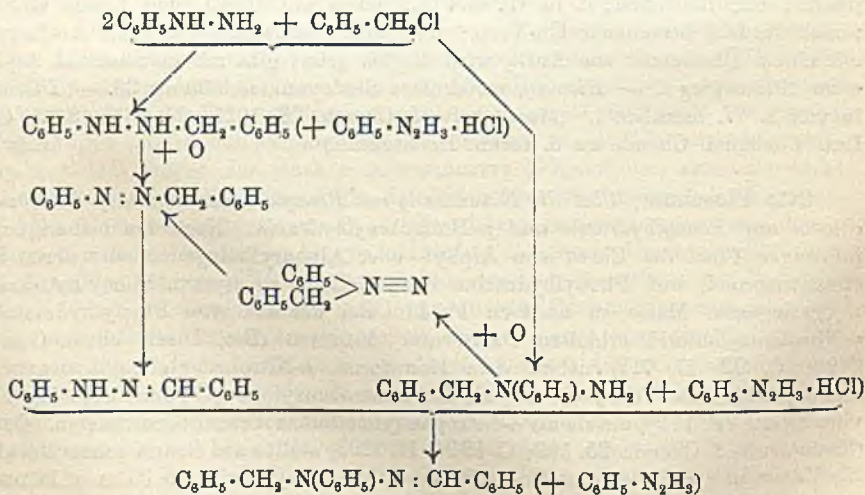
einen hellgelben, flockigen, in HNO_3 ll. Nd., mit KOH bei höherer Temperatur, auch mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und verd. H_2SO_4 wird p-Nitranilin abgespalten. — Sulfat, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6)_2\text{H}_2\text{SO}_4$; weiße, haarförmige Nadelchen (aus h. W.), wl. in h. W., leichter l. bei Zusatz von S., F. 254°, reagiert auf Lakmus neutral. — *Dinitrophenyldiguanid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_7$; das Sulfat entsteht aus 10 g Mononitrophenyldiguanidsulfat, gelöst in wenig konz. H_2SO_4 , und 3 ccm HNO_3 (D. 1,51) bei 75–80°; ferner aus Phenyl-diguanid beim Nitrieren ohne Isolierung der Mononitroverb. — Orange gelbe, nadel-förmige, doppelbrechende Kristalle (aus h. W.), F, 193° unter B. einer dunkelroten Fl., ll. in A., Ä. und in ammoniakalischem, h. W., reagiert auf Lakmus schwach basisch; mit verd. H_2SO_4 (4:10) bei 160–170° entsteht 2,4-Dinitranilin (F. 180 bis 181°). — Sulfat des Diguanids, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_7)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, hellgelbe Nadeln, F. 234°, reagiert neutral auf Lakmus. — Oxalat, hellgelbe Nadelchen, kaum l. in W., A. und Ä. — Pikrat, hellgelber Nd., ll. in h. W. — Ag-Salz, gelber, amorpher Nd., ll. in HNO_3 . — *Trinitrophenyldiguanid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_8$; das Sulfat entsteht aus 10 g Dinitrophenyl-diguanidsulfat, verrieben mit wenig konz. H_2SO_4 , u. 4 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,51) bei 105–110°. — Mkr., hygroskopische, doppelbrechende Blättchen (öfters von Zwillingstellung), F. 239° unter B. einer braunen Fl.; gibt bei 105° 2,55% des Gewichts an W. ab; die Kristalle zeigen im auffallenden Licht goldig glänzenden Oberflächenschimmer, erscheinen im durchfallenden Licht rötlichviolett; kaum l. in W., A., Ä., Bzl., PAe. und verd. SS., wenig l. in Aceton, l. in konz. Mineralsäuren u. Eg., leichter bei Zusatz von etwas Na_2CO_3 , l. in h. Anilin u. Phenol, in starker Lauge mit orangeroter Farbe; es erzeugt eine tiefrote, lichtechte Farbennuance. Mit verd. H_2SO_4 erwärmt, spaltet sich 2,4,6-Trinitroanilin ab. — Sulfat, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_8)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, breite, unregelmäßige, tiefgelbe Blättchen (aus h., H_2SO_4 -haltigem W.), F. über 270°, spaltet beim Kochen mit W. und A. die freie Base ab, reagiert auf Lakmus sauer.

p-Aminophenyldiguanid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6 = \text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$; das Sulfat entsteht aus p-Mononitrophenyldiguanidsulfat durch elektrolytische Reduktion in wss.-alkoh. schwefelsaurer Lsg. (H_2SO_4 , D. 1,2) mittels Bleikathoden bei 50–60°; H_2SO_4 des Anodenraumes, D. 1,1; Stromstärke auf 100 ccm Kathodenfläche 3–3,5 Amp.; E = 1 Volt. Sulfat, $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, weiße Nadelchen oder prismatische Blättchen, ll. in W. und A., geben mit CuSO_4 und Lauge eine aus feinen Nadeln bestehende Cu-Verb.; mit AuCl_3 entstehen kolloidale Au-Lsgg. (?), mit einem Überschufs von AuCl_3 wird die Fl. grün; gibt mit ammoniakal. Ag-Lsg. einen Silberspiegel. — *Eisessig*, molekulare Siedepunkterhöhung 33. — *Pikramid*, in viel h. W. merklich l. (Monatshefte f. Chemie 26. 1021–37. 23/9. [8/6.*] Graz. Lab. f. allgem. Chemie an d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Otto Flaschner, *Über die Einwirkung von Benzylchlorid, o- und p-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin*. Nach den bisherigen Erfahrungen führt die Einw. von Alkyl- oder Alkylhalogenen oder deren Substitutionsprodd. auf Phenylhydrazine hauptsächlich zu asymm. Phenylhydrazinen, in geringerem Mafse zu anderen Prodd. Bei der Rk. von Phenylhydrazin mit o-Nitrobenzylchlorid erhielten PAAL und BODEWIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2896; C. 92. II. 711) neben dem Hauptprod. o-Nitrobenzylphenylhydrazin als Nebenprodd. eine Verb., die sie als Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazin (F. 128°) und eine zweite (F. 154°), die sie als o-Nitrophenylmethanazobenzol bezeichneten. OFNER (Monatshefte f. Chemie 25. 593; C. 1904. II. 1293) stellte auf Grund seiner Resultate die Vermutung auf, dafs das Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazin von PAAL u. BODEWIG das um 2 H ärmere o-Nitrobenzyliden-o-nitrobenzylphenylhydrazon, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, sei, und diese Vermutung hat sich bei Verss., welche Vf. auf Veranlassung von Prof. GOLDSCHMIED unternahm, als richtig erwiesen. —

Vf. liefs *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin, Benzylchlorid, *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin einwirken, wobei als Hauptprod. wie in anderen Fällen stets die asymm. sekundäre Base auftrat; als Nebenprod. bildeten sich zwei Hydrazone, nämlich das Hydrazon des dem angewendeten Benzylchlorid, resp. substituierten Benzylchlorid entsprechenden Benzaldehyds mit dem angewendeten Phenylhydrazin und dann das Hydrazon desselben Aldehyds mit dem entstehenden asymm. sekundären Hydrazin. Es ist demnach das *o*-Nitrophenylmethanazobenzol von PAAL u. BODEWIG in Wirklichkeit *o*-Nitrobenzalphenylhydrazon und das *Bis-o*-nitrobenzylphenylhydrazin derselben Forscher in Wirklichkeit *o*-Nitrobenzylphenyl-*o*-nitrobenzalhydrazon.

Das erstgenannte Hydrazon entsteht wahrscheinlich nach einer der im folgenden dargelegten Reaktionsfolgen, vielleicht auch durch beide nebeneinander. 1. Neben dem asymm. bildet sich auch das symm. sekundäre Hydrazin, welches zu einer Azoverb. oxydiert werden dürfte. Der Komplex $—N:N\cdot CH_2—$ in dieser labilen Azoverb. lagert sich um in $—NH\cdot N:CH—$. In Fällen, in denen dieses Hydrazon vom Vf. nicht nachgewiesen werden konnte, war keine Nitroverb. angewendet worden. Daraus ist ersichtlich, daß die oxydierende Wrkg. der NO_2 -Gruppe eine wesentliche Rolle spielt. 2. Das asymm. sekundäre Hydrazin kann sich unter dem oxydierenden Einfluß von HgO in dasselbe Hydrazon umwandeln unter Zwischenbildung eines Diazoniumkörpers, der sich in die Azoverb. und dann weiter in das Hydrazon umlagert. — Die B. des zweitgenannten, alkylierten Hydrazons läßt sich nach OFNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3363; C. 1904. II. 1210) und VOTOČEK und VONDRAČEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3848; C. 1904. II. 1711) vielleicht dadurch erklären, daß im erstgenannten, einfachen Hydrazon der primäre durch den in bedeutendem Überschuß vorhandenen sekundären Phenylhydrazinrest verdrängt werden und ein Hydrazon entstehen kann, das fast durchgehends beobachtet worden ist. (Vergl. das untenstehende Schema.) In zwei Fällen, wo das erstgenannte Hydrazon (des primären Hydrazins) nicht konstatiert werden konnte, ist vielleicht die Verdrängung des primären Phenylrestes durch den sekundären vollständig gewesen. Auffallenderweise konnte aber bei Einw. von *o*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin ein alkyliertes Hydrazon nicht konstatiert werden.



Experimenteller Teil. Aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. (5-faches Vol. A.) scheidet sich beim Erwärmen salzsaures

Phenylhydrazin ab. Die Fl. färbt sich tief dunkel, beim Eingießen in h. W., dem Essigsäure und Na-Acetat zugesetzt ist, fällt ein Teil als bald erstarrendes Öl zu Boden, ein Teil dieser Verbb. ist der wss. Fl., die nur noch essigsäures Phenylhydrazin enthält, durch Ä. zu entziehen. Die Kristalle, resp. die äth. Lsg. enthalten *as.-o-Nitrobenzylphenylhydrazin*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, welches beim Einleiten von trockener HCl in die äth. Lsg. als salzsaures Salz ausfällt, ferner *o-Nitrobenzylphenyl-o-nitrobenzalhydrason*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (entsteht auch aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *o-Nitrobenzylphenylhydrazin* beim Erwärmen in alkoh. Lsg.; rote Kristalle aus Eg., F. 126°) und *o-Nitrobenzalphenylhydrason*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$; entsteht auch aus *o-Nitrobenzylphenylhydrazin* in Benzollsg. und gelbem HgO unter Kühlung; dunkelrote Kristalle (aus Eg.). — Aus der Chloroformlsg. des *as.-o-Nitrobenzylphenylhydrazins* und der gleichen Gewichtsmenge gelben HgO unter Kühlung (gelbes *Quecksilberoxyd* bereitet man frisch, indem man eine HgCl₂-Lsg. mit überschüssigem KOH versetzt, das HgO absitzen läßt, öfters mit W. dekantiert, mit A. schüttelt und zur Trockne absaugt) entsteht *Di-o-nitrobenzylidiphenyltetrazon*, $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_6 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$; entsteht aus der Base auch mit wss. FeCl₃; gelbe Prismen (aus Bzl.), Zersetzungspunkt 170—171° (174—175° korr.), wl. in A. und Ä. — Aus *p-Nitrobenzylchlorid* u. Phenylhydrazin erhält man auf die oben angegebene Weise *as.-p-Nitrobenzylphenylhydrazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Prismen (aus A.), F. 92° (F. 95° korr.); salzsaures Salz, weisse, quadratische Prismen (aus A.), Zersetzungspunkt 194° (198° korr.), mäsig l. in w. W. unter teilweiser Hydrolyse, *p-Nitrobenzylphenyl-p-nitrobenzylidenhydrason*, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ (entsteht auch aus *p-Nitrobenzylphenylhydrazin* und *p-Nitrobenzaldehyd* in alkoh. Lsg. beim Erwärmen), gelbe, nadelförmige Kristalle (aus A. oder Eg.), F. 128° (132° korr.), und *p-Nitrobenzylidenphenylhydrason*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, dunkelrote Nadeln (aus h. Eg.), F. 154—155° (159 bis 160° korr.).

Aus *p-Bromphenylhydrazin* und Benzylchlorid entstehen *as.-Benzyl-p-bromphenylhydrazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$, weisse Nadeln (aus A.), F. 37°; salzsaures Salz, weisse Nadeln, Zersetzungspunkt 178° (182° korr.), und *p-Bromphenylbenzylbenzalhydrason*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Br}$ (bildet sich auch aus *p-Bromphenylbenzylhydrazin* und Benzaldehyd in alkoh. Lsg. beim Erwärmen), grünlichgelbe Blättchen aus A., F. 127° (F. 134° korr.). Bromphenylbenzalhydrason konnte hier nicht nachgewiesen werden. — Aus *o-Nitrobenzylchlorid* und *p-Bromphenylhydrazin* bilden sich *as.-o-Nitrobenzyl-p-bromphenylhydrazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, citronengelbe, mikrokristallinische Kristalle (aus A.), F. 118° (F. 123° korr.); salzsaures Salz, weisse Nadeln (aus A.), Zersetzungspunkt 190°, und *o-Nitrobenzyliden-p-bromphenylhydrason*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ (entsteht auch aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *p-Bromphenylhydrazin*), dunkelrote Nadeln (aus Eg. und A.), F. 178—182° (184—189° korr.) unter Zers. *p-Bromphenyl-o-nitrobenzyl-o-nitrobenzalhydrason*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}$, wurde nicht gefunden, kann aber dargestellt werden aus *o-Nitrobenzyl-p-bromphenylhydrazin* und *o-Nitrobenzaldehyd*; gelbe Nadeln (aus A. oder h. Eg.), F. 162° (F. 167° korr.). — Aus *p-Nitrobenzylchlorid* und *p-Bromphenylhydrazin* entstehen *as.-p-Nitrobenzyl-p-bromphenylhydrazin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Prismen (aus Bzl.), F. 140° (F. 144° korr.), wl. in A., fast unl. in Bzl.; salzsaures Salz, weisse Blättchen (aus A.), Zersetzungspunkt 217°; *p-Nitrobenzyl-p-bromphenyl-p-nitrobenzylidenhydrason*, $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}$, (entsteht auch aus *p-Nitrobenzyl-p-bromphenylhydrazin* u. *p-Nitrobenzaldehyd*), ziegelrote Prismen (aus Eg.), F. 177° (F. 182—183° korr.), und *p-Nitrobenzyliden-p-bromphenylhydrason*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ (bildet sich auch aus *p-Bromphenylhydrazin* und *p-Nitrobenzaldehyd*), rote, flache Nadeln (aus Eg.), F. 150° (F. 156° korr.). (Monatshefte f. Chemie 26. 1069—91. 23/9. [6/7.*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

BLOCH.

P. Carré, *Über die Zersetzung des m- und p-Nitrobenzylalkohols unter dem Einfluß von wässriger und alkoholischer Natronlauge.* (Forts. von C. 1905. I. 1099.) Durch einstündiges Kochen von m-Nitrobenzylalkohol mit der zehnfachen Menge 10% ig. wss. Natronlauge tritt vollständige Zers. in m-Azoxybenzoesäure, F. 345° unter Zers. (MAQUENNEScher Block), m-Nitrobenzoesäure und m-Azoxybenzylalkohol,

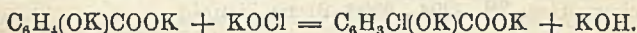
$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus Bzl., F. 86°, ll. in A., zl. in h. Bzl., ein. *Dibenzoylderivat des m-Azoxybenzylalkohols*, weisse Blättchen aus A., F. 97°. Alkoh. Natronlauge bewirkt B. von m-Azobenzoessäure, F. 340° unters Zers., und m-Azobenzylalkohol, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, orangegelbe Nadeln, F. 106°, ll. in A., weniger in Bzl.; *Dibenzoylderivat*, orangefelbe Blättchen aus A., F. 124°. — p-Nitrobenzylalkohol liefert beim Kochen mit 10% ig. wss. Natronlauge p-Nitrobenzoessäure, p-Azobenzoessäure, zers. sich bei 330°, ohne zu schm., und ein unl. Prod. (6–7%), welches in der Hauptsache aus p-Azobenzylalkohol und p-Azobenzaldehyd, zum geringeren Teil aus einer in A. fast unl. Verb. vom F. 224° besteht, welche mit dem von ALWAY beschriebenen Azo-p-formylphenylester des p-Nitrobenzaldehyds identisch zu sein scheint. Alkoh. Natronlauge ruft B. von p-Azobenzoessäure u. p-Azobenzylalkohol hervor. *Dibenzoylderivat des p-Azobenzylalkohols*, feine, rote Nadeln aus A., F. 164°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 594–96. [9/10.*]) DÜSTERBEHN.

E. Mohr, 56. *Beitrag zur Kenntnis der Hofmannschen Reaktion.* GRAEBE und ROSTORZEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2747; C. 1902. II. 639) haben gelegentlich ihrer Verss. über die Umwandlung des Benzoylchloramids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$, in Diphenylharnstoff und Anilin ausgesprochen, daß das Auftreten von Phenylisocyanat als Zwischenprod. bei dieser Umlagerung nicht wahrscheinlich sei. Bei Verss. über die Umwandlungen der Dibenzhydroxamsäure (S. 818) hat Vf. häufig einen recht kräftigen Phenylisocyanatgeruch beobachtet und bei der weitgehenden Ähnlichkeit dieser Rkk. mit den analogen Umsetzungen des Benzoylchloramids Veranlassung genommen, die GRAEBE-ROSTOVZEWschen Verss. unter geeigneter Variation der Versuchsbedingungen zu wiederholen. Es ist ihm dabei gelungen, das Auftreten von Phenylisocyanat nicht nur objektiv durch den Geruch, sondern auch subjektiv durch Abdestillieren mit Wasserdampf sicher festzustellen. Theoretische Betrachtungen über diese Rk. wird Vf. an eine weitere Versuchsreihe später anknüpfen.

Die Darst. des Benzoylchloramids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$, erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von GRAEBE und ROSTOVZEW. Zur Reinigung löst man, da beim Umkristallisieren aus W. leicht geringe Zers. eintritt, das Rohprod. in n. Alkalilauge rasch auf, filtriert die dunkelgefärbte Lsg. und fällt das Chloramid durch k. verd. Essigsäure aus; F. 113° (unkorr.). Vf. hat mit dem Chloramid zunächst eine Reihe von Verss. zum Zwecke der Auffindung einer bequemeren Halogenbestimmungsmethode (als die gewichtsanalytische) unternommen. Es ist ihm jedoch nicht gelungen, die von HOOGEWERF und VAN DORP (Rec. trav. chim Pay-Bas 6. 379; 8. 179) für die Bromamide ausgearbeitete jodometrische Methode auf das Chloramid zu übertragen. Das Benzoylchloramid reagiert mit W. sauer; die wss. Lsg. rötet Lakmus, aber bleicht ihn nicht; die Ursache der sauren Rk. ist also wahrscheinlich HCl und nicht HOCl. Beim Erhitzen mit W. tritt leicht etwas Zers. ein unter B. von Phenylisocyanat, das am Geruch erkannt wird. Überläßt man die Lsg. von 1 Mol. Benzoylchloramid in der äquivalenten Menge doppelt normaler KOH, so tritt unter beträchtlicher Erwärmung deutlich der Geruch nach Phenylisocyanat auf. Zum objektiven Nachweis dieses Prod. wurde die eiskalte, frisch bereitete Lsg. in sd. W. eingegossen, durch das ein kräftiger Wasserdampfstrom geblasen wurde. In den ersten 30–60 Sekunden der Dest. kondensierte sich im Kühler ein

farbloses, nach Phenylisocyanat riechendes Öl, das sich rasch zu Diphenylharnstoff kondensierte. Nach dieser Zeit kondensiert sich im Kühler, da die Umwandlung des Benzoylchloramidkaliums in nicht flüchtige Substanzen beendet ist, nur reines W. Die bei dieser Versuchsanordnung in den Kühler geförderten Phenylisocyanatmengen lassen sich aus der Menge des Diphenylharnstoffs berechnen. Die Menge des letzteren beträgt 4,9—5,5%, der aus der Gleichung: $2C_6H_5 \cdot C(OK) : NCl + H_2O = 2KCl + CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2$ sich berechnenden. Der nicht zur Dest. gelangte Teil des Isocyanats zers. sich im Destillierkolben unter B. von Diphenylharnstoff und *Phenylbenzoylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 202°; zeigt beim Schmelzen den Geruch nach Phenylisocyanat. Ausbeute 24%, der sich nach der Gleichung: $2C_6H_5 \cdot CONHCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2Cl$ berechnenden Menge. Die Entstehung des Phenylbenzoylharnstoffs läßt sich durch die Annahme deuten, daß ein Teil des Benzoylchloramids primär sein Cl gegen H austauscht, und das entstandene Benzamid in zweiter Phase mit Phenylisocyanat zu Phenylbenzoylharnstoff zusammentritt (vgl. auch VAN DAM und ABESSON, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 330; C. 1900. I. 214). Auch aus *dibenzhydroxamsaurem Kalium* läßt sich nach der beschriebenen Versuchsanordnung Phenylisocyanat mit Wasserdampf abdestillieren und im Destillat als Carbanilid nachweisen. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 297—306. 6/10.) HÖNIGSBERGER.

Lassar-Cohn und Fritz Schultze, *Einwirkung der Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylatlösung*. Die Einw. von Hypohalogeniten auf *Salicylsäure* gelingt leicht, wenn man in letzterer die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt (vergl. LASSAR-COHN, Allg. Gesichtspunkte für das org.-chem. Arbeiten, S. 2—18), indem man die S. in 2 Mol.-Gew. KOH löst u. unter Kühlung mit Eis zu der Dikaliumsalicylatlg. (1 Mol.-Gew.) bis zu 4 Mol.-Gew. Kaliumhypohalogenitlg. gibt. Die Einw. erfolgt stets momentan im Sinne der Gleichung:



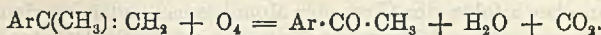
Beim Eingießen in eiskalte, überschüssige verd. H_2SO_4 scheidet sich die halogenisierte unl. Säure ab.

I. Verss. mit KOBr: a) Ein Mol.-Gew.: Es entstand eine weiße Fällung, die beim Auskochen mit W. größtenteils in Lsg. ging. Der Rückstand war *Dibromsalicylsäure*, $C_6H_2(COOH)(Br)(Br)(OH) = 1,5,6,2$, F. 227,5°, unl. in W., ll. in verd. A. Die Lsg. gab auf Zusatz von NH_3 ein in W. schwer, sowie ein darin leicht l. Ammoniumsalz, von denen ersteres beim Ansäuern die obige Dibromsalicylsäure, letzteres die mit A. u. HCl nicht esterifizierbare *Monobromsalicylsäure*, $C_6H_3(COOH)(OH)(Br) = 1,2,6$, F. 161°, sowie unveränderte Salicylsäure lieferte. Die Dibromsalicylsäure war also infolge der Ggw. der Monobromsalicylsäure ziemlich reichlich mit in Lsg. gegangen. Beim Erhitzen der ersteren mit starker HCl im Einschlußrohr entstand *Dibromphenol*, $C_6H_2(OH)(Br)(Br) = 1,3,4$; F. 80°, Kristalle, zerfielisch in A. Mit A. u. HCl läßt sich die Dibromsalicylsäure nicht verestern. — *Methylester*, $C_6H_2Br_2(OH)COOCH_3$, F. 156°. — Ammoniumsalz, bräunt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 296°; F. 305°. — Kaliumsalz. — b) Zwei Mol.-Gew.: Aus 7 g Salicylsäure entstanden 2,8 g *s-Tribromphenol*, F. 96°, u. 11,2 g obiger Dibromsalicylsäure, während 0,6 g unverändert blieben. Die Reinigung der Substanzen geschah durch partielle Fällung und Lsg. — c) Drei Mol.-Gew. gaben einen gelben Nd. und freies Br, welches durch $KHSO_3$ und Ansäuern unschädlich gemacht wurde, wodurch der Nd. weiß wurde. Er wurde durch partielle Fällung in Tribromphenol F. 95° (Acetylderivat F. 82°, Methyläther F. 87°), sowie wenig Dibromsalicylsäure, F. 227,5°, zerlegt. Von ersterem wurden 88% der theoretisch möglichen Menge gebildet.

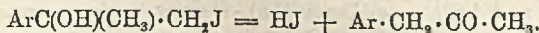
II. Verss. mit KOJ. Ein Mol.-Gew.: Es entstand ein durch J (50% der angewandten Menge) dunkel gefärbter Nd., der bei vorheriger Zugabe von KHSO_3 weifs erhalten wurde und sich durch partielle Fällung in unveränderte Salicylsäure und *Monojodsalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})(\text{J}) = 1,2,4$, F. 199,5°, swl. in h. W., l. in verd. A., zerlegen liefs. Letztere gab, mit konz. HCl im Einschlufsrohr erhitzt, *m-Jodphenol* u. liefs sich mit A. u. HCl verestern. Anilinsalz, $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$, F. 138°. Na-Salz, über H_2SO_4 wasserfrei. — *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{OH})\text{COO}\cdot\text{CH}_3$, F. 80°.

III. Verss. mit KOCl. a) Ein Mol.-Gew.: Die entstandene Fällung wurde über das Ammoniumsalz gereinigt. Letzteres liefs sich zerlegen in einen schwer l. Teil, aus welchem 77% *Dichlorsalicylsäure*, F. 223°, und einen leicht l. Teil, aus welchem 16% *Monochlorsalicylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})(\text{Cl}) = 1,2,6$, F. 176°, gewonnen wurde, während 7% Salicylsäure unverändert blieben. Die Monochlorsalicylsäure ist mit A. und HCl nicht esterifizierbar. Beim Erhitzen im Einschlufsrohr auf 300° entsteht *m-Chlorphenol*, Kp. 211—213°. Ca-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{OH}\cdot\text{COO})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. — *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{OH}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$, F. 50°. Die Dichlorsalicylsäure, wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})(\text{OH})(\text{Cl})(\text{Cl}) = 1,2,5,6$, ist swl. in W., l. in verd. A., mit A. u. HCl nicht esterifizierbar. Beim Erhitzen mit HCl im Einschlufsrohr auf 300° bleibt sie unverändert, während mit Ätzkalk ein Öl entstand, das bei der Nitrierung *Nitrodichlorphenol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{OH}$, F. 125°, lieferte. Ba-Salz, $(\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{COO})_2\text{Ba}$. — *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$, F. 150°. — b) Zwei Mol.-Geww. gaben in gleicher Weise 80% Di- und 20% Monochlorsalicylsäure, so dafs demnach alle Salicylsäure chloriert war. — c) Drei Mol.-Geww. lieferten 90% Di- u. 10% Monochlorsalicylsäure. — d) Vier Mol.-Geww.: Erst diese vermochten COO aus der Salicylsäure abzuspalten. Beim Ansäuern wurde Cl frei, welches durch KHSO_3 entfernt wurde. In dem entstandenen Nd. fand sich *s-Trichlorphenol*, F. 68°, Kp. 245°, reichlich Di- u. sehr wenig Monochlorsalicylsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3294—3302. 21/10. [3/10.]) HAHN.

Béhal und Tiffeneau, *Über einige Phenoläther mit einer Pseudoalkylkette* $\text{ArC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$. Durch Na und absol. A. wird die Pseudoalkylkette glatt zur Isopropylkette reduziert. So liefern die 3 Pseudoalkylisole *o-Isopropylanisol*, Kp. 194—196°, *m-Isopropylanisol*, Kp. 205—208°, und *p-Isopropylanisol*, Kp. 210—212°. Aus Pseudoalkylphenetol entsteht das *p-Isopropylphenetol*, Kp. 220°, Dⁿ 0,946, welches bei der Endäthylierung *p-Isopropylphenol*, F. 59°, *Benzoylderivat*, F. 70—71°, liefert. Pseudomethyleugenol geht in *Isopropylveratrol*, Kp. 232—236°, Pseudosafrol in *Isopropylmethylenbrenzkatechin*, Kp. 230—233°, über. — KMnO_4 reagiert mit den Pseudoalkylverb. in der Kälte gemäfs der Gleichung:



Die 3 Pseudoalkylisole liefern auf diese Weise das *o-Methoxyacetophenon*, Kp. 245°, *m-Methoxyacetophenon*, Kp.₁₅ 132°, und *p-Methoxyacetophenon*, F. 38°. Pseudosafrol bildet *Methylenedioxyacetophenon*, F. 88°, Pseudomethyleugenol das *Dimethoxyacetophenon*, F. 48°. — Werden die durch Fixierung von JOH entstehenden Jodhydrine der Pseudoalkylverb. mit AgNO_3 oder HgO behandelt, so bilden sich unter Abspaltung von HJ die Arylacetone gemäfs der Gleichung:



Pseudoanethol gibt *Anisaceton* (*Oxim*, F. 72°, *Semicarbazon*, F. 182°). *p*-Pseudoalkylphenetol verwandelt sich in *p-Äthoxyphenylaceton*, Kp. 270—272°, F. +1°, Pseudosafrol in *Methylenedioxyphenylaceton* (*Semicarbazon*, F. 175°), Pseudomethyleugenol in *Dimethoxyphenylaceton* (*Semicarbazon*, F. 159°). — Durch Einw. von

pulverisiertem KOH auf die äth. Lsgg. der eben erwähnten Jodhydrine erhält man a. Äthylenoxyde, welche sich durch Dest. unter n. Druck in die isomeren Hydr-

atropaaldehyde umlagern: $\text{Ar}(\text{CH}_3) \cdot \overline{\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$. Aus Pseudoanethol gewinnt man *p*-Methoxyhydratropaaldehyd, Kp_{16} , 135° (Polymeres, F. 104° , Semicarbazon, F. 199°), aus Pseudomethyleugenol Dimethoxyhydratropaaldehyd (Semicarbazon, F. 158°), aus Pseudosafrol Methylendioxyhydratropaaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 596—97. [9/10.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Hoering, *Über die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen. III. Mitteilung: Über das Verhalten des Anetholdibromids und Isosafrolidibromids bei der Oxydation.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1542; C. 1904. I. 1437.) Die auf die Beobachtung des Vfs., daß mit dem Eintritt mehrerer Br-Atome in den aromatischen Kern die Dibromide der Propenylphenoläther ein anderes Verhalten gegen alkoh. KOH wie die nicht oder nur einfach bromierten Verbb. zeigen, gestützte Annahme einer labilen Pseudof orm der letzteren erhält durch das Verhalten des Anetholdibromids bei gemäßigter Oxydation durch HNO_3 , wobei ohne sichtbare Abspaltung von freiem Br ein im Kern bromiertes Keton entsteht, eine weitere Stütze. α -Methoxy- β -bromdihydrobromanethol, bei dem wahrscheinlich das Methoxyl an die Stelle des Br-Atoms getreten ist, gibt bei der Oxydation ein im Kern einfach gebromtes Keton. Isosafrolidibromid tauscht bei der Einw. von HNO_3 in Eg. das leicht bewegliche Br-Atom gegen Acetoxy l aus.

Experimenteller Teil. Beim Einrühren von Anetholdibromid in HNO_3 (D. 1,4) bei anfänglicher Abkühlung auf -10° entsteht neben α -Keto- β -bromdihydro-nitrobromanethol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, das α -Keto- β -bromdihydro-bromanethol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$; grofse Nadeln (aus Bzn.), F. $98-99^\circ$. Mit KMnO_4 liefert es Bromanissäure, mit k. HNO_3 (D. 1,48) α -Keto- β -bromdihydro-nitroanethol, mit w. HNO_3 (D. 1,4) außerdem wahrscheinlich α -Keto- β -bromdihydro-dibromanethol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. — Mit CrO_3 in Eg. liefert Anetholdibromid ebenfalls α -Keto- β -bromdihydrobromanethol, ferner ein Öl, dessen Br-Gehalt zwischen dem des Bromanetholketobromids und dem des Anetholketobromids liegt; mit KMnO_4 entsteht α -Keto- β -bromdihydrobromanethol und ein Gemisch des im Kern bromierten u. des nicht bromierten Bromketons. — α -Methoxy- β -bromdihydrobromanethol gibt mit KMnO_4 Anissäure und ein dünnfl., nicht einheitliches Öl; mit k. HNO_3 (D. 1,4) entsteht α -Keto- β -bromdihydrobromanethol. — Bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,4) auf α -Methoxy- β -bromdihydroanethol entsteht neben einem Öl wahrscheinlich α -Keto- β -bromdihydro-nitroanethol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$; lange, feine Nadeln (aus PAe.), F. 94 bis 95° . — Isosafrolidibromid gibt in Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) α -Acetoxy l- β -brom-dihydro-nitroisofafrol, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NBr} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$; gelbe, prismatische Nadeln, F. 113° ; ll. in Bzl., wl. in A. u. PAe. Mit alkoh. KOH entsteht das Oxyd des Nitroisofafrols, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3}$;

schwach gelbe Nadeln, F. $113-114^\circ$; es ist gegen KMnO_4 sehr beständig und reagiert nicht mit Hydroxylamin. Mit überschüss. alkoh. KOH erhält man ein alkalil. Produkt vom F. $134-135^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3458—63. 21/10. [1/10.] Berlin. Privatlab.) BLOCH.

Paul Hoering, *Über die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen. IV. Mitteilung. Über Substitution und Abspaltung der Bromatome in den Dibromiden.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1542; C. 1904. I. 1437; S. 481 und vorstehendes Ref.) Aus den Dibromiden aromatischer Propenylverbb. erhält man mit Alkoholen die Äther

R·CH(OH)·CHBr·CH₃, mit wss. Aceton diese Alkohole selbst u. mit Natriumacetat und Eg. Acetylderivate dieser Alkohole. (Vgl. dazu POND, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 327; C. 1902. I. 1162; Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 262; C. 1903. I. 909; HELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1128; C. 1904. I. 1260.) Die Einw. von alkoh. KOH auf die Alkoholsubstitutionsprodd. führt zu Propenyläthern R·C(OR):CH·CH₃, wobei die Abspaltung des β-Bromatoms in dem Masse schwerer wird, als die Reaktionsfähigkeit des α-Bromatoms abnimmt (bei im Kern bromierter Verbb.). Durch Behandeln mit viel überschüssigem in Ä. gelöstem Alkoholat oder Eintragen in viel sd. alkoh. Alkali erhält man aus den Dibromiden die gebromten Propene R·CH:CHBr·CH₃ oder die Allylene R·C: C·CH₃.

Experimenteller Teil. *Dibromisosafröldibromid* erhält man durch Eintragen von Isosafröl in überschüssiges Br; große Nadeln (aus Benzin), F. 130°. Nebenbei entsteht *Isosafrölpentabromid*(?), kleine Würzchen (aus Bzl.), F. 197—198°, swl. in Benzin. — Zur Darst. der Alkoholsubstitutionsprodd. erhitzt man die Dibromide 2—3 Stdn. mit dem entsprechenden A. auf dem Wasserbad. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck gehen die Alkoholsubstitutionsprodd. unter Alkoholabspaltung in die gebromten Propene R·CH:CHBr·CH₃ über. — α-Methoxy-β-bromdihydroisosafröl, C₁₁H₁₅O₃Br = (CH₂O₂:)C₆H₃·CH(OCH₃)·CHBr·CH₃, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp₁₁. 166—169°, Kp₈. 158—164°. — α-Äthoxy-β-bromdihydroisosafröl, C₁₂H₁₅O₃Br, farbloses Öl, Kp₁₃. 175—178°, Kp₁₀. 165—170°. — α-Äthoxy-β-bromdihydrobromisosafröl, (CH₂O₂:)C₆H₂Br·CH(OC₂H₅)·CHBr·CH₃, F. 60—61°. — α-Methoxy-β-bromdihydrodibromisosafröl, C₁₁H₁₁O₃Br₂ = (CH₂O₂:)C₆HBr₂·CH(OCH₃)·CHBr·CH₃, große Kristalle, F. 111°. — α-Äthoxy-β-bromdihydrodibromisosafröl, C₁₂H₁₃O₃Br₂, große Tafeln, F. 89°. — Die Abspaltung des β-Br-Atoms aus dem α-Äthoxy-β-bromdihydroisosafröl erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen der alkoh. Lsg. mit viel Alkali im Autoklaven bei 100°; es entsteht der *Propenyläther des Isosafröls*, C₁₁H₁₁O₃ = (CH₂O₂:)C₆H₃·C(OC₂H₅):CH·CH₃, Kp. 143—145°. Durch Erwärmen mit 20%ig. HCl erhält man daraus das α-Keton C₁₀H₁₀O₃ = (CH₂O₂:)C₆H₃·CO·CH₂·CH₃, F. 38°. — α-Äthoxy-β-bromdihydrobromisosafröl, sowie die Methoxy- und Äthoxyverb. des Dibromisosafröls sind mit alkoh. KOH oder Natriumäthylat nicht glatt in die entsprechenden Propenyläther überführbar. — α-Oxy-β-bromderivate entstehen aus den Dibromiden durch Kochen mit wss. Acetonlsg., zweckmäßig unter Zusatz von gekörntem Marmor. — α-Oxy-β-bromdihydroisosafröl, C₁₀H₁₁O₃Br = (CH₂O₂:)C₆H₃·CH(OH)·CHBr·CH₃, ist ein im Vakuum nicht destillierbares Öl. — α-Oxy-β-bromdihydrobromisosafröl, (CH₂O₂:)C₆H₂Br·CH(OH)·CHBr·CH₃, F. 89°. — Durch 8—9 stündiges Kochen von Dibromisosafröldibromid mit wss. Aceton und Marmor entsteht α-Oxy-β-bromdihydrodibromisosafröl, C₁₀H₉O₂Br₂ = (CH₂O₂:)C₆HBr₂·CH(OH)·CHBr·CH₃; bräunliche klar durchsichtige, glasartige M., l. in Ä., wird beim gelinden Erwärmen dünnfl. — Aus Anetholdibromid erhält man auf diese Weise α-Oxy-β-bromdihydroanethol, C₁₀H₁₃O₂Br = CH₃O·C₆H₄·CH(OH)·CHBr·CH₃ als schwach gelbes Öl.

Einwirkung von Natriumacetat. Durch Kochen von Isosafröldibromid mit Natriumacetat und Eg. entsteht α-Acetoxy-β-bromdihydroisosafröl, C₁₂H₁₃O₄Br = (CH₂O₂:)C₆H₃·CH(O·C₂H₃O₂)·CHBr·CH₃, dickliches Öl, spaltet bei der Dest. im Vakuum Essigsäure ab unter B. von *Isosafröl-β-bromid*, (CH₂O₂:)C₆H₃·CH:CHBr·CH₃. — Bromisosafröldibromid liefert mit Natriumacetat in sd. Eg. α-Acetoxy-β-bromdihydrobromisosafröl, (CH₂O₂:)C₆H₂Br·CH(OC₂H₃O₂)·CHBr·CH₃; Kristalle (aus Ä.), F. 71—73°. Nebenbei entsteht ein Öl, das mit alkoh. KOH *Bromisosafröl-β-keton* vom F. 101—102° liefert. — α-Acetoxy-β-bromdihydrodibromisosafröl, C₁₂H₁₁O₄Br₂ = (CH₂O₂:)C₆HBr₂·CH(OC₂H₃O₂)·CHBr·CH₃, entsteht aus Dibromisosafröldibromid, Natriumacetat und sd. Eg.; F. 140—142°; l. in Benzin. — *Propenylbenzoldibromid* gibt auf diese Weise α-Acetoxy-β-brompropylbenzol, C₁₁H₁₃O₂Br =

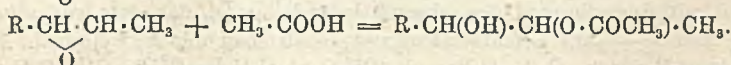
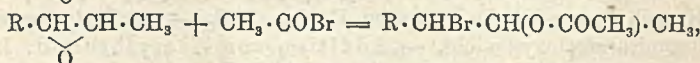
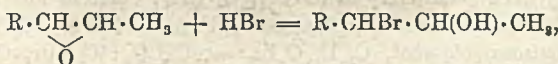
$C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CHBr \cdot CH_3$; Öl, $D^{10.5}$. 1,388, K_{p11} . 142—145° unter geringer Zers. — In den α -Acetoxy- β -bromderivaten des Brom- und Dibromsosafröls ist das β -Br-Atom durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Eg. durch die Acetylgruppe ersetzbar, wobei gleichzeitig die α -Acetylgruppe abgespalten wird; die Reaktionsprodd. sind identisch mit den Eg.-Additionsprodd. der Propylenoxyde (vgl. folgendes Ref.). Die Oxyverb. spalten viel schwieriger NaBr ab. — Aus Bromsosafröl- α -methoxy- β -bromid entsteht die Verb. $C_{12}H_{13}O_5Br$, farbloses, dickes Öl. — α -Acetoxy- β -bromdihydrodibromsosafröl gibt die Verb. $C_{12}H_{13}O_5Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_3$.

Einwirkung von Alkali. Isosafrolbromid gibt beim Erwärmen mit 1 Mol. Natriumäthylat in Ä. *Isosafrol- β -bromid* und etwas Äthoxyverb.; beim Erwärmen mit überschüssigem methylalkoh. Natriummethylat (WALLACH, POND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 2719; C. 95. II. 1153) entstehen 25% *Isosafrol- β -bromid* und 75% *Propylenmethyläther*, $(CH_2O_2 :)C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CH_3$. — Bromsosafröldibromid liefert mit 1 Mol. Natriummethylat in Ä. die Methoxyverb. und die ungesättigte Verb. $C_{10}H_8O_2Br_2 = CH_2O_2 : C_6H_2Br \cdot CH : CBr \cdot CH_3$; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 65°. Beim Eintragen von Bromsosafröldibromid in viel überschüssiges, sd., alkoh. KOH erhält man das *Äthylenderivat*, $C_{10}H_7O_2Br = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot C : C \cdot CH_3$; F. 56—59°; l. in A., Ä., PAe. — Dibromsosafröldibromid bleibt beim Kochen mit trockenem Natriumäthylat in äther. oder Toluollsg. unverändert. Beim Eintragen in viel Natriummethylat in sd. Methylalkohol entstehen kleine Körnchen vom F. 95—98° neben der Verb. $C_{10}H_7O_2Br_3 = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br_3 \cdot CH : CBr \cdot CH_3$; feine, filzige, lockere Nadeln (aus Chlf.), F. 153—154°; swl. in Chlf. Diese Verb. entsteht auch mit methylalkohol. KOH, während man mit überschüssigem, sd., alkoh. Natriumäthylat das *Äthylenderivat* $C_{10}H_8O_2Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot C : C \cdot CH_3$ erhält; weisse Nadeln (aus Benzin), F. 180—181°. In CS_2 -Lsg. addiert es 2 Atome Br, wahrscheinlich unter B. der Verb. $C_{10}H_8O_2Br_4 = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br_4 \cdot CBr : CBr \cdot CH_3$; F. 126—128°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3464—76. 21/9. [1/10.] Berlin. Privatlaboratorium.)

BLOCH.

Paul Hoering, *Über die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen. V. Mitteilung. Über die Oxyde der Propenylverbindungen und ihre Umsetzungen.* Vf. ergänzt seine früheren Angaben (S. 481) über die aus den Dibromiden des Isosafrols, Brom- u. Dibromsosafröls u. Anethols erhaltlichen Propylenoxyde $R \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$.

Diese lagern sich leicht zu den entsprechenden β -Ketonen um (vgl. dazu TIFFENEAU, S. 235; FOURNEAU und TIFFENEAU, S. 237; IPATIEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2016; C. 1903. II. 338) u. addieren HBr, Acetylbromid u. Eg., wobei die Brückenbindung zwischen dem O- u. den beiden C-Atomen stets am α -C-Atom gelöst wird:



Das Br-Atom der α -Brom- β -oxyverb. ist so leicht beweglich, daß sie sich, mit Ausnahme des Dibromsosafrölderivats, unter HBr-Abspaltung zersetzen. Ferner werden einige Rkk. der Alkohole $R \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$, ihrer Alkyl- und Acetyl-derivate beschrieben.

Experimenteller Teil. Propylenoxyde und β -Ketone. Die Darst.

der Oxyde erfolgt durch Einw. von alkoh. KOH auf die alkoh. Lsg. der α -Oxy- β -bromdihydropropylene (s. vorsteh. Ref.). Die nicht kristallisierenden Oxyde lassen sich durch Vakuumdest. reinigen; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erwärmen mit verd. SS. oder in Eg. mit etwas konz. H_2SO_4 entstehen die isomeren β -Ketone. — *Anetholoxyd*, $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, leicht

bewegliches, angenehm riechendes Öl, $K_{p_{11}}$. 130—138°, D^{16} . 1,0637. — Bei 220° entsteht daraus *Anisylaceton*, $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; farbloses Öl, $K_{p_{10}}$. 267—269°, $K_{p_{12}}$. 136—138°; D^{17} . 1,0707; l. in Ä. Er liefert 2 isomere *Oxime*; das höherschm. bildet derbe Nadeln [aus PAe. (60—70°)], F. 78—79°, wl. in PAe. (27—35°); das niedrigschm. bildet Kristalle [aus PAe. (27—35°)], F. 61—62°. — *Isosafroloxyd*, $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_2O_2 :)C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, farbloses, angenehm riechen-

des Öl, $K_{p_{12}}$. 143—147°. — Bei 220° entsteht unter Erwärmung auf 280° *Piperonylaceton*, $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_2O_2 :)C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; farbloses, fast geruchloses Öl, $K_{p_{10}}$. 149—151°, $D^{17.5}$. 1,2017. — *Oxim*, $C_{10}H_{11}O_3N$, Nadeln (aus A. oder Lg.), F. 87—88°. — Aus Bromanetholdibromid erhält man durch Kochen mit wss. Aceton (s. vorsteh. Ref.) α -Oxy- β -bromdihydrobromanethol, das mit alkoh. KOH ein bei 175 bis 185° sd. *Oxyd* liefert. Das entsprechende β -Keton sd. bei 310—320°. — *Bromisafroloxyd*, $C_{10}H_9O_3Br = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, $K_{p_{11}}$. 169—173°. Beim

Erwärmen auf 250° entsteht *Bromisafrol- β -keton*, $C_{10}H_9O_3Br = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; Kristalle, F. 103—104°; es gibt keine Bisulfitverb. Mit Hydroxylamin entsteht ein bei 147—149° und ein bei 95° schm. *Oxim*. — *Dibromisafroloxyd*, $C_{10}H_7O_3Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$; grofse, farblose Nadeln (aus Aceton),

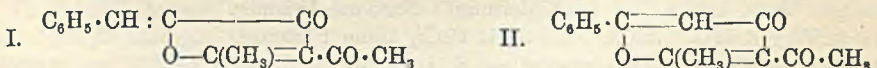
F. 134—136°; swl. in Benzin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht ein Gemisch vieler Körper, darunter wahrscheinlich Dibromisafrol- β -keton u. Dibromisafrolglykol; durch Erhitzen, besser durch Erwärmen mit Eg. und etwas konz. H_2SO_4 entsteht *Dibromisafrol- β -keton*, $C_{10}H_7O_3Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; Nadeln (aus Aceton), F. 115—117°. — *Oxim*, $C_{10}H_7O_3Br_2$, F. 144—150°.

Additionsreaktionen der Oxyde. Addition von Eisessig: Isosafroloxyd mischt sich mit Eg. unter Erwärmung bis 80° und B. einer bei 13 mm Druck in 2 Fraktionen von 160—180° und 180—200° sd. Fl. — Bromisafroloxyd gibt mit Eg. ein *Additionsprod.*, $C_{12}H_{13}O_5Br$, fl., $K_{p_{22}}$. 185—210°. — Mit alkoh. KOH entsteht daraus *Bromisafrolglykol*, $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; kristallisiert schlecht; F. 107—109°. — *Dibromisafrolglykol- β -acetat*, $C_{12}H_{13}O_5Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot C_2H_5O) \cdot \text{CH}_3$, entsteht aus Dibromisafroloxyd und Eg. auf dem Wasserbad; Kristalle, F. 186—190°. — Mit alkoh. KOH erhält man *Dibromisafrolglykol*, $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; schwach gelbliche Blättchen, F. 154—155°. — Mit Essigsäureanhydrid reagiert Dibromisafroloxyd nicht. — Addition von Acetylbromid: Isosafroloxyd gibt mit Acetylbromid ein schwach bräunliches Öl, das sich bald unter HBr-Entw. zersetzt. — Aus Bromisafroloxyd erhält man mit Acetylbromid *Bromisafrol- α -brom- β -acetat*, $C_{12}H_{13}O_5Br_2 = (CH_2O_2 :)C_6H_2Br \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3$; derbe Kristalle, F. 133—135°. — Beim Kochen mit Natriumacetat und Eg. entsteht vermutlich der *β -Acetylglykol*, $C_{12}H_{13}O_5Br$; klares Öl. — *Dibromisafrol- α -brom- β -acetat*, $C_{12}H_{11}O_4Br_3 = (CH_2O_2 :)C_6HBr_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3$; derbe Kristalle, F. 130—132°. Mit Natriumacetat und Eg. entsteht *Dibromisafrolglykol- β -monoacetat*; dasselbe erhält man durch Kochen mit Aceton und W. neben etwas Glykol

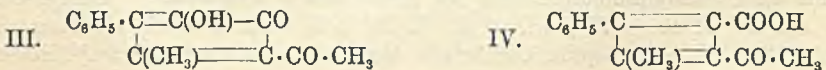
(F. 150—155°). — Addition von Bromwasserstoff: Beim Einleiten von HBr-Gas in eine Bzl.-Lsg. von Isosafroloxyd entsteht wahrscheinlich die *Verb.* $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$; diese verliert 1 Mol. H_2O und 2 Mol. HBr unter B. der *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$; kleine, derbe Körnchen (aus Bzl.), F. 240—242°. — Das leicht zersetzliche α -Brom- β -oxydihydrobromisafrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2 = (\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ [($\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$? der Ref.], entsteht aus Bromisafroloxyd u. HBr in Bzl.; klares, dickes, schwach gefärbtes Öl; gibt beim Erwärmen mit Eg. den β -Keton (s. o.), $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. — Das α -Brom- β -oxydihydrodibromisafrol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3 = (\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{HBr}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ [($\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{HBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$? der Ref.], aus Dibromisafroloxyd und HBr in Bzl. ist beständig; Kristalle, F. 121—123°.

Umsetzungen der α -Oxyderivate. Die Derivate der Dibromide, die in α -Stellung ein Hydroxyl-, Acetoxyl- oder Alkoxygruppe enthalten, sowie die Glykole und ihre aus den Oxyden durch Addition von Eg. oder durch Einw. von Natriumacetat auf die Acetylbromidadditionsprodd. derselben entstehenden Derivate bilden beim Einleiten von HBr-Gas in ihre Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur die α -Bromverb. zurück. α -Methoxy- β -bromdihydrodibromisafrol und α -Äthoxy- β -bromdihydrobromisafrol liefern mit HBr die entsprechenden Dibromide; α -Oxy- β -bromdihydrodibromisafrol gibt mit HBr ein Dibromid, mit HCl ein Chlorobromid, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{ClBr}_3 = (\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{HBr}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. — Beim Erwärmen der mit HBr gesättigten Lsg. von Bromisafrolglykol- β -acetat in Eg. auf 75° entsteht das *Acetylbromidadditionsprodukt des Oxyds*, $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ (s. o.); weisse Warzen (aus Benzin), F. 128—132°. — Dibromisafrolglykol- β -acetat gibt bei der gleichen Behandlung die *Verb.* $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_3$ (s. o.), Kristalle, F. 128 bis 130°. — Dasselbe Prod. erhält man aus Dibromisafrolglykol mit Eg. und HBr in der Kälte. — Bromisafrol- α -acetyl- β -bromid gibt mit Eg. und HBr *Bromisafrol-dibromid*, Dibromisafrol- α -acetyl- β -bromid liefert *Dibromisafrol-dibromid*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3477—88. 21/10. [1/10.] Berlin. Privat-Lab.) BLOCH.

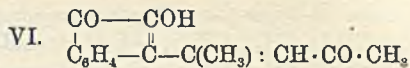
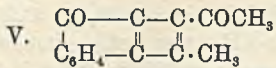
Siegfried Ruhemann u. Richard William Merriman, *Die Einwirkung von Phenylpropylchlorid auf Ketoverbindungen*. In Fortsetzung ihrer Studien über ungesättigte Ketone (J. Chem. Soc. London 87. 461; C. 1905. I. 1640 etc.) haben die Vff. die Darst. von *Acetylenketonen*, die bisher große Schwierigkeit macht, durch Einw. von Propylchlorid auf Natriumderivate von Ketoverbb. zu erreichen versucht. Bei der Einw. von Phenylpropylchlorid auf die Na-Verb. des Acetonylacetons entstand aber nicht das gewünschte Phenylpropylacetylaceton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, sondern entweder *Acetylbenzylidenmethyldihydroketofurfuran* (I.) oder *Acetylphenylmethyl- γ -pyron* (II.). Die gelbe Farbe u. das Verhalten der Verb



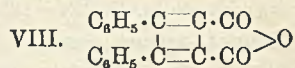
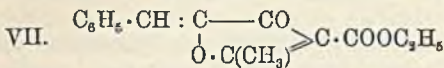
lässt erstere Formel richtig erscheinen. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten dieser Verb. gegen sekundäre Basen. So bildet sie mit Piperidin eine tief blaue Lsg., aus der HCl eine rote Verb. von gleicher Zus. fällt, die aber die Eigenschaften einer S. hat, und der die Vff. die Formel III. zuerteilen. Erwärmt man die blaue Lsg. dieser Substanz in Sodalng. kurze Zeit, so wird sie hellbraun, und HCl fällt nun eine farblose Verb. von ebenfalls gleicher Zus. und saurer Eigenschaft, die die Vff. als *Acetylphenylmethylcyklobutadiencarbonsäure* (IV.) ansehen. Diese Verb. löst



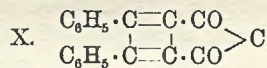
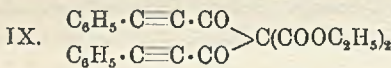
sich in H_2SO_4 mit blauer Farbe, u. aus dieser Lsg. fällt W. eine um H_2O ärmere neutrale orangefarbige Verb., die als *Indoncykloacetomethyläthylen* (V.) bezeichnet wird. Diese wiederum liefert beim Erwärmen mit Kalilauge eine purpurrote Verb. von der Formel VI., aus deren Lsg. aber durch Fällen mit HCl wieder die unveränderte,



orangefarbige Verb. (V.) resultiert. Gegen Acetessigester verhält sich Phenylpropionylchlorid ähnlich. Es entsteht zunächst *Benzylidenmethylketodihydrofurfuran-carbonsäureäthylester* (VII.) und aus diesem offenbar die analogen Prodd.



RUHEMANN und HEMMY haben früher (J. Chem. Soc. London 71. 334; C. 97. I. 802) aus Natriumoxallessigester und Chlorfumarsäureester zwei isomere Verbb. gefunden, von denen die eine (F. 200°) ebenfalls (wie oben) blaue Lsgg. mit Alkali liefert und dem oben erwähnten Cyclopentadienderivat ganz analog konstituiert ist. Den hier gemachten Erfahrungen entsprechend modifizieren die Vff. auch die von CLAISEN u. EWAN (LIEBIGS Ann. 234. 245) für die Alkalisalze des Oxalyldibenzylketons aufgestellten Formeln. Bei der direkten Einw. von Pyridin auf ein Gemisch von Acetylaceton und Phenylpropionylchlorid entsteht nicht das eingangs erwähnte Acetylbenzylidenmethyl-dihydroketofurfuran, sondern *1,2-Diphenylcyclobutadien-3,4-dicarbonsäureanhydrid* (VIII.) (LANSEK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2478; MANTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3081). Die Einw. von Natriummalonsäureester auf Phenylpropionylchlorid verläuft unter B. dieses selben Anhydrids (VIII.) und einer gelben Verb. $C_{25}H_{20}O_8$, für die zwei Formeln (IX. oder X.) möglich sind.



3-Acetyl-5-benzyliden-2-methyl-4-ketodihydrofurfuran, $C_{14}H_{12}O_3$ (I.). 2,3 g Na-Draht werden in 10 g Acetylaceton + 100 g Ä. gelöst und mit 16,4 g Phenylpropionylchlorid versetzt. Gelbe Nadeln aus A. F. 152–153°; ll. in Bzl. und h. A.; wl. in Ä. Gibt mit $FeCl_3$ fast schwarze Färbung; unl. in Alkali, wird aber davon allmählich zers. Beim Kochen mit HCl entsteht Benzaldehyd. — *2-Acetyl-5-hydroxy-4-phenyl-3-methyl-1-ketocyclopentadien*, $C_{14}H_{12}O_3$ (III.). Aus der vorigen Verb. (5 g) in A. mit Piperidin (1 g). Rote Platten aus A. F. 170° unter Zers.; wl. in Ä., Bzl. u. Chlf.; zwl. in k. A. In Soda u. Alkali mit blauer Farbe ll. — *3-Acetyl-1-phenyl-4-methyl-1,3-cyclobutadien-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_3$ (IV.). Aus der vorigen Verb. mit Alkali (s. Einleitung). Farblose Prismen aus sd. W. F. 212°; wl. in W.; ll. in A. und Ä. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Ag-Salz, $C_{14}H_{11}O_3Ag$. Weißer, krist. Nd. Löst man diese S. in H_2SO_4 und gießt in W., so entsteht *Indoncyklomethylacetoäthylen*, $C_{14}H_{10}O_2$ (V.). Orangerote Nadeln aus verd. A. F. 216–217°; wl. in Chlf.; ll. in A. und Ä.; ll. in Alkali und in h. Sodalsg. mit purpurner Farbe (s. Einleitung). — *5-Benzyliden-2-methyl-4-ketodihydrofurfuran-3-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_4$ (VII.), entsteht bei Zusatz von Natracetessigester zu einer Suspension von Phenylpropionylchlorid in absol. Ä. Hellgelbe Prismen aus verd. A. F. 140–141°; ll. in Chlf.; zll. in Ä. u. A.; ll. in h. A. $FeCl_3$ gibt tiefbraune Färbung. Verb., $C_{25}H_{20}O_8$ (IX. oder X.). Aus 5 g Natriummalonester in 50 g absol. Ä. mit 4,5 g Phenylpropionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Tiefgelbe Nadeln aus A. F. 174–175°; wl. in k., ll. in h. A. und in Chlf. (J. Chem. Soc. London 87. 1383–95. Septbr. Cambridge. GONVILLE u. CAJUS College.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Wladyslaw Schoeneich, *Experimentelle Untersuchungen über die Beschaffenheit des Blutserums unter verschiedenen Lebensbedingungen*. Der Eiweißgehalt des Serums ganz gesunder Kaninchen bei gemischter Kost zeigt physiologische Schwankungen. Er ist auch vom Alter der Tiere abhängig. Bei hochgradiger Unterernährung tritt Zerfall des zirkulierenden Eiweißes und Eindickung des Serums ein. Man kann letztere auch durch Dürsten oder vermehrte Wasserausfuhr bewirken. Bei Überernährung mit festen Stoffen tritt Erhöhung der Refraktionswerte des Serums ein. Nach der Blutentziehung tritt eine gewisse Verwässerung des Blutserums ein, aber nicht sofort und dann nur auf kurze Zeit. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 419—30. 11/10. Berlin. Hydrotherapeut. Anstalt der Univ.)

ABDERHALDEN.

R. Bünz, *Über das Vorkommen von Cholesterinestern im Gehirn*. BAUMSTARK hat früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 9. 163) angegeben, daß im Gehirn neben Cholesterin dessen Ester, besonders Cholesterinölsäureester, vorkommen. Die genaue Unters. ergab, daß sich kein gebundenes Cholesterin im Gehirn findet. Vf. macht darauf aufmerksam, daß beim Auskristallisieren von Cholesterin und seinen Fettsäureestern der F. der zuerst sich ausscheidenden Kristalle erheblich unter dem des Cholesterins liegt, wenn der Gehalt an Estern auch nur 5% beträgt. (Zeitschr. f. physiol. Ch. 46. 47—51. 12/10. [5/8.] Berlin. Chem. Abteil. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Orville Harry Brown, *Die Permeabilität der Membran des Eies von Fundulus heteroclitus*. Die Membran der Eier von Fundulus heteroclitus ist während der ersten 6—8 Stunden undurchlässig für Salze und Wasser, d. h. in destilliertes W. gebrachte Eier verlieren während dieser Zeit keine Salze. Nach 18—20 Stunden ist sie sehr durchlässig. (Amer. Journ. of Physiology 14. 354—58. 2/10. Physiol. Depart. of St. Louis Univ. and the Marine biol. Lab. at Woods Hole.)

ABDERHALDEN.

Paul Hári, *Über einen neuen stickstoffhaltigen Bestandteil des normalen Menschenharns*. 10—20 l frischer Harn werden mit Phosphorwolframsäure von 10% ausgefällt, der Nd. wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Ba(OH)₂ zerlegt, der Barytüberschufs sofort mit CO₂ entfernt, dann auf dem Wasserbade eingeeengt, mit A. extrahiert, dann in der Hitze mit A. ausgezogen. Beim Erkalten fällt Kreatinin aus; das Filtrat der eingeeengten Lsg. wird mit Ä. versetzt, der eine dickfl. gelbe Schicht abscheidet. Letztere, durch Abgießen des Ä. gewonnen, wird in W. gel. und mit den Acetaten oder Nitraten von Zn, Cd und Ag gefällt; es entstehen gelbbraune Ndd., die bei 98—99° oder in vacuo bei 60° getrocknet werden. Die Zn-Verb. entspricht der Formel C₃₀H₃₇N₁₂O₁₃Zn₄. — Die Ag-Verb. ist lichtempfindlich; ihre Zus. ist C₃₀H₃₇N₁₂O₁₃Ag₈. — Die Cd-Verb. hat einen der Formel des Zn-Salzes entsprechenden Cd-Gehalt (36,57%). Spuren S., die den Verbb. anhaften, gehören möglicherweise zum Molekül. Alle Salze sind in W. und A. kaum, in organischen Solvenzien gar nicht l.; die Zn- und Cd-Verbb. sind ll. in Alkalien und SS.; die Zn-Verb. geht beim Einleiten von CO₂ in Lsg. Die freie S. konnte Vf. bislang aus den Salzen nicht abscheiden. Von Urobilin, Oxyproteinsäure, Alloxyproteinsäure und Uroferrinsäure ist die neue Verb. bestimmt verschieden, vielleicht steht sie in Beziehung zum Urochrom. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 1—8. 12/10. [29/7.] Budapest. Pharmakolog. u. physiolog.-chem. Inst. d. Univ.)

NEUBERG.

T. Gigli, *Über einen Hydrochinon enthaltenden Harn*. Vf. beobachtete einen Harn eines Diabetikers der die Rkk. des Alkaptonharns zeigte. Aus dem Harn

konnte die Substanz mit Ä. ausgeschüttelt werden. Beim Verdunsten desselben hinterblieben dünne, stern- u. fächerförmige Kriställchen, die in k. W. wl., leichter l. in w. W. waren. Die wss. Lsg. färbte sich mit Alkalihydraten gelbrot. Die Oberfläche der Fl. wurde langsam intensiv rot. Eine starke rote Färbung nahm die ganze Lsg. an, wenn vor oder nach dem Zusatz des Alkalihydroxyds ein Oxydationsmittel (Persulfate, Hypobromide, H_2O_2 , rotes Blutlaugensalz, Kupfersulfat) zugefügt wurde. Kaliumpermanganat wurde reichlich entfärbt. Wenn man nach der Entfärbung die Fl. wieder alkal. macht, so tritt wieder die rote Farbe auf. Auch NESSLERS Reagens gibt Rotfärbung. Am Boden des Gefäßes setzte sich etwas reduziertes Hg ab. Aus ammoniakalischer Silberlsg. wurde freies Ag abgeschieden. Mit basischem Bleiacetat gab die Lsg. einen weissen, mit neutralem keinen Nd. Mit MILLONS Reagens wurde zuerst ein gelber, später ein ins Rote übergehender Nd. beobachtet. Offenbar lagen Alkaptionsäuren vor. (Chem.-Ztg. 29. 1034—85. 11/10.)
ABDERHALDEN.

G. Fascetti u. V. Bertozzi, *Über den Einfluss der Brunst auf die Zusammensetzung der Milch*. Vorläufige Mitteilung. Seit langem ist bekannt, dass geschlechtliche Erregung der Kuh von Einfluss auf die Zus. ihrer Milch ist, ohne dass bisher die Meinungen über die Art dieser Einw. übereinstimmten. Bei diesbezüglichen Unterss. an zwei Kühen fanden Vff., dass in der Brunstzeit die Milchmenge etwas vermindert ist; die Schwankungen betragen bei jedem Melken 0,1—1,4 l. Die Dichte zeigte sich etwas erhöht, bis zu 1,0345, trotz des stärkeren Fettgehalts der Milch. — Am meisten beeinflusst wurde der Gehalt an Fett in der Milch, der sich weit über den n. erhob u. auf 4,5—4,8% stieg. Trockensubstanz u. Eiweissstoffe nehmen auch etwas zu, Laktose und Asche werden dagegen anscheinend nicht beeinflusst. Die Ergebnisse der Vff. stimmen mit denen von SCHRÖDER (STOHMANN, Milch und Molkereiprodukt., S. 174) und von SCHAEFFER (Milch-Ztg. 1885. 151) überein, doch ist immerhin zu bedenken, dass bei dem so individuellen Charakter der Geschlechtstriebe auch andere und stärkere Veränderungen in der Milchzus. eintreten können. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 705—10. Reggio Emilia.)
ROTH-Breslau.

Erwin Rohde, *Über die Einwirkung des Chloralhydrats auf die charakteristischen Merkmale der Herzbeugung*. Wird die abgeklemmte Herzspitze des Frosches durch Injektion von 0,75% ig. Chloralhydratlsg. vergiftet, so wird die refraktäre Phase sofort nach der Vergiftung kürzer und verschwindet bei hohen Graden anscheinend ganz. Das Alles- oder Nichtsgesetz verliert seine Gültigkeit. Die Höhe der Einzelkontraktionen sind nachweisbar von der Stärke des Reizes abhängig. Die Kontraktilität des Herzmuskels ist dabei nicht geschädigt, und die Anspruchsfähigkeit normal. Im Verlaufe der Vergiftung verliert die Herzspitze die Fähigkeit, auf Dauerreize rhythmisch zu antworten. Alle Erscheinungen werden auch an atropinisierten Herzen beobachtet. Hemmungsrkk. sind also ausgeschlossen. Es ist somit möglich, durch ein lähmendes Herzgift zwei Eigenschaftsgruppen im Herzen voneinander zu trennen, von denen die eine Gruppe allen Muskeln, einschliesslich ihrer peripheren Nervenausbreitungen eigentümlich ist, die andere sich hingegen fast nur bei muskulären Organen findet, die auch Nervencentren enthalten. Bei starker Vergiftung verhält sich die Herzspitze wie ein einfacher Muskel mit samt seinen Nervenausbreitungen. Reizbarkeit, Erregungsleitung u. Kontraktilität waren erhalten, dagegen waren dem Herzen die drei charakteristischen Merkmale seiner Bewegung geraubt: die refraktäre Phase, das „Alles- oder Nichtsgesetz“ und die Fähigkeit, auf Dauerreize rhythmisch zu antworten. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 503—4. 21/10. Heidelberg. Pharmak. Inst.)
ABDERHALDEN.

G. Beck, *Über die Wirkung des Atropins und einiger anderer Alkaloide auf die spontanen Bewegungen der glatten Muskeln.* Vf. beobachtete, daß die spontanen Bewegungen, die am Ringe aus dem Froschmagen beobachtet werden, nicht immer verschwanden, wenn er in eine *Atropinlösung* getaucht wurde. Im Gegenteil traten oft spontane Bewegungen auf, nachdem die Giftlsg. durch RINGERSche Lsg. entfernt war. Die Alkaloidlsg. war auch in RINGERScher Lsg. hergestellt. Verwandt wurden 1 u. 5% Atropinlsg. Die elektrische Erregbarkeit des Ringes war nach der Vergiftung mit 5%ig. Atropinlsg. bedeutend schwächer als die eines frischen Ringes. Schwache Atropinlsgg. vernichten spontane Bewegungen nicht, sie rufen sie eher hervor. Stärkere Lsgg. dagegen schädigen den Muskel. — 1% *Cocainlösung* vernichtete die spontanen Bewegungen. Sie erscheinen entweder gar nicht mehr, oder doch erst nach längerer Zeit. Ähnlich wirkt auch vor Luft und Licht geschützte *Apocodeinlösung*. Eine Lsg. hingegen, die einige Zeit offen stehen gelassen wurde, erzeugte nach der Benetzung des Ringes mit ihr spontane Bewegungen. Ähnlich wie letztere Lsg. wirkte auch frische *Codeinlösung*. Nach 1%ig. *Morphiumlösung* sah Vf. die spontanen Bewegungen nach recht langer Zeit auftreten. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 497—502. 21/10. Kasan. Physiol. Lab.)

ABDERHALDEN.

Kellermann, *Über die perkutane Resorbierbarkeit des Jods.* (Vgl. S. 153.) Verss. mit Jothion ergaben, daß nach Einreibungen Jod im Urin ausgeschieden wird. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 416—18. 11/10. Berlin. Hydrotherap. Anstalt der Univ.)

ABDERHALDEN.

J. Ioteyko, *Ergographie des Zuckers.* In einem kurzen Überblick werden die wichtigsten Gesetze der Ergographie, die Deutung der ergographischen, eine Parabel 3. Grades darstellenden Kurve und der sie zusammensetzenden 3 Faktoren erörtert. Die Kurve wird bedingt durch einen positiven Wert, entsprechend der Wrkg. der Nervencentren, die im Laufe der ergographischen Arbeit zunimmt, um gegen die Erschöpfung des Muskels anzukämpfen, durch einen negativen Wert, der als proportional dem Kraftverlust angesehen werden kann, welcher von der Verwendung der verfügbaren Kohlehydratreserven herrührt, u. durch einen 2. negativen Wert, der dem Verbrauch an Eiweiß und der Intoxikation des Muskels durch aus der Zers. der Eiweißstoffe entstehende Muskeltoxine zuzuschreiben ist. Das Studium der durch geringe Dosen *Alkohol* beeinflussten Kurven hat ergeben, daß unter dem Einfluß des A. eine Erhöhung der anreizenden Wrkg. der Nervencentren auf den Muskel stattfindet, und daß die durch die Muskelarbeit erzeugte Intoxikation viel weniger stark ist, als wenn kein A. eingenommen wird. Der A. wirkt demnach in kleinen Mengen auch als Nahrungsmittel und führt dem arbeitenden Muskel leicht assimilierbare Stoffe zu, die ihn zu weiterer Arbeit befähigen, ohne daß die Eiweißreserven angegriffen werden müssen. Analoge Verss. mit *Zucker* (vgl. KIPIANI, S. 1275) haben gezeigt, daß er ein Nahrungsmittel erster Ordnung und kein Reizmittel ist. *Kaffeein* dagegen ist nicht als Nahrungsmittel anzusehen, es wirkt auch nicht eiweißersparend wie Zucker u. A., sondern nur als Reizmittel, das die Nutzbarmachung der Nährstoffreserven des Organismus gestattet. Aus einer weiteren Versuchsreihe liefs sich wie aus früheren Verss. der Schluss ziehen, daß der Sitz der remanenten Ermüdung der Muskel ist, u. daß die Ermüdung in erster Linie der oben erwähnten Intoxikation zuzuschreiben ist, während die Nervencentren keine Ermüdung zeigen und in ihrer Reizbarkeit zunehmen. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 23. 225—32. Sept. Vortrag, geh. auf d. intern. Kongress f. Zuckerfabr. u. Brennerei in Lüttich am 6/7.)

MACH.

Otto Cohnheim, *Zur Frage des Eiweißumsatzes.* Seit VOITS Unterss. aus dem

Jahre 1860 weiß man, daß der arbeitende Muskel nicht mehr Eiweiß zersetzt als der ruhende; unentschieden ist aber das Verhalten des Organismus bei der Drüsen-tätigkeit. Durch Scheinfütterung eines ösophagotomierten Hundes werden die Speichel- und Magendrüsen in Tätigkeit gesetzt, ohne daß eine Nahrungsaufnahme statt hat. Die Analyse des Harns ergab unzweideutig, daß die Arbeit der Verdauungsdrüsen keine gesteigerte N-Ausscheidung zur Folge hat. Demnach verhalten sich Muskel u. Drüsen gleichartig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 9—16. 12/10. [30/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

W. Scholz, Über den Stoffwechsel der Kretinen. Die ausgedehnten Stoffwechselunterss. beziehen sich auf Kretinen mit und ohne Schilddrüsenverabreichung. Bei letzteren konstatierte Vf. einen sehr trägen Stoffwechsel. Die Harnausscheidung ist vermindert, der Eiweiß- und Salzumsatz liegt darnieder. Besonders die Harnsäure, das Kreatinin, das NaCl werden vermindert ausgeschieden. Der Gehalt des Urins an Harnstoff, Xanthinbasen, NH_3 und H_2SO_4 hingegen war normal. Die Phosphorsäureausscheidung ist eine geringe. Es besteht eine Tendenz zur P_2O_5 -Retention. Die alkalischen Erden erfahren bei jungen Kretinen aber eine vermehrte Ausscheidung. In den Grundzügen ergibt sich für den unbeeinflussten Stoffwechsel ein auffallender Parallelismus zum Myxödem, nicht aber zur eigentlichen Athyreoidose. Durch Verabreichung von Schilddrüse wird die Diuresis gesteigert. Die N-Ausfuhr ist nicht wesentlich erhöht. Das Körpergewicht sinkt zwar, dies ist aber nicht auf erhöhten Eiweißzerfall, sondern von N-freien Substanzen zurückzuführen. Die Harnstoffausscheidung wird wenig beeinflusst. Bei dem alten untersuchten Kretin stieg die Harnsäureausfuhr, bei den jungen Kretinen sank sie zuerst und stieg erst später an. Die Kreatinausscheidung war beim Greise erhöht, bei den jüngeren Individuen erniedrigt. Die Xanthinbasen werden vermehrt ausgeschieden, die NH_3 -Werte im Harn sinken dagegen. Der Phosphorsäurestoffwechsel wird durch Schilddrüsendarreichung nicht wesentlich alteriert. Die Erdalkaliensausscheidung verringert sich, besonders der Gehalt an Ca wird im Harn minimal, steigt dafür jedoch im Kot. Chlor und Schwefelsäure werden zurückgehalten. Besonders bei jüngeren Kretinen beobachtet man ein starkes Ansteigen der Harnacidität. Zum Schlufs vergleicht Vf. den Einfluß der Schilddrüsenpräparate auf den Stoffwechsel mit dem anderer Drüsen mit innerer Sekretion (Ovarien etc.). Eine Übereinstimmung läßt sich nicht feststellen. (Ztschr. f. experim. Path. u. Ther. 2. 271—384. 11/10. Graz.) ABDERHALDEN.

Marco Almagia u. Gustav Embden, Über die Zuckerausscheidung pankreasloser Hunde nach Alanindarreichung. Die B. von Kohlehydraten nach Verfütterung von r-Alanin ist von NEUBERG u. LANGSTEIN, sowie FR. KRAUS erwiesen; es ist jedoch zweifelhaft, ob es sich bei diesen Verss. nicht um eine bisher unbekannte Einw. der Aminosäure auf irgend welche Glykogendepots handelt. Durch Verss. am pankreaslosen Hund stellen die Vff. nunmehr fest, daß 6—7 Tage nach der Operation nur ein minimaler Glykogengehalt vorhanden ist, so daß demnach eine Neubildung von Kohlehydraten auf Kosten der Aminosäure unzweifelhaft ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 298—310. Oktober. Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. städt. Krankenhauses.) NEUBERG.

R. Gottlieb, Zur Herzwirkung des Kampfers. Kampfer vermag bekanntlich in passender Dosierung die Energie der Herzkontraktion zu steigern. Dies tritt besonders am geschwächten Herz hervor, so hebt Kampfer den Muskarinstillstand des Froschherzens auf, ebenso den durch Chloralhydrat bewirkten Stillstand. Am Warmblüterherzen ist die Kampferwrkg. noch nicht eindeutig entschieden. Vf.

hat nun im Anschluß an Verss. von SELIGMANN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 52. 333; C. 1905. I. 1039) beobachtet, daß Kampfer das Flimmern des Herzens (vom Hund) völlig aufhebt. Der Kampfer vermag das Hundeherz für eine ganze Reihe sonst unbedingt tödlicher Reizungen vor dem dauernden Flimmern zu bewahren. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 385—90. 11/10. Heidelberg. Pharmak. Inst.)
 ABDERHALDEN.

Konrad Helly, *Die Wirkungsweise des Pachypodiins, eines afrikanischen Pfeilgiftes*. Das Pachypodiin ist ein aus der Wurzelknolle von Pachypodium Sealii gewonnenes Glucosid. Vf. erhielt dieses Gift in der Form, wie es durch Ablösen von Pfeilspitzen gewonnen wurde, u. benutzte zu den Verss. eine 10fache Verdünnung mit destilliertem W. Die Verss. wurden an Fröschen und Kaninchen ausgeführt. Es ergab sich, daß Pachypodiin ein ausgesprochenes *Herzgift* ist. Es erzeugt Brachycardie mit deutlich verzögerter Diastole. Ein Unterschied in der Wrkg. ist nicht zu beobachten, wenn das Mittel subkutan gegeben oder dem Herz direkt aufgeträufelt wird. Bei den Kaninchen wurde noch Blutdrucksenkung beobachtet. Unter Auftreten von Ahythmie tritt schliesslich Herzstillstand in Systole des Ventrikels auf. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 247—51. 11/10. Berlin. Experimentellbiol. Abteilung des Kgl. pathol. Inst. d. Univ.)
 ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Dienert, *Zur Überwachung des Trinkwassers angewandte Methoden und die Deutung der durch sie erhaltenen Resultate*. Zur Feststellung des Augenblickes, in dem ein Quellwasser verdächtig wird, gröfsere Mengen von schlecht durch den Boden filtriertem Oberflächenwasser aufgenommen zu haben, würden tägliche Unterss., insbesondere bakteriologische, des betreffenden Quellwassers notwendig sein. Vf. sieht in der Best. der elektrischen Leitfähigkeit des W. in Verb. mit der Feststellung der Zahl von Keimen des Bact. coli die Mittel, um Grundlagen für die sichere Beurteilung, daß ein W. infektionsverdächtig sei, zu erhalten. Der elektrische Widerstand der vom Vf. untersuchten Quellen war im allgemeinen ein konstanter; er schwankte nur um 10—20 Ohm. Sobald aber durch starke Regengüsse Verunreinigungen von der Erdoberfläche her in die Quellen gelangt waren, stieg die Leitfähigkeit und fiel, nach Erreichung eines Maximums nach verschieden langer Zeit nach dem Eintritt der Regengüsse, wieder auf ihren n. Wert zurück. Daraus zieht Vf. den Schlufs, daß dem Quellwasser verunreinigtes W., welches einen höheren Leitungswiderstand besitzt, zugeführt sein mußte. Aber auch bei trockenem Wetter liefsen sich Erhöhungen des Leitungswiderstandes feststellen, und zwar bei solchen Quellen, die unterirdische, intermittierende Zuflüsse nicht einwandfreier Herkunft erhielten. Man wird daher zugleich stets darauf zu achten haben, ob die Verunreinigung eines Quellwassers auf unterirdische Zuflüsse oder auf solche von der Erdoberfläche her zurückzuführen ist, was bei genauer Information über die lokalen und geohydrologischen Verhältnisse keine Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Als zweites Moment der Beurteilung gilt der Nachweis der Ggw., bezw. des Anwachsens der Zahl des Bact. coli. Vf. benutzt hierzu eigens konstruierte Kulturkölbchen, die mit einer 60‰ Pepton DEFRESNE, 60‰ NaCl, 2,2‰ Phenol und 2‰ Laktose enthaltenden Nährfl. gefüllt sind. Diese letztere wird zu 200 ccm W. in verschiedener Menge zugesetzt u. die Mischung bei 42° 24 Stdn. lang erhalten. Die zur Entw. gelangten Keime werden dann auf Neutralrotgelatine weiter gezüchtet, indem man darauf je nach der Trübung der Kulturfl. 0,5—1 ccm der obigen

Mischung impft. Stets verdüchtig ist ein W., dessen elektrischer Leitungswiderstand und Colianzahl stark zugenommen hat. (Ann. Inst. Pasteur 19. 541—63. 25/9.)

PROSKAUER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über Arbeiten im 2. Halbjahr 1904. (Chem. Ztschr. 4. 274—77. 298—301. 1/7. Stettin.)

WOY.

Giulio Bentivoglio, *Über Kuhmilch, die in Tarent zum öffentlichen Konsum geliefert wird*. Dieselbe (60 Proben) zeigte im Mittel: D¹⁵. 1,032, W. 87,68%, Fett 3,12 u. Trockenrückstand 12,30%, entfernt sich also nicht weit von dem Durchschnitt anderer Länder. In hygienischer Beziehung sind die Zustände in Tarent noch in mancher Hinsicht verbesserungsbedürftig, vor allem aber läßt auch die Ernährung und Pflege der Kühe zu wünschen übrig. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 668—76. 1905. [15/11. 1904.] Tarent.)

ROTH-Breslau.

C. Gorini, *Über die Gegenwart von säure- und labbildenden Bakterien bei Käse im Reifezustande*. Wie Vf. (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 137; C. 1902. I. 675) erwartet, finden sich die von ihm in der Milch nachgewiesenen säurelabbildenden Bakterien auch im Käse, im überreifen Stadium. Aus italienischem Grana-, schweizerischem Emmenthaler-, holländischem Edamer- und schwedischem Güterkäse isolierte Vf. säurelabbildende Bakterien, die verschiedenen Typen von Kokken entsprachen. Unter denselben fand sich auch eine bewegliche, Sporen erzeugende Bacillenspezies, ähnlich der Tyrothrixart von DUCLAUX, vom Vf. *Bacillus acidificans presamigenes casei* genannt, meist 8—10 μ lang und fast 2 μ breit, die sich gut bei den üblichen Temperaturen auf den gewöhnlichen Medien entwickelt u. auf Gelatineplatten weifsliche runde Kolonien bildet. In seinem Verhalten entspricht der Bacillus den Tyrothrixarten. — Diese säurelabbildenden Bakterien (vgl. auch BOEKHOUT und DE VRIES, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 12. 587; C. 1904. II. 1332) sind im Stande, das Kasein in saurem Medium zu peptonisieren und in Symbiose mit den sogen. Milchsäurefermenten zu leben, werden daher auch, allerdings in bisher unbekannter Weise, die Reifungserscheinungen des Käses beeinflussen. Vf. empfiehlt daher, diese Bakterien, die auch vom käsercitechischen Standpunkt aus ein näheres Studium erheischen, von den anderen zu scheiden und statt der bisher üblichen zwei, folgende drei Klassen von Bakterien aufzustellen. I. Laktosefermente; eigentliche Milchsäurefermente, die die Milch säuern, ohne sie zu peptonisieren. II. Kaseinfermente; Bakterien, die die Milch peptonisieren, ohne sie zu säuern und III. Laktosekaseinfermente; säurelabbildende Bakterien, die die Milch säuern und peptonisieren. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 658—67; Milchwirtschaftliches Centralblatt 1. 494—98. Mailand. Bakt. Lab. der N. landw. Schule.)

ROTH-Breslau.

H. Keil, *Japanische Biere*. (Vgl. WICHMANN, S. 1379.) Vf. bespricht die Bereitung, Zus. und Produktionsstatistik des *Sakebieres*, sowie der in Japan gebrauten Malzbieren, insbesondere der Lagerbiere der Asahibrauerei in Osaka. (Wehschr. f. Brauerei 22. 555—57. 7/10. Analyt. Lab. der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Berlin.)

PROSKAUER.

N. Ricciardelli u. A. Nardinocchi, *Lecithin in den Weinen vom Ätna*. Zur Best. des *Lecithins* im Wein (vgl. FUNARO und BARBONI, Staz. sperim. agrar. ital. 37. 881; C. 1905. I. 552) verfahren Vf. in der Weise, daß die zur Sirupdicke bei 50—95° eingedampften 400 ccm Wein nach Zusatz von 6—7 g mit HCl gewaschenem, geglühtem und wieder gewaschenem Sand 24 Stunden bei 50—55° getrocknet, mit 250 ccm absolutem A. extrahiert, nach 24—36stündigem Stehen bei 50—55° dekantiert, abfiltriert, mit absolutem A. gewaschen und der A.-Rückstand vorsichtig in der Platinschale verascht wurde. Die in KCl gel. und neutralisierte Asche titriert

man nach FRESenius mit Urenylacetat. Diese Methode liefert etwas geringere Werte — im Mittel 0,003—0,005 — als die von FUNARO und BARBONI (l. c.) benutzte umständlichere Gewichtsmethode, Wägung als Pyrophosphat, die ja auch bei der leicht zersetzlichen Natur des Lecithins auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen kann. Bei der Analyse garantiert reiner Weiss- und Rotweine vom Ätna aus der Umgegend von Acireale — 24 Proben, bis auf 6 aus den Jahren 1900, 1901 und 1902, aus dem Vorjahre — fanden Vf. bei einem A-Gehalt von 10,1—14,7 Vol-% 0,086—0,555% P₂O₆ und 0,0105—0,04664 organischen Phosphor, ber. als P₂O₆, bezw. 0,1187—0,527 mg Lecithin oder im Mittel 290 mg im l. Der Durchschnitt erhebt sich etwas über die bei toskanischen Weinen von FUNARO und BARBONI gefundenen Zahlen. Wie diese, konnten auch Vf. keine Beziehung zwischen dem A.- bezw. dem Gesamtphosphorsäure- und dem Lecithingehalt beobachten; ebensowenig steht der P-Gehalt eines Weines in Zusammenhang mit seiner Güte oder seinen organoleptischen Charakteren überhaupt. — Beim Pasteurisieren verändert sich, sofern dieser Prozess, wie es im Großen ja der Fall, nur ganz kurze Zeit, 1—2 Minuten, die Höchsttemperatur von 65—70° erreicht, der Lecithingehalt der Weine nicht. Bei 80° nimmt derselbe ab, ebenso wohl auch bei längerer Einw. von 70°. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 629—38. [Mai.] Riposto.)
ROTH-Breslau.

E. Carlinfanti und A. Manetti, *Untersuchung über Konservenfleisch*. Zur Unters. kam Büchsenfleisch aus der militärischen Anstalt Casaralta (Bologna), das vom italienischen Kriegsministerium zur Verfügung gestellt wurde. Die Konservierung des Ochsenfleisches erfolgte durch einstündiges Erhitzen mit Wasserdampf unter Druck bei 120,5°. Das Fleisch wies äußerlich keine Anzeichen von Zers. auf, die Brühe reagierte sauer. Zur Analyse gelangte der ganze Büchseninhalt. Der Wassergehalt der einzelnen Proben schwankte zwischen 59,87—73,32%: Asche 1,42—2,45%; Fett 5,67—19,01%; Gesamt-N 2,59—3,43% (davon kommen auf in W. unl. Stoffe 1,84—2,40% N, auf in w. W. l. 0,576—1,147% N, auf in k. W. l. 0,21—0,469% N, auf Gelatine 0,347—0,849% N); flüchtige Basen, als NH₃ berechnet, 0,027—0,078%. Auf die Trockensubstanz bezogen: 4,12—7,44% Asche, 21,21—47,31% Fett, 7,8 bis 12,14% Gesamt-N. — Das Büchsenfleisch zeigte gegen Pepsinverdauung größeren Widerstand als frisches Ochsenfleisch. Vf. führen den häufig beobachteten Widerwillen gegen den längeren Genuß von Büchsenfleisch nicht auf die als eine Folge der Konservierung vermutete Zers. des Fleisches, sondern auf die große Menge von Fett zurück. Die schwerere Verdaulichkeit teilt es mit dem gekochten Fleisch. (Archivio di Farmacol. sperim. e Scienze affini 4. Heft 7—8. Rom. Pharmac. Inst. der Univ. 16 S. Sep. v. Vf. 21/10.)
RONA.

Kutscher, *Zur Kenntnis von Liebig's Fleischextrakt*. 450 g Fleischextrakt wurden in W. gel. und mit 20%ig. Tanninlg. vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom Tanninnd. wurde durch Barytwasser vom überschüssigen Tannin befreit, das Bariumtannat abgesaugt, und im Filtrat der Baryt mit H₂SO₄ entfernt, schließlich die überschüssige H₂SO₄, die Reste von Tannin und eine Reihe anderer Körper durch Eintragen von überschüssigem Bleioxyd gefällt. Das Filtrat dieses Nd. wurde eingengt. Es kristallisieren swl. Bleiverbb.: *Kreatin* und *Kreatinin*, aus. Sie wurden abgesaugt, und das Filtrat mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit 20%ig. Silbernitratlg. ausgefällt. Diese Fällung enthält hauptsächlich Chlor-silber und die Reste von Alloxurbasen. Das Filtrat dieser Fällung wird weiter mit 20%ig. Silbernitratlg. gefällt, bis eine Probe mit gesättigtem Barytwasser sofort einen braunen Nd. gibt. Nun fällt man die Hauptmasse der organischen Silberverbb. mit Barytwasser aus. Die Fällung enthält *Kreatinin*, eine unbekannt Base: *Ignotin* und *Methylguanidin*. Von diesen drei Basen sind erstere durch NH₃,

und Silbernitrat fällbar, letzteres nicht. Fällt man fraktioniert, so erhält man zunächst Ignotin und Kreatinin und dann für sich Methylguanidin. Die freien Basen erhält man durch Behandlung der Silbersalze mit H_2S . Kreatinin entfernt man vom Ignotin durch Kochen mit A. Dem Ignotin kommt die Formel $C_0H_{14}N_4O_3$ zu. Es ist ein Isomeres des Carnosins.

Das Filtrat der Silberverb. befreit man durch HCl vom Silber, durch H_2SO_4 vom Baryt und fällt es mit Phosphorwolframsäure, und zers. den Nd. mit Baryt. Die durch CO_2 vom Baryt befreite Lsg. wird eingeeengt. Es kristallisieren Kreatin, Kreatinin und Kaliumcarbonat aus. Man saugt ab, säuert mit HCl stark an und fällt mit absol. A. Es fällt Kaliumchlorid, dessen Filtrat mit alkoh. Sublimatlg. gefällt wird. Diese Fällung bezeichnet Vf. als Fällung A. — Sie enthält mindestens drei Basen. Sie wird in h. W. aufgenommen, mit H_2S zers., dann zum Sirup eingeeengt und dieser in absol. A. aufgenommen. Die alkoh. Lsg. wird mit alkoh. Platinchloridlsg. gefällt. Die Fällung wird in W. aufgeschwemmt, wobei ein schwer l. Platinat zurückbleiben kann, das sich vom Muskarinplatinat durch das Fehlen des Kristallwassers unterscheidet. Vf. nennt die Verb. *Carnomuskarin*. Das Filtrat des in W. schwer l. Platinats wird durch H_2S zerlegt und nun eingeeengt. Durch fraktionierte Fällung mit 10%ig. Goldchloridlsg. erhält man zwei Goldverb. Die ersten Fraktionen enthalten eine Verb. der Formel: $C_6H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$, die letzten eine solche: $C_7H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dem ersteren Salze entspricht die freie Base: $C_6H_{17}NO_2 = Neosin$, dem letzteren: $C_7H_{17}NO_2 = Novain$. — Engt man das Filtrat der Fällung A stark ein, so erhält man nach einigen Tagen Kristallisation (B). Sie wird abgesaugt, in h. W. gel., mit H_2S zerlegt, dann zum Sirup eingeeengt und mit A. aufgenommen. Es bleibt etwas Kreatinchlorid zurück. Die alkoh. Lsg. fällt man mit alkoh. Platinchloridlsg. Die Fällung wird abgesaugt, mit A. gewaschen und aus W. umkristallisiert. Man erhält ein in hellroten Oktaedern und glänzenden Blättchen kristallisierendes Platinat der Formel: $C_{18}H_{23}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Die freie Base nennt Vf. *Oblitin*. — Das Filtrat der Kristallisation B liefert beim Versetzen mit alkoh. Natriumacetatlsg. eine dritte Fällung (C). Sie ist noch nicht genauer untersucht. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 504—8. 21/10. Marburg. Physiol. Inst.)

ABDERHALDEN.

Siro Grimaldi, *Über die Verbreitung von Schwefligsäureanhydrid und seiner Salze als Konservierungs- und Bleichungsmittel von Nahrungsmitteln*. Vf. berichtet, dafs auch noch nach seiner diesbezüglichen Veröffentlichung (Staz. sperim. agrar. ital. 37. 374; C. 1904. II. 554) Nahrungsmittel (Teige) im Handel angetroffen wurden, die mit schwefliger S. gebleicht waren. Die Ggw. von Natriumdisulfit konnte Vf. ferner in verschiedenen Fischleimen, Tischlerleimen, Gummisorten, ferner auch in „kalifornischen Früchten“ nachweisen. Vf. fordert, das gesetzlich gegen die Verwendung von SO_2 u. seiner Salze zum Konservieren bezw. Bleichen von Nahrungsmitteln eingeschritten werde. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 577—80. Siena.)

ROTH-Breslau.

Richard Kissling, *Die Beziehungen des Tabaks zur Chemie*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Hauptbestandteile des Tabaks, bespricht einige Faktoren, die beim Bau für die Güte des Erzeugnisses von Einfluss sind, streift den Fermentationsvorgang und schließt bei Entnikotinisierung und Wrkkg. des Tabakgenusses. (Z. f. angew. Ch. 18. 1622—28. 13/10. [18/6.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bremen.)

Woy.

Medizinische Chemie.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Bemerkungen zu den Arbeiten von Frey über die Rolle des Glykokolls bei der Entstehung der Gicht*. Vff. weisen nach, daß die von FREY (S. 848 u. 849) zur Stütze von KIONKAS Gichttheorie (S. 847 u. 848) angestellten Experimente ganz ungeeignet waren, die B. von freiem Glykokoll im Organismus zu erweisen. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 431—32. 11/10.)
ABDERHALDEN.

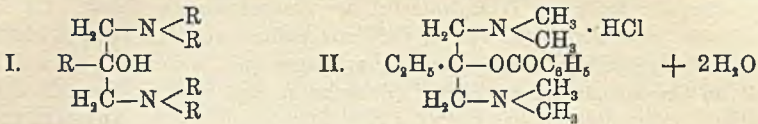
G. Tizzoni u. A. Bongiovanni, *Heilung der Tollwut mit Radiumstrahlen*. Die Vff. haben früher gezeigt, daß die Ra-Strahlen das Tollwutgift in isoliertem Zustande und, wenn es einem Tiere soeben injiziert ist, schnell zersetzen. Dabei ist es gleichgültig, an welcher Stelle das Gift eingespritzt ist, und an welcher Stelle die Ra-Strahlen wirken. Am wirksamsten ist Bestrahlung des Auges. Die Wrkg. ist der Stärke u. der Dauer der Strahlung proportional. Üble Nebenwrkkg. haben sich bei der Ra-Behandlung nicht gezeigt; eine zerstörende oder heilende Wrkg. der Emanation war bei der Arbeitsweise der Vff. ausgeschlossen. Die Vff. prüfen daher die Wrkg. der verschiedenen Strahlenarten ($\alpha + \beta + \gamma$; $\beta + \gamma$; γ allein), indem sie die einen und die anderen nach Möglichkeit eliminieren. Sie schlossen aus den Verss. mit infizierten Kaninchen, daß die γ -Strahlen gar keinen oder nur einen minimalen Anteil an der Heilwrkg. haben, daß die Wrkg. der β -Strahlen am stärksten ist, und die α -Strahlen gänzlich unwirksam sind. Die Heilung ist noch möglich, wenn die Behandlung erst 5 Tage nach der Infektion einsetzt, vorausgesetzt, daß die Krankheit nicht zu rapid verläuft. Auf die pathologischen und therapeutischen Einzelheiten der Verss. kann nicht eingegangen werden. Das Gehirn der Kaninchen erwirbt durch die Ra-Behandlung eine induzierte Aktivität, die von der Dauer u. Intensität der Behandlung abhängt. Die Dosis des Mittels, die zur Heilung nötig ist, kann also photographisch bestimmt werden. Da für ein Kaninchen von 1,2—1,5 kg 100 000 Radioaktivitätseinheiten zur Heilung genügen, sind für einen Normalmenschen Präparate von 5 Millionen Einheiten nötig. Mit schwächeren Präparaten ist keine Heilung möglich. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 297—309. 17/9.*)
W. A. ROTH-Berlin.

Peter Bergell und Ferdinand Blumenthal, *Über einen neuen Befund beim Eiweißabbau des Diabetikers*. Nach Verabreichung von 10—15 g inaktivem Alanin fanden Vff. beim normalen Menschen keine größeren Mengen von Alanin im Harn, auch nicht nach Eingabe von aktivem Alanin (bis 9 g). Bei einem comatösen Diabetiker dagegen fand sich diese Aminosäure (d-Alanin) in größeren Mengen im Harn. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 413—15. 11/10. Berlin. I. Medizin. Klinik d. Univ.)
ABDERHALDEN.

Eduard Pflüger, *Pankreasdiabetes. O. Minkowskis Abwehr gegen meine, ihn treffende Kritik: Eine Antwort*. Vf. wendet sich gegen die von MINKOWSKI jüngst erschienene Abwehr (S. 1280). (PFLÜGERS Arch. 110. 1—20. 18/10. Bonn. Physiol. Laboratorium.)
ABDERHALDEN.

E. Impens, *Über Lokalanästhesie*. Vf. hat in Gemeinschaft mit Fritz Hofmann ein Lokalanästhetikum, das *Alypinchlorhydrat* (= *Alypin* im Handel), dargestellt. Es ist das primäre salzsaure Salz des *Benzoyletetramethyldiaminoäthylidimethylcarbinols*. Es ist demnach ein Derivat eines Diaminoalkohols des Typus I. Das Alypinchlorhydrat (II.) ist ein schön kristallisierter Körper. F. 169°. Ll. in

W., in A. gut l. Die Lsgg. reagieren neutral und werden durch den Zusatz von mäßigen Mengen NaHCO_3 nicht getrübt. Das Alypin zeigt die typischen Alkaloid-rkk. (Fällbarkeit durch Jodjodkalium, Jodkalium-Quecksilberjodid, Jodkalium-Wismutjodid, Pikrinsäure, Gerbsäure). — Durch Sterilisieren der wss. Lsgg. (durch 5–10 Min. langes Kochen auf freier Flamme) erleidet die Verb. keine Alteration.



Beim Erhitzen im Autoklaven (25 Min.) unter einer $\frac{1}{3}$ Atmosphäre Druck wird die Lsg. eine Spur sauer. Durch Zusatz eines Tropfens NaHCO_3 -Lsg. wird die neutrale Rk. leicht wieder erhalten. Das Präparat verliert nichts von seinem Wert. Die 2- und 4%igen Lsgg. sind 6–7 Tage gut haltbar. Bei längerem Aufbewahren werden sie sauer durch Verseifung der Benzoylgruppe. Durch Zusatz von NaHCO_3 werden die Lsgg. haltbarer. — Ausgedehnte Tierverss. ergaben, daß Alypin ein gutes Lokalanästhetikum ist. Es ist weniger giftig als Cocain, und ruft keine Mydriase hervor. (PFLÜGERS Arch. 110. 21–87. 18/10. Elberfeld.) ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

Adalbert Panchaud, *Über Wertbestimmung von Tinkturen und Extrakten*. Vf. fordert die Apotheker zur Wertbest. der selbst dargestellten und bezogenen Tinkturen u. Extrakte und zur Veröffentlichung der erhaltenen Resultate auf. (Schweiz. Wehschr. f. Pharm. 43. 558–61. 14/10. Bascl. Lab. der Goldenen Apotheke.) DÜSTERBEHN.

W. Gössling, *Die Alkaloide der Pyrrolidingruppe*. Vf. schildert das V., die Konstitutionsbest. (Abbau), die Synthese und pharmakologische Bedeutung der zur Pyrrolidingruppe gehörenden Alkaloide der Solanaceen (Atropin, Hyoscyamin, Belladonnin und Skopolamin) und der Erythroxyloaceen (Cocain, Cinnamylcocain und Ecgonin), ferner ihre Spaltungsprodd., ihre Homologen und die Ersatzmittel des Atropins und Cocains; letzteres gilt immer noch als Standardpräparat unter den Anästheticis. (Apoth.-Ztg. 20. 821–22. 11/10.; 830–32. 14/10.) BLOCH.

Hugo Kühl und Rudolf Hahn, *Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mixtura sulfurica acida*. Nach dem DAB. wird die Mixtura sulfurica acida durch Eintragen von 1 Tl. H_2SO_4 in 3 Tle. A. bereitet. Die unter starker Erwärmung vor sich gehende B. von Äthylschwefelsäure stellt einen umkehrbaren Prozefs vor, und zwar ist das Gleichgewicht erst dann eingetreten, wenn rund 62% der angewandten H_2SO_4 in Äthylschwefelsäure übergegangen sind. Bis zu diesem Punkt aber besteht die Mixtura sulfurica acida aus wechselnden Mengen von Äthylschwefelsäure, freier H_2SO_4 , A. und W. Der wirksame Bestandteil der Mixtur ist die Äthylschwefelsäure. Bei längerer Aufbewahrung des Präparates bilden sich geringe Mengen von Nebenprodd., unter diesen das giftige neutrale Äthylsulfat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$. — Vf. haben die bis jetzt zur Best. der freien und gebundenen Schwefelsäure, sowie des neutralen Äthylsulfats vorgeschlagenen Verff. nachgeprüft und dabei folgendes gefunden.

1. Die Gesamtschwefelsäure läßt sich gravimetrisch bestimmen nach vorhergegangener Zers. der Äthylschwefelsäure durch Kochen mit HCl , BaCl_2 -Lsg. oder BaCl_2 -Lsg. + HCl . Ferner wird der Ester zerlegt, die Gesamtschwefelsäure also bestimmbar, wenn man eine bestimmte Menge des Präparates mit Na_2CO_3 oder

KNO_3 eindunstet und den Rückstand schm. — 2. Die gebundene H_2SO_4 läßt sich direkt u. indirekt bestimmen. Die direkte Best. besteht darin, daß man das Präparat mit KOH neutralisiert, auf dem Wasserbade eindunstet und den Rückstand mit h., völlig absol. A. auszieht, wobei nur das äthylschwefelsaure Kalium gel. wird. Indirekt läßt sich, wenn der Gehalt an Gesamtschwefelsäure bekannt ist, die Menge der gebundenen H_2SO_4 durch Titration mit Kalilauge rechnerisch ermitteln. Zieht man die Menge der titrimetrisch ermittelten H_2SO_4 von der Gesamtschwefelsäure ab, so ist die doppelte Differenz gleich der Menge der gebundenen H_2SO_4 , vorausgesetzt, daß kein neutraler Ester vorhanden ist. — 3. Die freie H_2SO_4 findet man bei derselben Rechnung, wenn man die Differenz von der Menge der titrimetrisch ermittelten H_2SO_4 abzieht. — 4. Das neutrale Äthylsulfat läßt sich titrimetrisch bestimmen, da es durch Erhitzen mit Lauge quantitativ in den sauren Ester übergeführt wird.

Zur Best. der Gesamtschwefelsäure ist praktisch die Methode am geeignetsten, die den sauren Ester zunächst durch Kochen mit 5% ig. HCl spaltet u. die H_2SO_4 in der Siedehitze mit BaCl_2 fällt. Die Äthylschwefelsäure u. freie H_2SO_4 ermittelt man am besten titrimetrisch in der oben angegebenen Weise. Der Gehalt an neutralem Ester wird titrimetrisch mit der größten Genauigkeit bestimmt. — 10 verschiedene Präparate, welche frei von neutralem Äthylsulfat waren, enthielten pro 100 ccm 10,522—17,160 g Äthylschwefelsäure und 7,610—15,106 g freier H_2SO_4 . In 4 älteren Präparaten fand sich Äthylsulfat in Mengen von 0,0308—0,0462 g pro 100 ccm Mixtur. (Apoth.-Ztg. 20. 854—56. 21/10. 867—68. 25/10. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Dynamitfabrik Schlebusch, Glycerinbestimmungsmethode nach Shukow und Schestakow. Die ungenannten Vf. haben die Methode von SHUKOW u. SCHESTAKOW (Z. f. angew. Ch. 18. 294; C. 1905. I. 1051) eingehend nachgeprüft. Im allgemeinen genügt es, die zur Extraktion zu verwendende Flüssigkeit schwach sauer und dann, ohne zu filtrieren, schwach alkalisch zu machen. Jetzt erst ist eine Filtration empfehlenswert. Statt nur 4 Stunden extrahiert man sicherer 5—6 Stunden. Durch das vorgeschriebene Trocknen von 4—5 Stunden bei 75—80° ist das extrahierte Glycerin auch nicht annähernd zur Gewichtsgleichheit zu bringen. Besser ist es, bei 90—95° zu trocknen, da auch so die erhaltenen Werte immer noch die Neigung haben, zu hoch auszufallen. Vf. haben sodann vergleichende Bestst. mit der Extraktionsmethode gegenüber anderen Methoden ausgeführt. Sie fanden, daß die Differenzmethode nach KRÜMMELER gewöhnlich die niedrigste Zahl liefert, daran schließt sich meist die Oxydationsmethode nach HEBNER, während die Extraktionsmethode sich mehr der Acetinmethode nähert. Daß die Extraktionsmethode etwas zu hohe Werte liefert, führen Vf. darauf zurück, daß außer Glycerin noch andere, weder durch PAc. , noch durch Trocknen zu entfernende Substanzen mit-extrahiert, resp. mitgewogen werden, und daß eine absolut genaue gravimetrische Feststellung des Glycerins sich nicht, oder doch praktisch nicht, ermöglichen läßt, da beim Trocknen des Glycerins, je nach der gewählten Temperatur, entweder Glycerinverluste eintreten oder aber Aceton, resp. später aufgenommenes W. nicht bis zum letzten Rest durch Verdampfen entfernt wird. Bei Seifenunterlaugen und Glycerinwässern beträgt die Abweichung nur 0,1—0,2%, bei Rohglycerin und Dynamitglycerin kann sie aber infolge der gestatteten nur kleinen Einwaage bis 1% ausmachen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1656—60. 20/10. [16/8.]) Woy.

C. Reichard, *Über eine Phenanthrenreaktion*. Versetzt man eine Suspension von 0,1 g Phenanthrenchinon in 5 ccm W. mit 1 g unterschwefligsaurem Na und tropfenweise mit so viel 30 %ig. Essigsäure, dafs sich SO_2 nur allmählich entwickelt, so beobachtet man, dafs das orangegelbe Phenanthrenchinon bei Luftabschlufs im Laufe einiger Tage in ein dunkelrotes Pulver übergeht. Beim Öffnen des Röhrchens ist neben SO_2 auch H_2S durch den Geruch wahrzunehmen. — In Beziehung zu dieser Rk. steht nach Ansicht des Vfs. folgende Beobachtung. Läft man eine 5 %ig. wss. Lsg. von *Morphinsulfat* oder *-chlorhydrat* in einer flachen Porzellanschale an der Luft verdunsten und befeuchtet die sich an der Innenfläche emporziehenden Krusten, sobald diese trocken geworden sind, von neuem mit W., so bildet sich nach einiger Zeit ein bräunlichgelber Körper, der auch in Ggw. von SS. in W. nur noch teilweise mit bräunlicher Farbe l. ist. Dieser Körper lieferte bei der Einw. von unterschwefligsaurem Na und Essigsäure in einigen Fällen eine äufserlich mit jenem roten Pulver übereinstimmende Substanz. (Pharm. Centr.-H. 46. 813—14. 19/10.) DÜSTERBEHN.

D. Alexandrow, *Über den Nachweis der α -Pyrrolidincarbonsäure*. Zur Isolierung der aktiven und *r*- α -Pyrrolidincarbonsäure können die Verbb. mit Pikrinsäure dienen, die auch bei Anwendung eines Überschusses von Pikrinsäure entstehen. — *r*-Pyrrolidincarbonsäurepikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$, entsteht durch Lösen von 1 g Aminosäure + 2 g Pikrinsäure in möglichst wenig h. Eg. und nachfolgendem Zusatz des fünffachen Vol. Ä. F. 135—137°, ll. in h. A., W., Eg., wl. in Ä. Die Kristalle sind klein u. schlecht ausgebildet. — Aktives Prolinipikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$, entsteht ebenso und bildet gut ausgebildete, glänzende, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. 153—154°. Die Verb. ist weniger l. als das racemische Produkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 17—18. 12/10. [2/8.] Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Gaston Pégurier, *Volumetrische Bestimmung von Pyramidon und Antipyrin in einem Gemisch beider Körper*. Die Methode gründet sich darauf, dafs sich einmal Pyramidon und Antipyrin zusammen nach S. 927 bestimmen lassen. Während aber Antipyrin gegenüber Helianthin neutral reagiert, verhält sich Pyramidon gegenüber diesem Indikator wie ein einbasischer Körper. Man löst deshalb 0,231 g der Probe in 10 ccm W., neutralisiert genau mit $\frac{1}{10}$ -n. S. und führt jetzt die Titration mit Pikrinsäure nochmals in der vorigen Weise aus. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 392—93. 15/10.) Wox.

O. Mohr, *Die spezifischen Gewichte der Lösungen verschiedener Zuckerarten*. Vf. hat für die wichtigsten, für die Gärungsgewerbe in Frage kommenden Zuckerarten die zuverlässigsten existierenden Tabellen so umgerechnet, dafs ein direkter Vergleich mit der Rohrzuckertabelle der Normaleichungskommission möglich ist. Die jeder Zuckertabelle beigefügten Werte für die entsprechenden D.D. von gleich konzentrierten Zuckerlsgg. sind entweder für 17,5°, bezogen auf W. von 17,5°, oder für 20°, bezogen auf W. von 4°, angegeben worden; eine völlig einheitliche Umrechnung ist nämlich kaum möglich, da die zur Reduktion derselben auf einheitliche Temperatur (entweder 17,5° oder 20°) nötigen Ausdehnungskoeffizienten, die sich für ein und dasselbe Kohlehydrat mit der Konzentration der Lsg. ändern, nicht sämtlich mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt sind.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Tabellen zeigt, dafs eine völlige Übereinstimmung zwischen den D.D. von Rohrzuckerlsgg. und denen gleich konz. Lsgg. anderer Zuckerarten nicht besteht. Fruktose, Invertzucker- und Maltoselsgg. haben eine höhere D., wie die entsprechenden Rohrzuckerlsgg., für Dextrose gilt das Gegenteil. Sehr grofs sind indessen die Unterschiede nicht; sie betragen für

mittlere Konzentrationen nur wenige Einheiten in der 4. Dezimale. Es ist zweckmäßiger, die Rohrzuckertabellen der Normaleichungskommission allen saccharometrischen Messungen zu Grunde zu legen, als z. B. für die Unters. maltosehaltiger Lsgg. die Maltosetabelle, für dextrosehaltige Fl. die Dextrosotabelle zu benutzen. (Wchschr. f. Brauerei 22. 533—36. 7/10. Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.) PROSK.

H. und L. Pellet, *Einfluss der Temperatur auf die Zuckerlösungen*. WATTS und TEMPANY (Sugar Cane 1905. August) haben aus ihren Unters. den Schluss gezogen, dass Abweichungen in der Temperatur (Ableseungen bei ca. 30°) die Anzeigen der VENTZKESchen Skala vermindern und dass diese Ableseungen nach der Formel Polarisation $+ (0,000\ 23\ t) \cdot n$ (t = Differenz zwischen der Beobachtungs- und der Eichungstemperatur und n = abgelesene Grade der VENTZKESchen Skala) korrigiert werden müssen. Demgegenüber betonen Vff., dass die von den genannten Autoren gemachten Voraussetzungen (Reinheit des verwendeten Zuckers und Eichung des Polarisationsapp.) nicht einwandfrei sind. Von den Vff. wurde an Stelle von 0,00023 die Zahl 0,00012 gefunden, doch ist nicht gesagt, dass diese Zahl die absolut richtige ist. Vorläufig lässt sich nur sagen, dass das Rotationsvermögen des Zuckers durch die Temperatur leicht herabgesetzt wird, und dass es nicht gleichgültig ist, ob einmal bei 7 oder 8° und das andere Mal bei 25—27° oder gar 30° polarisiert wird. Von WIECHMANN (Sugar Cane 1905. September) ist ebenfalls die Reinheit des von WATTS und TEMPANY benutzten Zuckers bezweifelt und darauf hingewiesen worden, dass man jeden Einfluss der Temperatur vermeidet, wenn man gemäß den Beschlüssen des 3. intern. Kongresses für angew. Chemie den Polarisationsapp. bei 20° eicht und stets bei 20° arbeitet, während in heißeren Ländern eine höhere Normaltemperatur für die Eichung und das Polarisieren gewählt werden kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 280—84. September.) MACH.

H. u. L. Pellet, *Einfluss des Bleiniederschlags auf die Polarisation der Zucker*. Auf Grund vergleichender Unters. empfehlen WATTS und TEMPANY (Sugar Cane 1905. August) bei der Unters. der Rohrzucker 26 g in 100 wahren ccm dest. W. zu lösen, mit trockenem basischen Bleiacetat nach HORNE (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1904. 52; C. 1904. I. 697) unter Vermeidung eines Überschusses zu klären, bei der Temperatur, bei der die Lsg. bereitet wurde, zu polarisieren und die Polarisation durch den Wert von $\pm (0,000\ 38\ t) \cdot n$ zu korrigieren (s. vorst. Ref.). Vff. führen dagegen aus, dass die von WATTS und TEMPANY benutzte Methode zur Prüfung des Einflusses des Pb-Nd. keine exakte ist, und dass es nach den Ergebnissen ihrer eigenen Unters. nicht nötig ist, bei den Rohrzuckern aus Zuckerrohr und bei den Rübensäften den Einfluss des Pb-Nd. zu berücksichtigen. Die Anwendung der trocknen Klärung, die übrigens zuerst von PAGOUL vorgeschlagen ist, bringt verschiedene Fehlerquellen mit sich. Ferner ist die vorgeschlagene Korrektionsformel nicht exakt und nicht allgemein anwendbar. Endlich ist bei den rohen Rohrzuckern der Einfluss des basischen Bleiacetats auf die reduzierenden Verb. nicht außer Acht zu lassen. Vff. bringen daher in Vorschlag: 1. die Anwendung der Methode CLERGET bei der Analyse der rohen Rohrzucker (bei den Rübenzuckern unnötig), 2. den Einfluss des Pb-Nd. nicht zu berücksichtigen, ehe nicht neue exakte Unters. hierin Klarheit geschaffen haben, 3. den Gebrauch des trocken basischen Bleiacetats nicht zu autorisieren und 4. zur Beseitigung des Temperatureinflusses die vom 3. intern. Kongress für angewandte Chemie beschlossenen Maßnahmen anzuwenden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 285—91. September.) MACH.

E. Pinoff, *Über einige Farben- und Spektralreaktionen der wichtigsten Zuckerarten*. Ähnlich wie die TOLLENSsche Phloroglucin-Salzsäure-Rk. der Pentosen (Vf.,

Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 766; C. 1905. I. 903) sind auch die Farben- u. Spektralkkk. anderer Kohlehydrate von den Versuchsbedingungen (Mengenverhältnisse, Temperatur, Dauer des Erhitzens) in ihrem Eintritt und Verlauf abhängig. — Die vom Vf. mit *Arabinose*, *Rhamnose*, *Dextrose*, *Mannose*, *Galaktose*, *Lävulose*, *Sorbose*, *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Maltose* und *Raffinose* durchgeführten vergleichenden Studien haben mehrfach neue, für die Charakterisierung der einzelnen Zuckerarten wichtige Momente ergeben.

I. Reaktion mit α -Naphthol. Versetzt man die wss. Zuckerlsgg. mit einigen Tropfen konz. alkoh. α -Naphthollsg. u. fügt konz. H_2SO_4 hinzu, so tritt an der Berührungsfäche ein violetter Ring auf, während sich nach dem Umschütteln eine blaue bis rote Lsg. mit einem Spektralstreifen zwischen *D* und *E* ergibt. — Die Resultate werden besser vergleichbar, wenn man die Kohlehydrate in bestimmte Mengen eines Gemisches von 750 ccm 96%ig. A. u. 200 ccm konz. H_2SO_4 einträgt und in großen Reagensgläsern einige Zeit im Wasserbade erwärmt. — Die Lage der Spektralstreifen ermittelte Vf. in der Art, dass er auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Einteilung der Skala seines Spektralapp. abtrug, während die Ordinate die Wellenlängen des Spektralbandes in $\mu\mu$ wiedergab. Dann wurden die Emissionspektren bekannter Elemente dargestellt u. die abgelesenen Skalenteile sowie die von ANGSTRÖM gemessenen Wellenlängen in das Koordinatensystem eingetragen. Die erhaltenen Punkte wurden durch eine Kurve verbunden und durch Extrapolation die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der untersuchten Lsgg. ermittelt. Da die Breite der Absorptionsbänder von der Konzentration der Fl. abhängig ist, wurden die Mitten der Absorptionsstreifen den Messungen zu Grunde gelegt. — Für die Rkk. mit α -Naphthol dienten je 0,05 g Zucker, 10 ccm A.- H_2SO_4 -Gemisch und 0,2 g α -Naphthollsg. (5 g $C_{10}H_7 \cdot OH$ in 100 ccm 96%igem A.). Unter diesen Bedingungen lieferten sämtliche, oben erwähnte Kohlehydrate mit Ausnahme der *Arabinose*, deren Lsg. sich schmutzigrün färbte und keinen Streifen zeigte, brauchbare Resultate. *Lävulose* u. *Sorbose*, ebenso *Rohrzucker* und *Raffinose*, bei deren Inversion Lävulose entsteht, gaben schon nach 1 Min. 2 Streifen im Grün ($\mu\mu = 5088$ u. 5736), während *Dextrose*, *Mannose*, *Galaktose*, *Milchzucker* u. *Maltose* erst nach ca. 30 Min. reagierten und dann auch nur einen Streifen ($\mu = 5325$) in der Mitte des Grüns lieferten. — Führt man die Rk. nach Verdünnung mit 10 ccm A. aus, so reagieren überhaupt nur die vier erstgenannten Zucker, u. zwar ergeben sie dann nur den einen Streifen von der Wellenlänge $\mu\mu = 5088$. Der färbende Körper, dem der Streifen $\mu\mu = 5736$ entspricht, ist gegen verd. SS. unbeständig u. verschwindet deshalb auch, wenn man Lsgg., in denen er erkennbar war, nachträglich mit A. verdünnt.

II. Die Reaktion mit β -Naphthol tritt in wss. Lsg. mit keinem der 11 Kohlehydrate ein; erwärmt man Lsgg. von 0,05 g jeder Zuckerart in 10 ccm A.- H_2SO_4 -Gemisch, 10 ccm A. und 0,2 ccm 5%ig. β -Naphthollsg., so gibt *Lävulose* eine rotbraune, *Sorbose* eine gelbgrüne Färbung; *Rohrzucker* und *Raffinose* werden unter diesen Bedingungen nicht invertiert; läßt man aber die 10 ccm A. aus dem Gemisch fort, so spalten sie sich unter B. von Lävulose. Die konzentrierteren Lsgg. der Lävulose, sowie des Rohrzuckers und der Raffinose sind nach 4 Min. rotbraun gefärbt und zeigen einen Absorptionsstreifen im Blau ($\mu\mu = 5050$); die Sorboselsg. erscheint nach der gleichen Zeit gelb, gibt aber keinen Spektralstreifen.

III. Reaktion mit Resorcin. Nach SELIWANOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 181) reagieren Lävulose, Rohrzucker und Raffinose in salzsaurer Lsg. mit Resorcin unter starker Rotfärbung u. Auftreten eines Spektralstreifens im Blau. — Als Vf. 0,05 g seiner 11 Zucker in 5 ccm A.- H_2SO_4 -Gemisch + 5 ccm A. l. und 0,2 ccm 5%ig. Resorcinslg. hinzufügte, gaben *Lävulose*, *Sorbose*, *Rohrzucker* und *Raffinose* bereits nach 1 Min. langem Erwärmen dunkelrote Lsgg., deren breites Absorptions-

band ähnlich lag wie bei der SELIWANOWSchen Probe, außerdem aber auch den grünen Teil des Spektrums beschattete. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen reagierten auch *Dextrose*, *Milchzucker* und *Maltose*; alle 7 Zucker zeigten den gleichen Streifen mit $\mu\mu = 4875$.

V. In allen diesen Fällen gab sich der *Alkohol* als ein Mittel zu erkennen, das die Geschwindigkeit der Umsetzung von Zuckern mit Phenolen erheblich verringert u. so die scharfe Charakterisierung einzelner Kohlehydrate u. Gruppen von Zuckern — nicht aber der Gemische — ermöglicht. — In der Hoffnung, letztere Aufgabe auf anderem Wege lösen zu können, hat Vf. noch Verss. mit neutralen Salzlsgg. angestellt, ist aber auch hier nicht völlig zum Ziele gelangt. — Mit 10% ig. *Eisenchloridlsg.* gaben sämtliche 11 Zucker innerhalb 20 Min. — die leichter zersetzlichen schon etwas früher — gelbe Ndd., deren Zus. jedoch nicht konstant war. *Rohrzucker* u. *Raffinose* reduzierten das FeCl_3 , wurden dagegen von 10% ig. *Ferro-* und *Ferricyankalium-*, sowie 5% ig. *Bleiacetatlsg.* nicht verändert, während alle übrigen Zucker von diesen Mitteln zers. wurden. — Als die Zucker (0,1 g) mit 5 ccm 5% ig. *Kaliumdichromat-* + 5 ccm 5% ig. *Salmiaklsg.* erwärmt wurden, lieferten *Sorbose* u. *Lävulose* nach 12, bezw. 20 Min. gelbe Ndd. Diese gingen beim Trocknen in braune Pulver über, welche sich in Essigsäure nach längerem Kochen mit dunkelgrüner Farbe lösten. Die so erhaltenen Fil. zeigen zwei Spektralstreifen: einen ganz dünnen im Rot und einen breiten, der einen Teil des Gelbs und Grüns beschattet. — Die Ndd. enthalten ca. 50% organische Substanz, aber keinen unveränderten Zucker. — Ein charakteristisches Reagens auf *Lävulose* ist *Ammoniummolybdatlsg.* Als 0,1 g der Zucker mit 10 ccm einer 4% ig. Lösung dieses Salzes, 10 ccm W. und 0,2 ccm Eg. erwärmt wurden, gab die *Lävulose* schon nach 3 Min. eine schöne Blaufärbung, während sich die Lsgg. der anderen Zucker erst nach $\frac{1}{2}$ Stde., u. zwar schwach grünlich, färbten. Sehr verd. *Lävuloselsgg.* zeigen intensive Blaufärbung erst nach etwas längerer Zeit. Da die Stärke der Färbung von der Menge des Zuckers abhängt, läßt sich hierauf vielleicht eine kolorimetrische *Lävulosebest.* gründen. An Stelle von Eg. kann die Lsg. auch Borsäure enthalten, während Oxalsäure die Rk. verhindert. — Da die mineralisauren Lsgg. fast aller Zucker sich beim Erwärmen mit Molybdänlsg. bläuen, muß die Ggw. dieser SS. bei der Prüfung auf *Lävulose* sorgfältig vermieden werden. — Am besten wendet man bei Ausführung der Probe 10 ccm Zuckerlsg. an, die ca. 0,1 g Kohlehydrat enthält, u. erwärmt mit 10 ccm 4% ig. *Ammoniummolybdatlsg.* + 0,2 ccm Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3308—18. 21/10. [1/10.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

J. Wolff, *Zur Bestimmung der koagulierten Stärke und der Amylozellulose.* Bei Arbeiten mit FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 95; C. 1905. I. 514) über die Koagulierung der Stärke ist Vf. schliesslich zu folgender Methode gekommen: man wägt dreimal genau 2,5 g trockener Stärke in gleiche Kölbchen von 150 ccm Fassungsraum ein, verkleistert nach Zugabe von 50 ccm W. im sd. Wasserbade unter ständigem Schwenken, schliesslich im Autoklaven bei 125°, hält bei dieser Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. und läßt dann langsam erkalten. Kartoffelstärke darf nur bis 120° 20 Min. lang erhitzt werden. Darauf kühlt man schnell ab und gibt in jedes Kölbchen 0,5 ccm eines 10% ig. Malzauszuges. Während 2 Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen bleiben, setzt man den dritten Kolben in W. von 60° ein, fügt noch 20 ccm Malzauszug zu. Nach 3 Stunden gibt man auch zu einem der beiden anderen Kolben 20 ccm Malzauszug zu und verzuckert 3 Stdn. bei 70°. Den Inhalt des dritten Kolbens spült man in ein 200 ccm Kölbchen über. Bleibt etwas Kleister an der Kolbenwand, so erhitzt man mit 20 ccm Malzauszug in einem Wasserbade von 70°, wodurch die Stärke schnell gel. wird, gibt das gleiche Vol. W. zu u. erhitzt zum Kochen, um die Diastase zu zerstören. Jetzt fügt man den

Kolbeninhalt zur ersten Menge hinzu, füllt zur Marke und filtriert. 100 ccm des Filtrates versetzt man mit einem ccm H_2SO_4 und läßt es stehen, bis die beiden anderen Fll. verzuckert sind. Diese spült man in einen 200 ccm Kolben über, füllt zur Marke, filtriert, versetzt 100 ccm Filtrat in gleicher Weise wie vorher mit 1 ccm H_2SO_4 und stellt alle 3 Kölbchen in den Autoklaven, hält 20 Min. auf 120° , läßt erkalten, neutralisiert, füllt auf 200 ccm auf u. bestimmt die Glucose. Der Unterschied zwischen der sofort bei 60° verzuckerten Probe u. der nach erst 3-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur verzuckerten Probe gibt die Menge der koagulierten Stärke, der Unterschied der ersten Probe mit der dritten die Menge der Amylozellulose. (Ann. Chim. anal. appl. 10. 389—92. 15/10. Lab. de brasserie de l'Institut PASTEUR.)

WOY.

P. Guigues, *Kleberteigwaren für Diabetiker*. Von 9 untersuchten derartigen Prodd. enthielten ein einziges nur Spuren, die übrigen 25—50% Stärke. Die Best. der Stärke führte Vf. in der Weise aus, daß er 10—12 g des Präparates mit W. zu einem Teig formte, diesen in einem Leinensäckchen unter W. malaxierte und die ausgewaschene Stärke zur Wägung brachte. Vf. fordert für diese Klasse von Teigwaren eine Deklaration der Zus. und eine Festsetzung der zulässigen Maximalgrenze ihres Stärkegehaltes. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 338—42. 16/10.)

DÜSTERBEHN.

Albert Reichard und Georg Purucker, *Extraktbestimmungen in Gerste des Jahres 1904/05*. Vf. fassen das Ergebnis dreijähriger vergleichender Verss. dahin zusammen: Der Extraktgehalt der Gersten fällt mit steigendem Proteingehalt und läuft mit dem Extraktgehalte der Malze im allgemeinen parallel. Die Proteingehalte der Gersten lassen lediglich einen Schluf zu auf die relativen Extraktmengen der Malze. Die Extraktbest. der Gersten geben außerdem noch die unter bestimmten Betriebsverhältnissen wirklich gewinnbare Malzextraktmenge an. Die auf 100 g Gerstenextrakt gewinnbare Menge Malzextrakt fällt im allgemeinen mit steigendem Mälzungsschwande; auch die Sinkerkzahl der Malze liefs einen gewissen Einfluß auf deren Ergiebigkeit an Extrakt erkennen und konnte als Maßstab für deren Auflösung dienen. Das Verhältnis von Gerstenextraktpreis zum Preise des gewonnenen Würzextraktes wird für letzteren mit steigendem Mälzungsschwande schrittweise ungünstiger; hat man dieses Verhältnis für jeden Mälzungsschwand festgesetzt, so kann es beim Gersteneinkauf Anhaltspunkte für die Vorausberechnung des Würzextraktpreises bieten. (Z. f. ges. Brauw. 28. 677—82. 13/10. Lab. der Spatenbrauerei München.)

WOY.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung und Untersuchung von Milch*. (Vergl. The Analyst 29. 180; C. 1904. II. 356) Von den im Jahre 1904 im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company untersuchten 33 747 Milchproben stammten 15 910 Proben aus Farmen. Der Jahresdurchschnitt blieb im Fettgehalt mit 3,74% gegen das Vorjahr etwas zurück, vermutlich Folge des ungewöhnlich nassen Jahres. Ein neues *Milchkonservierungsmittel* hatte D. 1,027 u. enthielt 5,6% H_2O_2 , etwas NaCl, Na-Phosphat, K_2CO_3 und eine organische Substanz.

Bei der *Kalibrierung* der GERBERSchen Butyrometer scheinen von den verschiedenen Fabrikanten für das Vol. der Teilstriche etwas schwankende Werte zu Grunde gelegt zu werden, 0,124—0,126 ccm. Durch besondere Verss. stellte Vf. fest, daß der Teilungswert 0,126 ccm die richtigsten Ablesungen ergibt. Das Vol. des Fettes vergrößert sich durch die Behandlung nach GERBER durchschnittlich auf 1,025 gegenüber dem Fett in der ursprünglichen Milch. Diese Vermehrung ist weder auf die B. einer umhüllenden Säureschicht, noch auf eine Aufnahme von Amylalkohol zurückzuführen, sie hat vielmehr, wie Vf. festgestellt, in einer Veränderung des Fettes selbst seinen Grund. Dies Fett nimmt etwa 3% an Gewicht

zu, es verliert etwa 0,3 % an Buttersäure oder anderen SS. Etwa 6 % der Glycerine wurden in freie SS. gespalten, 18 % in Amylester, 40 % in Diglyceride oder in das Äquivalent Monoglyceride umgewandelt. Das untersuchte Fett hatte 0,39 % Schwefelsäure aufgenommen, vermutlich als Sulfooleinsäure. Die Amylester haben nun ein größeres spezifisches Vol. als die Glyceride, etwa 0,6 %. Hierauf dürfte die Volumenvermehrung der GERBERSchen Fettschicht zurückzuführen sein. Die bei der Ablesung stattfindende Vernachlässigung des Vol. der Fettschicht zwischen oberem und unterem Rande des Meniskus wird teilweise ausgeglichen durch die Abnahme des Gewichts der in 11 ccm entnommenen Milchmenge mit steigendem Fettgehalt. Die Größe des Durchmessers der Röhrchenskala ist ohne Bedeutung für den Ausfall der Fettbest. (The Analyst 30. 325—29. Okt. [7/6.*]) Woy.

Giese, *Über die Beeinflussung des spektroskopischen Blutnachweises durch die Gegenwart organischer Farbstoffe*. Es gibt Farbstoffe, die mit den zum forensischen Blutnachweis gebräuchlichen Extraktionsmitteln in Lsg. gehen u. Spektre erzeugen, welche die Erkennung der Blutspektre verhindern können. Zur Vermeidung dieses Übelstandes empfiehlt es sich, entweder gleichzeitig je ein basisches u. ein saures Extraktionsmittel zu verwenden, oder stets ein Gewebstück ohne Blut vorher mit dem gewählten Extraktionsmittel zu behandeln, um mit Sicherheit Farbstoffspektre auszuschließen. Am sichersten gelingt die Ausschließung störender Farbstoffspektre durch die Anwendung der Hämatoporphyrinprobe in der Modifikation von TAKAYAMA (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 29. Suppl. 232), die als wesentliche Verbesserung dieser Probe anzusehen ist. Sie beruht auf 5—7-tägiger Behandlung eines etwa pfenniggroßen Gewebstückes im Reagensrohre mit 1 ccm konz. H_2SO_4 in der Kälte, darauf 10—12 Sek. langes Erwärmen, Abkühlenlassen, Verdünnen mit 2 ccm W. u. Filtrieren. Das Filtrat wird spektroskopisch geprüft. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 30. 225—41. Okt. Jena.) PROSK.

A. Hesse, *Die Fett- und Wasserbestimmung in der Butter nach dem Gerberschen Verfahren*. Vf. unterzieht das Verf. einer eingehenden Prüfung, die sehr ungünstig ausfällt. Dieses Verf. gibt geradezu falsche Werte, so daß diese Methode weder zur Kontrolle im Molkereibetriebe, noch sonst zur Unters. geeignet ist. Weder untereinander, noch mit der Gewichtsanalyse verglichen, stimmen die Resultate überein. Die Unterschiede im Fett gingen bis 3,4 %, im W. bis 2,3 %. Der W.-Gehalt würde sich nur in dem Falle mit ziemlicher Sicherheit nach diesem Verf. bestimmen lassen, wenn der Gehalt an wasserfreiem Nichtfett, also Eiweißstoffen, Milchzucker und Asche bei jeder Butter derselbe wäre. Als vollständig verfehlt muß es bezeichnet werden, wenn mit dem Universalprüfer aus dem gefundenen Fettgehalt und dem ermittelten Wassergehalt auch noch der Kaseingehalt der Butter gefunden werden soll. (Milchwirtschaftliches Centralblatt I. 433—44. Okt. Güstrow.) Woy.

E. Barbet, *Bericht über die Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung der hauptsächlichsten Fremdstoffe in Alkoholen und Aquaviten*. Vf. erörtert die Wichtigkeit einheitlicher Methoden für die Unters. der genannten Prodd. u. macht unter kritischer Würdigung der bisherigen Verf. Vorschläge für die Best. der Acidität, der flüchtigen Acidität, der Ester, der Aldehyde, der höheren Alkohole u. des Furfurols in Spirituosen. Eine Wiedergabe der Vorschläge ist im kurzen Auszuge nicht möglich. Zum Schluß deutet Vf. die Richtungen an, in denen Verbesserungen der bisherigen Untersuchungsmethoden besonders erwünscht wären. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23. 252—71. September.) MACH.

Bernh. Merk, *Zur quantitativen Acetonbestimmung im Harn*. Vf. glaubt die

Tatsache, daß nach dem MESSINGERSchen Verf. etwas zu niedrige Acetonwerte erhalten werden, auf den unzuweckmäßigen Essigsäurezusatz zurückführen zu müssen. Die von ihm angegebene Methode (S. 1134) sei, zumal bei Verwendung von CaCl_2 oder K_2CO_3 als Sättigungsmittel an Stelle von NaCl wesentlich einfacher und genauer. (Pharm. Zeitung 50. 879—80. 18/10.)

DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinidin und Cinchonidin.* (Vgl. S. 172.) Bringt man einen Kupfervitriolkristall mit etwas Chinidin- oder Cinchonidinsulfat und einem Tropfen W. zusammen, so entsteht allmählich eine smaragdgrüne Lsg., die an der Luft zu einem Rückstand von gleicher Farbe eintrocknet. Auf Zusatz von einem Tropfen HCl zu diesem Rückstand entsteht eine urangrüne Fl. — Mit HgCl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, SbCl_3 , BiCl_3 und K_4FeCy_6 waren charakteristische Farbenrkk. nicht zu erzielen. — Trägt man die Alkaloidsulfate in konz. FeCl_3 -Lsg. ein, so bildet sich an der Berührungsstelle eine rotbraune Zone. — Gegen Kupferoxychlorid, Kobaltnitrat und Wolframsäure reagieren die beiden Alkaloide in der gleichen Weise wie das Piperin. — Ein Gemisch von Chinidinsulfat und Natriumjodat wird durch einen Tropfen HCl sofort eigelb gefärbt, während das Cinchonidin unter den gleichen Bedingungen erst nach längerer Zeit eine Spur einer Gelbfärbung zeigt. Setzt man zu den eingetrockneten MM. konz. H_2SO_4 hinzu, so nimmt die Stärke der Gelbfärbung bei beiden Alkaloiden zu. — Versetzt man ein Gemisch der Alkaloidsulfate und Ammoniumpersulfat mit konz. H_2SO_4 , so beobachtet man beim Chinidin das Auftreten einer eigelben Färbung, während das Cinchonidingemisch farblos bleibt. — Ein Gemisch von Chinidin- oder Cinchonidinsulfat mit Ammoniummolybdat wird beim Erwärmen mit einigen Tropfen 25%ig. HCl vom Rande her tiefblau gefärbt; bringt man zu dem Verdunstungsrückstand festes Ammoniumpersulfat und HCl , so bilden sich in der Kälte in der blauen M. weiße, bezw. farblose Streifen, während konz. H_2SO_4 eine intensive Gelbfärbung erzeugt. — Befeuchtet man ein Gemisch der Alkaloidsulfate und Natriummetavanadat mit etwas W., so färbt sich die M. innerhalb 12 Stunden gelb; wird der Verdunstungsrückstand mit HCl versetzt, so tritt ein Farbenumschlag in Rotbraun, darauf in Gelb und endlich in Dunkelgrün ein. — Konz. H_2SO_4 färbt ein Gemisch der Alkaloidsulfate mit Titansäure in der Kälte bräunlich, in der Wärme vorübergehend violettblau. — Befeuchtet man auf einer Glasplatte ein Gemisch von Chinidinsulfat und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit W., so bildet sich nach einiger Zeit ein gelbes, amorphes Pulver, welches bei der Aufbewahrung im Exsikkator innerhalb 24 Stunden grau bis graugrün wird. Ein in der gleichen Weise behandeltes Gemisch von Cinchonidinsulfat u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trocknet dagegen zu einer kristallinischen, sich nicht weiter verändernden M. ein. — Ein Gemisch der Alkaloidsulfate mit α -Naphthol wird durch HCl gelbgrün gefärbt. (Pharm. Zeitung 50. 877—79. 18/10.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

J. Robart, *Über die Kontrolle der gekochten Massen und Abläufe.* Von der Tatsache ausgehend, daß das Verhältnis der Nichtzucker in einer gekochten Masse und in den verschiedenen daraus hervorgehenden Prodd. konstant ist, zeigt Vf., daß die Menge von W., Asche und organischen Stoffen in einer gekochten Masse und der zugehörigen Mutterlauge Funktionen der in den beiden Prodd. enthaltenen Zuckermengen sind. Der Koeffizient, der sich aus dem Verhältnis 100—Zuckergehalt der Mutterlauge zu 100—Zuckergehalt der ursprünglichen M. berechnet, ergibt durch Multiplikation mit den in der letzteren durch Analyse bestimmten Stoffe die Menge dieser Stoffe in der Mutterlauge. Vf. erörtert des weiteren die Anwendungsfähig-

keit dieser Methode bei der Fabrikkontrolle und ihre Vorzüge vor der Best. des Reinheitsquotienten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 276—80. September.) MACH.

Benoit Tyskiewicz, *Über die Wiedernutzbarmachung der Abwässer in der Zuckerfabrikation*. Vortragender schildert zunächst ein Verf., bei dem die Waschwasserabwässer in geeigneten Gruben durch eine anaeroben Gärung (es bildet sich eine luftabschließende Kruste) u. sodann durch eine aerobe Gärung, wenn möglich durch kräftige Lüftung auf einem Gradierwerk unterstützt, gereinigt werden. Die so erhaltenen Wässer waren besser als die nach dem Verf. von PROSKOWETZ gewonnenen; indessen war eine sehr sorgfältige Kontrolle erforderlich. Es wurden daher die stark verunreinigten, sauren u. alkal. WW. für sich in mit Stallmist beschickten Gruben geklärt u. der entstehende Schlamm, der beträchtlichen Düngewert besitzt, zum Düngen benutzt. Alle übrigen WW. wurden von neuem in der Fabrik verwendet. Das Frischwasser dient zum Transport u. zum Waschen der Rüben und wird nach dem Passieren einer Trommel und dem Absetzen von Erde etc. über ein Gradierwerk geleitet, auf dem es ausgiebig gelüftet wird, um von dort zur Kühlung der Kondensapp. der Kochdämpfe zu dienen und bereits heiß in die Druckapp. zu gelangen. Von hier wird das W. wieder zum Transportieren und Waschen der Rüben verwendet und macht von neuem den Kreislauf durch. Das zur Diffusion nötige W. wird in besonderen Kondensapp. erhalten, auch werden hierzu die überschüssigen Kesselspeisewässer verwendet. Auch zur Unschädlichmachung der Nachwässer bei der Diffusion wurde ein Kreislauf eingerichtet, der die B. von Abwässern auf ein Minimum reduziert, doch wird dies Verf., das ebenfalls nicht zu Unzuträglichkeiten geführt hat, nur bei Wassermangel und im Winter angewandt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 211—16. September; Vortrag geh. auf d. internat. Kongr. f. Zuckerfabr. u. Brennerei in Lüttich am 6/7.) MACH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preshefefabrikation*. Bericht über Fortschritte u. Neuerungen im 2. Halbjahr 1904. (Chem. Ztschr. **4**. 445—47. 1/10. u. 465—69. 15/10. Berlin.) WOX.

L. Rivière, *Behandlung der Nebenprodukte der Brennerei auf feuchtem Wege*. Das *Kali* der *Branntweinschlempen* läßt sich nach den vom Vf. beschriebenen Verf. durch Ausfällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure gewinnen; das vorhandene *Ammoniak* kann durch vorheriges Austreiben mit CaO oder MgO in S. aufgefangen werden. Selbst aus der sehr dünnen Whiskeyschlempe (0,38 g K₂O in 1 l) wurden $\frac{2}{3}$ des K₂O bei geringem Überschuss des Fällungsmittels erhalten. Die mit H₂SiF₆ behandelte Schlempe hält sich etwa 1 Monat, ohne zu verderben, und kann ohne Gefahr für die Fische in Wasserläufe abgelassen werden. Die Filtrate vom K₂SiF₆-Nd. können mit A. vom größten Teil des organischen N befreit und, wenn die Kosten des Einengens nicht zu hoch sind, zur Gewinnung von *Rohglycerin* eingedampft werden. Das K₂SiF₆ wird durch Kalkmilch in CaF₂ und Kaliumsilikat umgesetzt, die Flußsäure mittels H₂SO₄ wiedergewonnen und das Silikat durch CO₂ in Kaliumcarbonat und Kieselsäure verwandelt, die wieder zur Darst. von H₂SiF₆ dient. Schlempen von Rohrzuckermelassen enthalten nur Spuren von NH₃-N, so daß sich eine Dest. mit CaO erübrigt. Die aus *Schlempen* von Whiskey, Topinambur, Rohr- und Rübenzuckermelassen gewonnenen Ausbeuten werden tabellarisch wiedergegeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 248—51. September. Paris.) MACH.

M. Delbrück, *Bericht über die Prüfung der Nathanschen Bierbereitung in der*

Versuchsbrauerei. Der Bericht beginnt mit einer Vorbemerkung über die Gründe der Veröffentlichung des Gutachtens, welches von dem Vf. und dem Vorstande des Ver. Vers.- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin unterschrieben ist, und zu dessen Begründung die Verss. unter Leitung von F. SCHÖNFELD ausgeführt wurden. Das Verf. bezweckt, untergäriges Bier in einem Gefäße und in gewissem Sinne in einer Operation unter Aufwendung von nicht mehr Zeit, als gewöhnlich zur Gärkellerarbeit nötig erachtet wird, zum Verkauf fertig herzustellen. Nach Vf. ist dieses Programm gelöst. Wesentlich zur Durchführung des Verf. ist ein nach den Prinzipien der Reinzuchtapp. gebautes eisernes Gärgefäß, das zum Zwecke der Geschmacksreinheit des Bieres mit einer gegen Wärme und Kälte, Stofs, S. u. Alkalien als widerstandsfähig nachgewiesenen Glasemaille überzogen ist. In dem Gefäße vollzieht sich Kühlung, Gärung und Sättigung des Bieres mit CO_2 . Aus dem Gefäße kann das Bier durch ein Filter unmittelbar in die Versandgefäße überführt werden; die Filtration ist nötig, da das Bier sich im Gefäße nicht ausreichend klärt. Das Gefäß wird als zweckentsprechend bezeichnet; die entweichende CO_2 kann als verkaufsfertige fl. CO_2 gewonnen oder dem Biere zwecks Sättigung damit wieder zugeführt werden. Die bei den Verss. zu erfüllende Aufgabe bestand darin, die beabsichtigte Schnellgärung nachzuweisen und dabei ein Bier zu erzielen, das als verkaufs- und konkurrenzfähiges Fabrikat anzusehen ist, und das mit dem in der Vers.- und Lehrbrauerei hergestellten Biere, das den in Deutschland gebräuchlichen Hauptbiertypen entspricht, übereinstimmt. Diese Aufgabe muß durch die Verss., über die F. Schönfeld in einem besonderen Kapitel berichtet, der Hauptsache nach als gelöst erachtet werden. Das Verf. bietet die Gewähr, bei regelmäßiger in Großbetriebe durchgeführter Arbeit ein in Geschmack, Farbe, Haltbarkeit ausreichend gleichmäßiges Fabrikat herzustellen. Die Schwierigkeiten, ein gleichmäßiges Bier ohne Verschneiden der verschiedenen Sude herzustellen, sind nicht gering, sie werden aber bei der Präzisionsarbeit, wie sie die App. erlauben, abgesehen von Verschiedenheiten, die die einzelnen Sude aus ihrer Herst. im Sudhaus selbst in sich tragen, zu überwinden sein. In der vorgeführten Anlage war sowohl gärungs- als maschinentechnisch Fertiges geschaffen worden.

Das „begründende Gutachten“ von F. SCHÖNFELD, dessen oben schon gedacht wurde, enthält u. a. auch die chem. Zus. des nach dem NATHANSchen Verf. bereiteten Bieres, die keine Abweichung von der Zus. eines auf üblichem Wege hergestellten Fabrikats zeigt. — FEHRMANN begutachtete den maschinentechnischen Teil des Verf. (Wchschr. f. Brauerei 22. 589—98. 21/10. [23/3.] Vers.- und Lehranstalt für Brauerei. Berlin.)

PROSKAUER.

F. Russig, *Die Industrie der Teerprodukte.* Bericht über Fortschritte bis Ende Mai 1905. (Chem. Ztschr. 4. 413—19. 15/9. 437—43. 1/10. und 459—65. 15/10. Schwientochlowitz, O.-S.)

WOY.

Giuseppe Gianoli, *Über die rötlichen Flecken auf mit Zinn beschwerten Seidenstoffen.* Veranlaßt durch die Abhandlung von O. MEISTER, Chem.-Ztg. 29. 528; C. 1905. I. 1750, teilt der Vf. seine Ansicht über die Ursache der *Fleckenbildung bei beschwerter Seide* mit. Um zu prüfen, ob Kupfersalze eine nachteilige Wirkung auf degummierte und mit Zinnsalzen beschwerte Seiden ausüben, wurden degummierte Stränge, sowie mit Zinnsalzen beschwerte Stränge mit 2%ig. Kupferchlorid-lsg. behandelt und gleichzeitig mit nichtbehandelter Seide abwechselnd dem Lichte und der Dunkelheit ausgesetzt. Es zeigte sich, daß die Anwesenheit des Kupfersalzes der Seide keinerlei Schaden getan hatte. Wurde beschwerte Seide mit Kupferchlorid behandelt und dann mit Methylviolett gefärbt, so zeigte sich nach 2 Monaten keine Veränderung in der Farbe, auch da nicht, wo Kochsalz, Ammo-

niumchlorid u. Milchsäure hinzugekommen waren. Dagegen zeigte sich das Gelbwerden des Farbstoffs und die Zerfressung des Fadens sofort, nachdem man in die NaCl-Lsg. Spuren von Eisen gebracht hatte. (Chem.-Ztg. 29. 1083—84. 11/10. Mailand. Lab. d. Seidentrocknungsanstalt.) PRAGER.

O. Meister, *Über die rötlichen Flecken auf mit Zinn beschwerten Seidenstoffen.* Zu den Ausführungen GIANOLIS (s. vorstehendes Ref.) bemerkt der Vf., dafs er die katalytische Wirkung des Kupfers stärker als diejenige von Eisen, Mangan, Nickel, Vanadin bezeichnet, nicht aber die katalytische Wirkung von Eisen ausgeschlossen habe. Kupfer ist aber, wie auch GIANOLI angibt, stets in den Rohseiden nachweisbar, Eisen nicht immer. GIANOLIS Verss. (auf unbeschwerter Rohseide mit Kupferchlorid allein und die Behandlung chargierter Seide mit Kupferchlorid, Kochsalz und Milchsäure und nachherige Färbung mit Methylviolett) lassen die Deutung offen, dafs durch das Ausfärben ein wichtiger Faktor der Fleckenbildung, namentlich das Kochsalz, wieder aus der Seide entfernt wurde. (Chem.-Ztg. 29. 1142. 2S/10. Thalwil b. Zürich.) PRAGER.

Jos. Klaudy, *Mineralöle und verwandte Produkte.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1904. (Chem. Ztschr. 4. 324—28. 15/7. 343—45. 1/8. und 364—67. 15/8. Wien.) WOX.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 164365 vom 22/3. 1904. [28/10. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen u. von Imidchloriden, bezw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen.* Aromatische Acylverb. cyclischer sekundärer Basen, wie Piperidin, Tetrahydrochinolin u. dgl., von der Formel $R' \cdot CO \cdot N \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix}$ lassen sich durch Phosphorpentachlorid entweder in Imidchloride von der Formel $R' \cdot CCl : N \cdot R \cdot R \cdot Cl$ überführen, die mit W. Acylderivate offener, primärer, gechlorter Amine und durch Verseifung diese Amine selbst liefern, oder sie gehen in offene Dichloride über gemäß der Gleichung: $R' \cdot CCl_2 \cdot N \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} = R' \cdot CN + Cl \cdot R \cdot R \cdot Cl$. Bei Anwendung von Phosphorpentabromid erhält man die entsprechenden Bromverb. Aus den meist leicht zugänglichen sekundären cyclischen Basen lassen sich so die bisher schwer zugänglichen Aminohalogen- oder Dihalogenverb. mit offener Atomgruppierung gewinnen. Diese Körper sollen unter anderem dazu dienen, eine Reihe von hydroaromatischen Substanzen darzustellen, welche als Riechstoffe Verwendung finden können. Weiter sollen z. B. Verb. hergestellt werden, die sich durch ihre physiologische Wrkg. auszeichnen; so gewinnt man z. B. das dem Piperazin nahestehende Hexamethylendiamin aus der Verb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_6 \cdot CN$ durch Reduktion und Verseifung. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele. 1. Das zweckmäfsig durch Dest. im Vakuum gereinigte Benzoylpiperidin reagiert mit Phosphorpentachlorid bei etwa 125° unter starkem Aufschäumen. Je nach den Versuchsbedingungen läfst sich aus der Reaktionsmasse das Imidchlorid $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ u. daraus das Amid $C_6H_5 \cdot CONH(CH_2)_6 \cdot Cl$

(Benzoyl- ϵ -chloramylamin) oder auch Benzonitril und Dichlorpentan, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, isolieren. Wird die durch Einw. von Phosphorpentachlorid bei 125° entstehende braun gefärbte, klare Fl. im Ölbade oder über freier Flamme etwa $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflusfkühler erhitzt, so bleibt die Spaltung des Amidchlorids fast ausschließlich bei der B. des gechlorten Imidchlorids stehen, aus dem man nach Zers. des Phosphoroxychlorids durch Eiswasser Benzoyl- ϵ -chloramylamin gewinnen kann. Das Benzoyl- ϵ -chloramylamin schm. bei 66° , ist ll. in Chlf., Aceton, A., etwas schwerer l. in Ä., swl. in h., unl. in k. PAe.; zur Überführung in das ϵ -Chloramylamin, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, wird die Benzoylverb. 2—3 Stdn. mit der vierfachen Menge konz. Salzsäure auf 160 — 170° erhitzt. Destilliert man aber das Reaktionsprod. von Benzoylpiperidin mit PCl_5 direkt bei gewöhnlichem Luftdruck, so findet eine Spaltung des Imidchlorids in Benzonitril und Dichlorpentan statt. Zur Reindarst. des Dichlorpentans muß das Benzonitril verseift werden, da eine Trennung der beiden Körper durch Dest. nicht möglich ist; die Verseifung geschieht mit konz. Salzsäure durch dreistündiges Erhitzen auf 120° . Dichlorpentan, Kp_{700} . 177 bis 178° , Kp_{21} . 79 — 80° , besitzt einen nicht unangenehmen amygartigen u. zugleich an Äthylenchlorid erinnernden Geruch. Die Ausbeute aus 100 g Benzoylpiperidin betrug 43 g. — 2. Phosphorpentabromid reagiert mit Benzoylpiperidin schneller als das Chlorid; das aus dem Reaktionsprod. gewonnene reine Dibrompentan sd. bei 14 mm zwischen 104 — 105° , bei gewöhnlichem Druck zwischen 223 — 224° , in letzterem Falle mit geringer Zers.; es gibt mit Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade *N*-Phenylpiperidin, Kp . 258° . — 3. Aus Benzoyltetrahydrochinolin und PCl_5 gewinnt man die Benzoylverb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl})^1(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^2$, schneeweisse Kristallm., F . 107° ; ll. in organ. Lösungsmitteln aufer in k. A. — 4. α -Naphtoyltetrahydrochinolin, aus Tetrahydrochinolin u. Naphtoesäurechlorid durch Schütteln in alkal.-wss. Lsg., F . 115° , liefert die Naphtoylverb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl})^1(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)^2$, Kristallpulver (aus A. durch Fällen mit Lg.), F . 132 — 133° , in einer Ausbeute von 50% . — 5. Benzoyl-2-methyldihydroindol reagiert mit PCl_5 beim Erhitzen auf 140° . Aus dem Reaktionsprod. gewinnt man das β -Chlorpropylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2)^1(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^2$, lange, glänzende, sehr dünne Nadeln (aus verd. A.), F . 130 — 131° , ll. in organischen Lösungsmitteln; Ausbeute ca. 30 — 40% der Theorie.

Kl. 22a. Nr. 163644 vom 31/3. 1904. [11/10. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauerter Farblacke geeigneten Farbstoffs. Durch Umsetzung der diazotierten 2-Amino-1-naphtylmethansulfosäure mit 2,3-Oxy-naphtoesäure wird ein Azofarbstoff gewonnen, der zur Herst. von Lacken geeignet ist, die sich durch ihre hervorragend blaurote Farbe sowie durch gute Lichtechtheit auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 164317 vom 3/8. 1902. [19/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von *o*-Oxymonoazofarbstoffen aus 2,6-Dioxy-naphtalin. In gleicher Weise wie das 1,5-Dioxy-naphtalin (Pat. 157786; vergl. C. 1905. I. 481) gibt nun auch das 2,6-Dioxy-naphtalin mit den Diazoverbb. der *o*-Aminophenolsulfosäuren Farbstoffe, die beim Nachchromieren auf der Wolle wertvolle schwarze Färbungen von gleich hohen Echtheitseigenschaften (Pottingechtheit) liefern.

Kl. 22a. Nr. 164318 vom 3/8. 1902. [19/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von *o*-Oxymonoazofarbstoffen aus 1,7-Dioxy-naphtalin. Auch das 1,7-Dioxy-

naphthalin gibt wie das 1,5- und das 2,6-Dioxynaphthalin (vgl. vorstehend) mit den *o*-Aminophenolsulfosäuren Farbstoffe, die beim Nachchromieren pottingechte, schwarze Färbungen liefern.

Kl. 22a. Nr. 164319 vom 8/8. 1902. [19/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1,7-Aminonaphthol*. Wie die vorstehend genannten Dioxynaphthaline liefert auch das 1,7-Aminonaphthol durch Kuppelung in alkal. Lsg. mit den *o*-Aminophenolsulfosäuren Farbstoffe, welche gleichfalls beim Nachchromieren auf Wolle wertvolle schwarze Färbungen von sehr guter Pottingechtheit geben.

Kl. 22a. Nr. 164516 vom 11/9. 1902. [26/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2,6-Aminonaphthol*. Wie das 1,7-Aminonaphthol (vergl. vorstehend) verhält sich nun auch das von JACCHIA (LIEBIGS Ann. 323. 127) beschriebene 2,6-Aminonaphthol.

Kl. 22e. Nr. 164384 vom 10/8. 1902. [26/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154338 vom 10/8. 1902; vgl. C. 1904. II. 1080.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos und seiner Homologen*. Wird bei dem Verf. des Hauptpat. an Stelle von Brom hier Chlor oder Chlor entwickelnde Mittel in Ggw. einer wenigstens 35%ig. Salzsäure oder einer Schwefelsäure von wenigstens 63° Ré. bei niedriger Temperatur auf Indigo, bezw. seine Homologen zur Einw. gebracht, so werden in gleicher Weise Chlorderivate des Indigos und seiner Homologen erhalten. Der so erhaltene *Chlorindigo* bildet ein blaues Pulver, welches die Faser in röteren u. lebhafteren Tönen anfärbt als gewöhnlicher Indigo. In den üblichen Lösungsmitteln ist dieser Farbstoff viel leichter löslich als der letztere und auch als Bromindigo. In der Hitze sublimiert er. Ein Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften ist der analog erhaltene *Chlor-o-tolyindigo* u. der *Chlor-m-xylylindigo*. Die Löslichkeitseigenschaften (im Vergleich zu Indigo) in den Lösungsmitteln: Eg., Chlf., Bzl., A., Aceton, Ä., Schwefelsäure sind: a) für Chlorindigo: ll., ll., zl., wl., unl., unl., gelbgrün, beim Erhitzen blau; b) für Chlor-o-tolyindigo: ll., ll., ll., zl., ll., zl., blaugrün, beim Erhitzen blau; c) für Chlor-m-xylylindigo; ll., ll., ll., ll., ll., zl., schmutzigrün, beim Erhitzen blau.

Kl. 22f. Nr. 163455 vom 29/12. 1904. [9/10. 1905].

Rudolf Alberti, Goslar a. Harz, *Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlichte weißbleibenden Lithoponen*. Das Schwärzen der Lithopone im Sonnenlicht scheint durch die Reduktion einer Verb., welche bei dem Glühprozess der Lithopone durch das Vorhandensein und die Zers. von Chloriden (Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlornatrium) entsteht, veranlaßt zu werden; jedenfalls ist bereits erkannt, daß die Überführung dieser Verb. in eine höhere, durch Sonnenlicht nicht mehr reduzierbare Oxydationsstufe das Schwarzwerden der Lithopone im Sonnenlicht verhindern würde. Durch einen Zusatz (etwa 2%) von *Bariumsuperoxyd*, und zwar am besten zu der nach dem Glühen ausgewaschenen, also fertigen *Lithopone* wird nun dieser Effekt des Weißbleibens im Sonnenlicht vollständig erreicht.

Kl. 22r. Nr. 163648 vom 2/7. 1904. [21/10. 1905].

Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co., Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern*. Das Verf. bezweckt die Herst. von an der Luft

beständigen Körpern, die hervorragende Phosphoreszenzerscheinungen zeigen, indem sie durch Licht, Kathoden-, Röntgen- oder Becquerelstrahlen u. durch mechanischen Druck zu intensivem Leuchten gebracht werden. Die Herst. geschieht in der Weise, daß geglühtem *Zinksulfid* eine kleine Menge *Mangansulfid* oder *Kupfersulfid* zugesetzt wird. Das erste ruft in besonders hohem Grade die Eigenschaft der Funkenbildung, das letztgenannte die der Phosphoreszenz hervor. Während reines Zinksulfid nach dem Belichten im Dunkeln eine schwache Phosphoreszenz zeigt, phosphoresziert eine Mischung von Zinksulfid mit Kupfersulfid kräftig grün; eine solche aus Zinksulfid und Mangansulfid gibt beim kräftigen Schütteln im Dunkeln leuchtende Funken. Infolge dieser Eigenschaften sind diese Mischungen vielfacher Verwertung fähig: Infolge ihrer starken Phosphoreszenz als Leuchtkörper; in Fabriken, die sich mit der Herst. radioaktiver Stoffe befassen, als Reagens hierfür; ferner infolge der Funkenbildung bei leichter Reibung ohne Wärmezufuhr und Wärmcentw. zu allerhand Leuchterscheinungen selbst unter brennbaren Fll., z. B. für Theater, Kinderspielzeuge etc.

Kl. 22g. Nr. 163524 vom 12/5. 1904. [25/10. 1905].

Van der Schuijt & Kuntze, Amsterdam, und Willem Overman, Rotterdam, *Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe*. Das als Anstrichfarbe in Mischung mit Öl vielfach verwendete *Zinkweiß* wird durch den Sauerstoff und die Kohlensäure der Luft bisweilen derart verändert, daß es grau wird und abblättert. Diese Veränderungen sollen nun dadurch vermieden werden, daß man in der Zinkoxydölfarbe durch Zusatz kleiner Mengen von Chlorzink eine gewisse Menge Zinkoxychlorid erzeugt, welches dann durch Zufügung einer gewissen Menge Alkalicarbonat vermutlich unter B. von Zinkcarbonat weiter umgesetzt wird; indessen ist es nicht möglich, eine gleiche Wrkg. durch bloßes Anreiben eines in gewöhnlicher Weise bereiteten Gemisches von Zinkoxyd und kleinen Mengen Zinkcarbonat mit Öl zu erreichen. Dagegen läßt sich dieselbe Wrkg. erreichen, wenn man beim Rösten des Zinkerzes Dämpfe von Chlorzink hinzufügt, worauf man in W. gel. Natriumcarbonat zusetzt. Dieses Prod. wird dann, wie jede andere Anstrichfarbe, mit den nötigen Ölen etc. angerührt. Wenn man dem erhaltenen Prod. die bekannten Ölzusätze und schliesslich Kalkwasser hinzufügt, so wird die Deckkraft der Farbe wesentlich erhöht, weil das Kalkwasser in Verb. mit den Ölen eine deckend wirkende Emulsion schafft.

Kl. 22n. Nr. 163525 vom 1/2. 1903. [28/10. 1905].

Heinrich Thiemann, Stolp i. Pommern, *Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Bernsteinabfällen*. Nach Pat. 160094 wird aus Bernsteinabfällen durch Behandeln mit Chlf. α,β -*Harzgemisch* als Ersatz für Bernstein gewonnen. Das γ -*Harz* bleibt im Gemisch mit den unl. Verunreinigungen als wertloser Bestandteil ungel. zurück. Um auch dieses zu verwerten, wird das γ -*Harz* durch Abschmelzen gereinigt und liefert mit Terpentinöl und Leinölfirnis einen wesentlich härteren Lack, als man ihn sonst aus dem das α,β -*Harzgemisch* neben γ -*Harz* enthaltenden Bernstein gewinnen kann.

Kl. 22i. Nr. 164385 vom 23/1. 1903. [21/10. 1905].

Julius Haake und Robert Haake, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Bindemittels*. Das Verf. besteht im wesentlichen in der Überführung der gewöhnlichen unl. *Stärke* in *wasserlösliche* durch inniges Vermischen der ersteren mit Oxydationsmitteln, wie *Chlorkalk*, *Natriumsuperoxyd*, in trockener Form, wobei durch den freiwerdenden Sauerstoff die Stärke oxydiert und in *lösliche Stärke* übergeführt wird. Um die Hygroskopizität des Prod. ganz aufzuheben oder doch

wesentlich abzuschwächen, kann ihm noch ein Zusatz von *Natriumbicarbonat* gegeben werden.

Kl. 23b. Nr. 163385 vom 15/6. 1902. [13/10. 1905].

Emil Augustin Barbet, Paris, Verfahren zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Rohpetroleum. Um eine vollkommenerer Zerlegung des Rohpetroleums in seine vielen Bestandteile als bisher zu erreichen, wird zwar auch in einem App. ein erster Dampf, in einem zweiten App. ein zweiter Dampf u. schliesslich in einem weiteren App. ein dritter Dampf gebildet, aber der erste Dampf wird nicht direkt wie bisher nach dem Kondensator und Kühler geleitet, sondern gezwungen, eine Reihe oberer Plattformen desselben App. zu passieren, in welchem er die vom Kondensator u. Kühler nach diesen oberen Plattformen zurückgeführten Prodd. wieder energisch aufkocht. Es wird also verhindert, dass die Gesamtmenge der aus dem unteren Apparateil fortziehenden flüchtigen Dämpfe sich auf einmal kondensiert und abkühlt, vielmehr wird eine erneute Trennung der Einzelprodukte in diesem vom unteren Apparateil herrührenden Dampf vorgenommen, welcher selbst bereits ein erstes Trennungsprodukt darstellt. Es findet also ein Kondensieren der zunächst entw. Dämpfe, ein Rückleiten des Kondensats auf Plattformen und ein Wiederaufkochen durch die aufsteigenden Dämpfe, sowie ein Abziehen der wieder aufgekochten Fl. statt, so dass im ersten App. fünf einheitliche Prodd. gewonnen werden, deren jedes hinsichtlich seines Kp. weit homogener ist, als es bisher zu erzielen war. Dasselbe wiederholt sich bei dem zweiten Plattformkolonnenapp., demjenigen für die Brennölle und ebenso bei dem dritten derartigen App. für die Paraffinölle.

Kl. 23c. Nr. 163387 vom 14/8. 1904. [11/10. 1905].

Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralölle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe. Es hat sich ergeben, dass nicht nur die nach Pat. 122451 erzeugten wasserl. Mineralölle, sondern auch die nach Pat. 148168 (vgl. C. 1904. I. 490) erzeugten *wasserlöslichen Harzölle* als Emulgierungsmittel für tierische und pflanzliche Öle, Fette und Wachsarten durch Verrühren bei Temperaturen von ca. 60–80° benutzt werden können.

Kl. 24e. Nr. 163466 vom 24/4. 1904. [10/10. 1905].

Wilhelm Croon, Rheydt, Verfahren zur Abscheidung der teerhaltigen Dämpfe bei der Gaserzeugung. Um das in Generatoren erzeugte Gas möglichst frei von teerigen Dämpfen zu erhalten, wird der Brennstoff im Generator ständig mit Wasser berieselt. Das W. sinkt gleichzeitig mit dem durchnächsten Brennstoff abwärts und verdampft an einer bestimmten Stelle des Generators. Dieser Wasserdampf zieht nun mit den aufsteigenden Gasen ab und wird nach dem Verlassen des Generators durch Abkühlung aus dem Gasgemisch niedergeschlagen, wodurch die Abscheidung des Teeres begünstigt wird. Das erzeugte Gas ist daher von den teerhaltigen Beimischungen frei und braucht nur noch in bekannter Weise mechanisch gereinigt zu werden.

Kl. 30h. Nr. 163804 vom 13/12. 1904. [13/10. 1905].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Thiosinamin. Das Thiosinamin ist zwar in h. W. sl., scheidet sich aber beim Erkalten fast quantitativ wieder aus, da es in k. W. fast unl. ist. Schmerzlos injizierbare, auch in der Kälte haltbare wss. Lsgg. von Thiosinamin werden nun erhalten, wenn man es bei Ggw. von salicylsaurem Natrium in W. l.

Kl. 30 h. Nr. 164245 vom 8/5. 1904. [24/10. 1905].

Max Barsickow, Berlin, *Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen*. Eisenhaltiges Bier wird dadurch erzeugt, daß man auf Bier unter Luftabschluß metallisches *Eisen* einwirken läßt; dadurch soll der Geschmack von selbst sehr dünnem Bier ein voller, angenehm süßpappiger, das Schaumbildungs- u. -haltungsvermögen ein großes werden, indem sich *Metalleiweißverbindungen* gebildet haben.

Kl. 30 h. Nr. 164322 vom 12/4. 1904. [24/10. 1905].

Paul Mochalle, Schmartsch b. Breslau, *Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel*. Eine mit W. unter Abscheidung feinst verteilten Schwefels allmählich Schwefelwasserstoff entw. Verb. wird durch Zusammenschmelzen von *Zucker* u. *Schwefel* erhalten. Eine sich rascher zers., beim Zusammenbringen mit W. sofort Schwefelwasserstoffgeruch entwickelnde Verb. wird erhalten, wenn man den wie vorstehend erhaltenen *Schwefelzucker* in Sodalg. auflöst und die Lsg. zur Trockene verdampft. — Diese letztere Verb. eignet sich besonders zur Herst. von Schwefelbädern an Stelle von Schwefelleber, ebenso zur örtlichen Behandlung in Form von Kompressen, Salben, Pflastern oder dergl., was bei Schwefelleber wegen ihrer ätzenden Eigenschaft nicht angezeigt erscheint.

Kl. 30 h. Nr. 164323 vom 19/4. 1904. [24/10. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 124680 vom 16/9. 1900.)

Deutsche Roborin-Werke Kom.-Ges. M. Dietrich & Co., Berlin-Friedrichsberg, *Verfahren zur Herstellung nicht hygroskopischer, in Wasser unlöslicher Blutalbuminpräparate*. Nach dem Hauptpat. gelangen Calciumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd u. Dicalciumphosphat mit defibriertem tierischen Blute zur Rk. Um den Gehalt des nach diesem Verf. gewonnenen Präparates an medizinisch wirksamen Substanzen wie Kalk, Phosphor anzureichern, bezw. an Hämoglobincisen noch weiter zu erhöhen, werden nun in defibriertem Blut organische Calciumverbb., z. B. *glycerinphosphorsaurer Kalk*, *phosphormilchsaurer Kalk*, aufgelöst, worauf man die Lsgg. durch Kalkbrei nach dem Hauptpat. in feste Form überführt. Die leimartig erstarrte M. wird zerkleinert, getrocknet u. gemahlen. Dieses Rohprod. wird mit der 10—15fachen Menge W. gewaschen, ausgepresst und nochmals getrocknet.

Kl. 30 i. Nr. 163663 vom 13/10. 1903. [13/10. 1905].

L. Schwabe, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Chlornaphtalin und Seife*. Ein aus *Chlornaphtalin* u. *Seife* bestehendes wasserlös. *Desinfektionsmittel* wird erhalten, wenn man *chloriertes Naphtalin* in der durch Einw. von ws. Alkali erhältlichen Lsg. von mit Chlor behandelter *Ölsäure* (Leinölsäure) durch Erwärmen auflöst.

Kl. 39 b. Nr. 163668 vom 8/6. 1904. [9/10. 1905].

Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. Zelluloidartige MM. werden erhalten, wenn man eine in 96%ig. A. ohne Zusatz anderer Lösungsmittel völlig l. *Nitrozellulose* in Verb. mit leicht schmelzbaren *Harzen* oder *Ceresin* u. etwa 96%ig. A. verarbeitet. Die genannte Nitrozellulose wird erhalten durch Nitrieren von Baumwolle mit einer aus 18—20% W., 35—46% Schwefelsäure und 35—45% Salpetersäure bestehenden *Nitriersäure* bei etwa 40—50°.