

## Apparate.

Efsio Mameli, *Über einen neuen Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten.*

Der Apparat (Fig. 50 und 51) unterscheidet sich von dem gewöhnlichen SOXHLET'schen dadurch, daß das Zuführungsrohr der Dämpfe in den Cylinder von oben durch den Pfropfen hineingelangt, und der Syphon in ein Rohr endet, das bis auf den Boden des Extraktionskölbchens reicht. Die zu extrahierende Fl. bringt man in den Cylinder bis zu etwa 2 cm unterhalb der Eintrittsstelle des Syphonrohrs. Die Arbeitsweise ist die bekannte. Eine einfachere Ausführungsform des neuen Extraktionsapparates, die jeder sich selbst aus den Laboratoriumsmitteln herstellen kann, ist aus Figur 51 ersichtlich. Das Vertikalrohr, das das im Cylinder sich ansammelnde Lösungsmittel in den Extraktionskolben überführt, kann in seinem oberen Teile zu einem U-Rohr umgebogen sein und dann als Syphon funktionieren. Die zu extrahierende Fl. muß natürlich einen höheren Kp. und eine größere D. besitzen, als das Lösungsmittel. (Estr. aus La Sardegna Sanitaria I. [Juni.] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst. 3 SS.; Sep. vom Vf.)

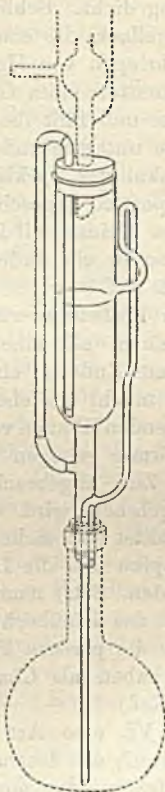


Fig. 50.

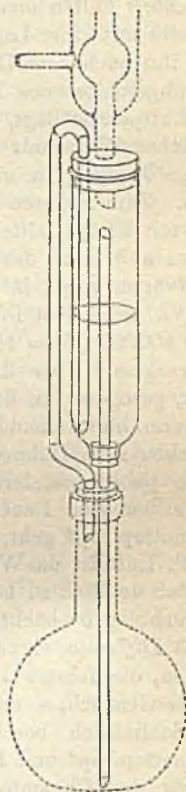


Fig. 51.

ROTH-Breslau.

F. Stähli, *Das Ultramikroskop.* Vf. erläutert den Bau und die Handhabung des von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY erfundenen, von ZEISS konstruierten Ultramikroskops, welches die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Partikelchen mit Lineardimensionen bis zu  $4 \mu\mu$  ermöglicht. (Apoth.-Ztg. 20. 887—90. 1/11. Bern.)

DÜSTERBEHN.

K. Prytz, *Verschiedene Anwendungen von porösen Körpern als Durchlaß für Gase. Poröser Kontakt.* Die Mittel, um luftdichten Schluß zwischen Luftpumpe

und App. herzustellen, die zugleich keine flüchtigen Bestandteile abgeben, werden aufgezählt. Poröse Körper, deren Poren wohl Gas, aber kein Hg durchlassen, tun als Verbindungsstücke oft gute Dienste. Folgender Vers. sei als Beispiel erwähnt. Ein unten offenes Rohr trägt oben eine Erweiterung, unter der Erweiterung einen Gipspfropfen, über dem Hg steht; das Rohr taucht unten ebenfalls in Hg. Das darin enthaltene Gas ist also luftdicht abgeschlossen. Taucht man ein evakuiertes Rohr, das unten ebenfalls einen Gipspfropfen trägt, in das obere Hg ein, so daß sich die beiden porösen Pfropfen berühren, so steigt das Gas in das obere Rohr! Noch günstiger ist ein Verschluss mittels *Chamotte*, die Gas leicht, Hg gar nicht hindurchläßt. Die Pfropfen werden mittels Siegelacks eingesetzt. Die Benutzung solcher Glasröhren mit Chamottepfropfen zum Aufsammeln seltener Gase, Überfüllen in Spektralröhren etc. wird beschrieben, wobei die porösen Körper alle Vorzüge von Schliffhähnen, ohne ihre Nachteile zeigen. *Spektralröhren mit Chamotte-Hg-Verschluss* halten monatelang dicht. Schließt man den unteren engen Teil einer Küvette mit einer Lage Siegelack, die eine kleine poröse Kugel trägt, ab, so kann man ihn nach dem Daraufbringen von Hg als Gasometer benutzen. Man pumpt den abgeschlossenen Raum mittels eines Glasrohres mit Chamotteverschluss, das an der Luftpumpe liegt, luftleer und füllt ihn aus einem Rohr mit höherem Druck in ähnlicher Weise mit dem zu untersuchenden Gase, von dem man dann leicht beliebige Mengen in ein evakuiertes Spektralrohr mit Chamottepfropfen überfüllen kann. Zum sicheren Transport so abgeschlossener Gasmengen hebt man das Glasrohr mit Pfropf mittels eines kleinen mit Hg gefüllten Porzellantiegels aus dem Hg heraus und kann das Gas so in ein anderes Hg-Gefäß überführen. Weitere Anwendungen vergl. in nachst. Ref.

Vf. beschreibt folgende *Vorlesungsverss.* Er glüht 30 mg  $RaBr_3$ , von der Aktivität 100000 ( $U = 1$ ), in einem mit einem Chamottepfropf verschlossenen Quarzreagensglas. Über das obere Ende ist ein Kautschukstopfen, der ein Glas mit Hg trägt, gezogen. In das Hg taucht ein ebenfalls mit Chamotte verschlossenes, mit mehreren hintereinanderliegenden Hähnen versehenes Glasrohr, das evakuiert worden, zwischen zwei Hähnen U-förmig gebogen und mit fl. Luft gekühlt ist. Dort ist etwas phosphoreszierendes ZnS angebracht, das oberhalb der fl. Luft durch die Emanation zum Leuchten gebracht wird. Da die Emanation langsam durch den Chamottepfropf geht, verdichtet sich sicher alle Emanation. Nach dem Entfernen der fl. Luft ist das Verdampfen und die Diffusion der Emanation am Aufleuchten des ZnS deutlich zu beobachten. Setzt man das U-Rohr mit einer evakuierten Kugel in Verb., so beobachtet man das Hinüberwandern der Emanation etc. Zur *Analyse durch Diffusion* eignen sich die porösen Pfropfen sehr gut; namentlich Terrakottaplatten, die feinere Poren haben als Chamotte. (Anreicherung von He in einem Ar-He-Gemisch, s. nachst. Ref.)

Schließlich beschreibt Vf. eine Art von FORTINSchem *Gefäßbarometer* mit Chamottepfropf und Hg darauf; das Instrument hat den Vorteil, daß es jederzeit mittels des Chamottepfropfes wieder ausgepumpt werden kann. (Overs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1905. 293—306. [2/12. 1904.\*] Kopenhagen.)

W. A. ROTH-Berlin.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Prytz u. Th. Thorkelsson, *Untersuchungen über die Radioaktivität mancher warmer isländischer Quellen und den Argon- und Heliumgehalt der Quellgase*. Da bisher alle w. Quellen radioaktiv waren oder wenigstens He abgaben, lag eine Unters. der isländischen Quellen nahe. Die Apparatur wird beschrieben: PRYTZsche



Schlangenpumpe, die die Luft durch das Quellw. pumpt, Kondensator, ELSTER und GETTELSCHE Elektrometer. Untersucht wurden die Schwefelquellen von Krisuvik, die w. Quellen in der Nähe von Reykjafofs und Hengill, die besonders aktiv sind, und die w. Quellen am Geysir in Hankadalur. Um die Emanation in den Quellgasen zu bestimmen, wird das Gas durch  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. und Braunstein von  $\text{H}_2\text{S}$  befreit; sonst entspricht die Apparatur der obigen. Das W. von Krisuvik enthält keine Emanation. Das  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Gas aus den Quellen erzeugt einen auf die Stunde umgerechneten Potentialabfall von 650—800 Volt (anfängliche Aufladung des Zerstreungskörpers 186 Volt). Das W. von Reykjafofs und Hengill enthält ebenfalls keine Emanation, aber die Gase der verschiedenen Quellen sind noch stärker radioaktiv (Potentialfall 1200—12000 Volt). Die meisten Gase sind stark  $\text{H}_2\text{S}$ -haltig, Temperatur ca.  $90^\circ$ . Noch stärker leitend sind die aus den Geysirn entnommenen Gase (Quelltemperatur über  $90^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  wenig,  $\text{CO}_2$  bald viel, bald wenig), Potentialfall pro Stunde 4800 und 51500 Volt. Es wird gezeigt, daß die Leitfähigkeit durch Emanation hervorgerufen ist. Auch die Luft über den w. Quellen ist selbstverständlich radioaktiv.

THORKELSSON fängt von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  befreite Gasproben von Krisuvik, Reykjafofs und Geysir auf; ferner werden Schlamm- und Sinterproben entnommen, letztere werden auf Radioaktivität, erstere auf Gehalt an inaktiven Gasen untersucht. Die angewandte Untersuchungsmethode wird genau beschrieben. CO und KW-Stoffe sind nach BUNSEN in den Gasen jener Lokalitäten nicht enthalten. Zum Auspumpen, Verbinden und Füllen des Stahlrohrs, in dem der Gasrest von  $\text{N}_2$  befreit wird, werden die porösen Kontakte mit Hg-Verschluss benutzt (s. vorstehendes Ref.), die den Dienst von Hähnen versehen, ohne Fettdampf und andere Verunreinigungen abzugeben. Neben dem  $\text{N}_2$ -Spektrum tritt stets das Argonspektrum auf, nur einmal die gelbe He-Linie. Das He wird durch Diffusion angereichert, nachdem der Wasserstoff entfernt ist. Schliesslich zeigt jede Gasart das He- und das Argonspektrum. Aus einem Kontrollvers. mit einem künstlichen, ebenso behandelten Gasgemisch schliessen die Vf., daß ihre Quellgase noch nicht 1 Tl. He enthalten auf 100 Tle. Argon. Das Verhältnis dürfte für alle 4 Proben (Krisuvik, Reykjafofs und Geysir) etwa dasselbe sein. Die verarbeiteten Mengen von inaktiven Gasen betragen 0,5—5 ccm, so daß in einem Fall 0,003% He in 165 ccm  $\text{H}_2\text{S}$  u.  $\text{CO}_2$ -freiem Quellgas nachgewiesen werden konnte (Krisuvik). In einem anderen Fall (Geysir) besteht 1,8% des  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -freien Gases aus Ar + He. Die Zus. der Gase ist außerordentlich verschieden; z. B. schwankt der  $\text{H}_2$ -Gehalt zwischen 0,7 und 73% (Geysir und Krisuvik). In den entnommenen Schlamm- und Kiesel-sinterproben konnte in keinem Fall Radioaktivität sicher nachgewiesen werden, trotzdem 100—125 g verwendet wurden. (Overs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1905. 317—46. [2/12. 1904 und 12/5. 1905.\*] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Berlin.

C. Engler, *Die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden*. Zur Unters. der Radioaktivität hat Vf. sich des von ihm konstruierten App. bedient (S. 942). Die Aktivität der Gewässer wurde als elektrostatisch gemessene Intensität des im App. erzeugten Sättigungsstromes angegeben. Am stärksten erwies sich die Büttquelle, die die niedrigste Temperatur besitzt; ihre Aktivität scheint mit zunehmender Wasserarmut zuzunehmen. Der Schlamm der einzelnen Quellen zeigt sehr verschiedene Eigenschaften und verschiedene Aktivität. Seine chemische Unters. zur Abscheidung und Isolierung der radioaktiven Bestandteile ist noch nicht beendet. Es gelang, aus dem salzsauren Auszug nach Abtrennung des Ra einen stark aktiven Nd. mit  $\text{NH}_3$  zu erhalten, dessen induzierte Aktivität mit der durch Thorium induzierten dieselbe Abklingungskurve besitzt. Es scheint demnach, da kein Th nachgewiesen werden konnte, die von HAHN im Thorianit beobachtete

Substanz vorzuliegen (S. 105). Das V. von Ra im Schlamm ist ganz sicher nachgewiesen worden. Es gelang, aus 2 kg Ursprungsschlamm ein Präparat von 0,2 g zu erhalten, welches 1000 mal so aktiv ist wie die Substanz, aus der es dargestellt wurde; ein anderes Radium-Bariumpräparat war selbstleuchtend. Ebensovienig wie Th konnte U, auch nicht mit den schärfsten Methoden, nachgewiesen werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Schlamm ein sekundäres Prod. ist und seine aktiven Bestandteile durch Auslaugung primärer Schichten erhalten haben kann. Auffallend ist das Zusammengehen von Aktivität und dem Gehalt an  $MnO_2$ ; offenbar wird das Ra als unl. *Manganit* niedergeschlagen. Tatsächlich wurde beim Ausfällen von  $MnO_2$  aus einer kleinen Mengen von  $RaBr$ , enthaltenden Lsg. fast die gesamte Aktivität im Nd. erhalten. Wahrscheinlich stammen die aktiven Bestandteile der Badener Thermen nicht aus großen Tiefen, sondern aus den oberen Verwitterungsschichten. (Z. f. Elektrochemie 11. 714—21. 27/10. [2/6.\*] Karlsruhe.)

SACKUR.

Julius Wilhelm Brühl, *Die Entwicklung der Spektrochemie*. Zusammenfassender Vortrag. Entw. der Spektrochemie von NEWTON, der aus dem hohen Brechungsvermögen des Diamants seine Brennbarkeit ableitet und in der Form  $\frac{n^2 - 1}{d}$  zuerst eine absolute Refraktionszahl aufstellte, über GLADSTONE, LANDOLT

zu den Unterss. des Vfs. über den Einfluß der Doppelbindung u. der Ringbildung auf Refraktion und Dispersion. Nur die KÉKULÉsche Benzolformel wird dem spektrochemischen Verhalten des Bzls. gerecht. Da der Diamant spektrochemisch normal ist, kann er keine Doppelbindungen enthalten. Vf. denkt sich ein Diamantmolekül als ein reguläres Oktaeder mit je einem C-Atom an jeder Ecke. Es wird gezeigt, warum die optischen Konstanten von Isomeren in allen Derivaten der Paraffinreihe dieselben sein müssen. Hexamethylen ist spektrochemisch einfach eine Kombination von Paraffinen. Entfernung von  $H_2$  und Anhäufung von C braucht nicht zur Anomalität zu führen. Das Hexylen,  $CH_2 = CH(CH_2)_3 \cdot CH_3$ , hat das den Olefinen zukommende Refraktionsinkrement 2. Es war wahrscheinlich, daß auch alle anderen mehrwertigen Elemente je nach der Bindungsart verschiedene Refraktionszahlen haben würden, während einwertige wie H keine Variation zeigen. Vf. weist auf den spektrochemischen Beweis der Vierwertigkeit des Sauerstoffs hin etc. Neben der Refraktion ist die Dispersion nicht zu vernachlässigen. Bei zersetzlichen und tautomeren Stoffen ist die spektrochemische Methode die sicherste, weil sie die Struktur intakt läßt. Wie die Methoden in der Alkaloidchemie genützt haben, werden sie in der Eiweißchemie nützlich werden zur Entwirrung der Chemie des Stickstoffs. Vf. weist auf die Wichtigkeit der spektrochemischen Methoden für die Chemie der Riechstoffe hin. (Chem. News 92. 174—77. 187—88. 13/10. 20/10.)

W. A. ROTH-Berlin.

C. S. Stanford Webster, *Notiz über Tribolumineszenz*. Künstliche u. natürliche *Salicylsäure* sind tribolumineszent, die künstliche auffallend stark. Beide sind auch gegen die Einw. von Ra empfindlicher als andere organische SS. Auf Tribolumineszenz prüft man harte Stoffe am besten durch Reiben (mit dem Finger oder einem Flanellappen) auf einer matten Glasplatte, die in einem Handspiegelrahmen steckt; die Wrkg. beobachtet man von der anderen glatten Glasseite aus. (Chem. News 92. 185. 20/10.)

W. A. ROTH-Berlin.

Hans Euler, *Katalyse durch Fermente*. In letzter Zeit sind häufig Zweifel geäußert worden, ob man auf die Enzymrkk. die Gesetze, welche für homogene Systeme gelten, anwenden darf. Da zwischen Lsgg. hochmolekularer Stoffe und ultramikr. Suspensionen ein kontinuierlicher Übergang stattfindet, ist zu erwarten, daß die Wrkkg. gel. Fermente von denen ultramikr. suspendierter nicht erheblich



verschieden sind. Vf. stellt alle bisher studierten Fermentwrkgg. mit Literaturangaben, Diskussion der Resultate etc. in zwei Gruppen zusammen: Rkk. in kolloidalen oder echten Lsgg. und Rkk. in heterogenen Systemen. Gruppe 1 umfasst: Pepsin, Fibrinferment, Labferment, Amylase, Invertase, Maltase, Laktase, Emulsin, Lipasen und Butyrasen, Zymasen, Oxydasen, Lactase, das oxydierende Ferment von Lebergewebe, Katalasen; Gruppe 2 umfasst: Pepsin, Trypsin, das amylolytische Ferment des Pankreassaftes, Lipase, Zymase.

Es sind sehr ungleiche, von den für anorganische Katalysatoren abweichende Formeln aufgestellt, um die Wrkg. der Fermente in homogenen Systemen darzustellen. Vielfach ist angenommen worden, daß zwischen Ferment und Substrat eine Verb. eintritt, welche die Geschwindigkeit der Rk. bedingt. HENRI und BODENSTEINS Gleichungen und HERZOGS Anschauungen werden diskutiert. Die proteolytischen Rkk. in Lsgg. und die zellfreie alkoh. Gärung schliesen sich den Formeln nicht gut an. HERZOG gegenüber wird betont, daß bei den in Frage kommenden Dimensionen der Ausgleich durch Diffusion im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell erfolgt, und daß im Gegensatz zu HERZOG die Fermentwrkg. um so vollkommener den für katalytische Rkk. geltenden Gesetzen folgt, je größer die Konzentration des Enzyms im Verhältnis zum Substrat ist. Bei Verwendung von Pepsin erfolgt die Rk. im homogenen wie im heterogenen System nach den gleichen Bedingungen. Die Verss. mit lebender Hefe, Acetondauerhefe und mit Prefsaft sind schlecht vergleichbar. Beim Arbeiten mit Acetondauerhefe spielt die Zellwand eine große Rolle.

Ob sich die Theorie von HENRI, nach der sich das Substrat zwischen Lsg. u. Ferment (der Kolloidphase) in einem gewissen Verhältnis verteilt, bewährt, ist noch nicht zu entscheiden, da über die Absorption von Kristalloiden durch Kolloide bisher wenig bekannt ist. Die Annahme, daß eine Verb. zwischen Ferment und Substrat die Fermentrk. vermittelt, bringt Fermente u. anorganische Katalysatoren in enge Beziehung: beide würden dann die Konzentration der (die Rk. vermittelnden) aktiven Moleküle vermehren. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 45. 420—47. 29/8. [5/9.] Stockholm. Höögskola.)

W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

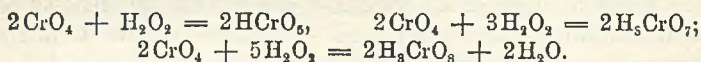
Alfred C. Chapman u. H. D. Law, *Über die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs.* (Vorläufige Mitteilung.) Zink in verd.  $H_2SO_4$  getaucht, sucht in Lsg. zu gehen u. den  $H_2$  „herauszuzwingen“. Andererseits versucht eine Wasserstoffelektrode, in eine  $ZnSO_4$ -Lsg. gestellt, einen Nd. von metallischem Zink zu erzeugen. H kann nur dann frei werden, wenn die Lösungstension des Metalles größer als die des Wasserstoffs ist. Die Entw. des H ist aber auch von der Kraft abhängig, mit welcher der einmal frei gewordene H an der Oberfläche des Metalles zurückgehalten wird, und wenn diese Kraft durch den Überschuss der Lösungstension des Metalles gegenüber der des Wasserstoffs, durch die sog. Übertension, nicht oder nur unvollkommen überwunden wird, so ist eine Entw. von H nicht oder nur in geringem Maße möglich. Vf. haben diese Betrachtungen auf die Erklärung der Unempfindlichkeit des Zinks in der Marsh-Berzeliusprüfung angewandt und dabei zeigen können, daß Metalle mit niedriger Übertension wie Pd, Pb, Cu, Ni, Co, Ag u. Fe das Zink unempfindlich machen, während Cd, Pb und Sn mit hoher Überspannung keine Wrkg. auf die reduzierende Kraft von Zn ausüben. (*The Analyst* 30. 306 bis 307. September.)

LEIMBACH.

E. H. Riesenfeld, *Überchromsäuren* (nach Verss. von Kutsch, Ohl u. Wohlers).

Säuert man bei der Darst. der Alkalisalze der Überchromsäure  $H_3CrO_8$  (vgl. S. 103), die Lsg. vor Hinzufügen des  $H_2O_2$  mit einer starken (HCl), mittelstarken (Oxal-säure) oder schwachen S. (Essigsäure) an, so entstehen blaue, gut kristallisierte, jedoch ziemlich unbeständige, O-reiche Verbb., die wahrscheinlich mit den von WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 516. 3139; **C.** **98.** I. 920; **99.** I. 362) erhaltenen Salzen,  $KH_2CrO_7$  u.  $(NH_4)_2H_2CrO_7$  identisch sind, deren S. also wahrscheinlich von der Zus.  $H_3CrO_7$  ist. — Fügt man zu 1 g  $CrO_3$ , gel. in 100 ccm W., 10 g *Pyridin* und 25 ccm  $H_2O_2$  von 3%, so entsteht die Verb.  $C_5H_5N \cdot HCrO_5$  von WIEDE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2178; **C.** **97.** II. 997), welche sich von einer hypothetischen Säure  $HCrO_5$  ableitet. — Läßt man die zur Darst. des roten Salzes  $(NH_4)_2CrO_5$  bestimmte, sehr verd. Lsg. bei Zimmertemperatur stehen, so daß Übersättigung u. keine momentane Salzausscheidung erfolgt, dann setzen sich nach 12—14 Stunden Kristalle  $CrO_4 \cdot 3NH_3$  ab, die den Kristallen  $(NH_4)_2CrO_8$  ähnlich, aber dunkler gefärbt und auch schon von WIEDE erhalten worden sind. Sie leiten sich von einer Oxydationsstufe  $CrO_4$  des Cr ab.

Diese 4 Körperklassen,  $H_3CrO_8$ ,  $H_3CrO_7$ ,  $HCrO_5$  u.  $CrO_4$ , welche sämtlich auch, wenn auch weniger ergiebig, durch Oxydation der Chromatlg. mit  $H_2O_2$  von 3% dargestellt werden können, stehen wahrscheinlich in naher chem. Beziehung zueinander, sie entstehen unter ganz analogen Bedingungen aus Chromsäure u.  $H_2O_2$  u. können leicht ineinander übergeführt werden. Versetzt man eine wss. Paste von  $(NH_4)_2CrO_8$  mit S., so entwickelt sich O, u. unter Blaufärbung scheidet sich das Salz  $(NH_4)_2CrO_7$  aus (vgl. HOFMANN u. HIENDLMAIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 3405; **C.** **1904.** II. 1280); fügt man zur wss. Paste von  $(NH_4)_2CrO_8$  oder  $(NH_4)_2H_2CrO_7$  einen Überschufs von *Pyridin*, so entsteht das Salz *Pyridin* +  $HCrO_5$ ; aus den 3 Salzen  $(NH_4)_2CrO_8$ ,  $(NH_4)_2H_2CrO_7$  oder aus  $Py \cdot HCrO_5$  entsteht bei stunden- oder tagelangem Stehen mit überschüssigem  $NH_3$  das stabilste aller höheren Oxydationsprodd. des Cr, das Salz  $CrO_4 \cdot 3NH_3$ . Diese Übergänge lassen sich durch Aufnahme, bezw. Abgabe von  $H_2O$ , erklären.



Alle diese Verbb. färben beim Übergießen ihrer wss. Lsg. mit Ä. nach dem Ansäuern den Ä. violettblau, wobei der Farbton je nach dem O-Gehalt und der Konzentration vom rotvioletten bis zum tiefsten Indigblau (höchste Oxydationsstufe in stark saurer Lsg.) spielt. Daraus, daß diese Substanzen sich unter analogen Bedingungen, in äth. u. wss. Lsg., bilden, ist zu schließen, daß die analytisch wichtige blaue, äth. Überchromsäurelsg. eine Mischung dieser Stoffe darstellt, für die Vf. die Bezeichnung „Überchromsäuren“ beibehält; einer bestimmten Verb. den Namen Überchromsäure beizulegen (z. B.  $HCrO_5$ , WIEDE), ist untunlich. Der Grundstoff aller dieser SS. ist  $CrO_4$ , die anderen leiten sich nach folgender Formel davon ab:  $2CrO_4 + xH_2O_2$  ( $x = 1, 3$  u.  $5$ ). —  $CrO_4$  verhält sich wie ein Oxyd; sein Säurecharakter wird durch die Aufnahme von  $H_2O_2$  mehr u. mehr gestärkt. Die Blaufärbung des Ä. durch „Überchromsäuren“ rührt allein von  $CrO_4$  her, Körper, die sich von einem Oxyd  $Cr_2O_7$  ableiten, hat Vf. hergestellt; sie färben Ä. nicht blau.

In einer Nachschrift wendet sich Vf. gegen die letzte Publikation von HOFMANN u. HIENDLMAIER, S. 1409. Die von ihnen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37.** 3405; **C.** **1904.** II. 1280) beschriebenen Salze habe er nicht erhalten können, als er genau nach ihrer Vorschrift arbeitete. Wegen einiger höherer Oxydationsprodd. wahrt er die Priorität. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 3380—84, 21/10. [2/10.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab., philosoph. Abt.)

BLOCH.

E. Riecke, *Über Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und des*



*Poloniums* (nach Versuchen von Retschinsky und Wigger). Absorptionsbestat. von Strahlen lassen erkennen, ob sie homogen sind oder nicht, und ob man es mit einer auf Wellenbewegung beruhenden oder einer korpuskularen Strahlung zu tun hat, da letztere keinen konstanten Absorptionskoeffizienten besitzen kann, weil sie durch die Zusammenstöße mit den Molekülen des absorbierenden Körpers inhomogen wird. Die Absorption der  $\alpha$ -Strahlen des Ra in Luft wird gemessen (Retschinsky); es wird ein konstanter Absorptionskoeffizient gefunden, wie bei einer homogenen, optischen Strahlung. Aus der elektrischen und magnetischen Ablenkung folgt aber die korpuskulare Natur der Strahlung. Es besteht also ein bisher nicht geklärter Widerspruch zwischen Befund und Theorie. Die  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums (mit Radiotellur überzogener Cu-Stab von MARCKWALD) geben keinen konstanten Absorptionskoeffizienten, sind also korpuskular (Wigger). Ihre Geschwindigkeit nimmt durch die Zusammenstöße mit den Molekülen der Luft ab, der Absorptionskoeffizient steigt. Die Verss. über die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen des RaBr<sub>2</sub> in Pb (Wigger) zeigen, daß verschiedene Arten von Strahlen mit verschieden großen Absorptionskoeffizienten vorliegen; die Natur der Strahlen wird durch die Absorption nicht verändert. Bei Benutzung einer genügend dicken Pb-Platte bleiben nur die Strahlen mit dem kleinsten Absorptionskoeffizienten übrig, die „Reststrahlen“ (Absorptionskoeffizient 0,25). Der Absorptionskoeffizient dieser Reststrahlen in Hg, Pb, Cu, Fe, Zn, Al und S ist der D. der betreffenden Stoffe proportional ( $k/d = 0,0021$ ). Das spricht für die Identität der  $\gamma$ -Strahlen mit den Röntgenstrahlen. (Physikalische Ztschr. 6. 683—85. 26/10. [14/9.\*] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

Knut Ångström, *Beiträge zur Kenntnis der Wärmeabgabe des Radiums*. Die Wärmeabgabe des Ra ändert sich während eines Jahres nicht merklich und ist von der Natur der umgebenden Materie unabhängig, so daß die als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen ausgesandte Energie nur einen minimalen Bruchteil der Gesamtenergie darstellen kann. Dies Resultat widerspricht PASCHENS Befund (Z. f. physik. Ch. 5. 563; C. 1904. II. 1101, vgl. aber Z. f. physik. Ch. 6. 97; C. 1905. I. 722). PASCHEN arbeitet mit dem Eiskalorimeter, Vf. bedient sich der elektrischen Kompensationsmethode (elektrische Erzeugung des gleichen, in diesem Fall leicht meßbaren Wärmequantums, so daß ein empfindliches Thermolement keine Spannung anzeigt). Vf. arbeitet mit 86,5 mg reinem RaBr<sub>2</sub>. Die Kalorimeter, in denen das Präparat und der Manganindraht steckt, bestehen aus Pb, Cu oder Al. Zwischen den verschiedenen Kalorimetern werden höchstens 2% Differenz gefunden. Umgibt man die die  $\gamma$ -Strahlen durchlassenden Al-Kalorimeter mit Pb-Cylindern, die die  $\gamma$ -Strahlen zu ca.  $\frac{1}{7}$  absorbieren, so zeigt es sich, daß die durch die  $\gamma$ -Strahlen in den Pb-Cylindern entwickelte Wärme noch nicht 1% der in den Al-Kalorimetern entwickelten wird. Die Energie der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen kann also höchstens einige Prozente der gesamten vom Ra entwickelten Energie betragen. Der Mittelwert der pro Minute und g RaBr<sub>2</sub> vom September 1903 bis zum Januar 1905 entwickelten Wärme beträgt 1,136 Grammkal. (Physikalische Ztschr. 6. 685—88. 26/10. [10/5.] Phys. Inst. d. Univ. Upsala.) W. A. ROTH-Berlin.

Julius Meyer, *Flüchtigkeit des Indiumoxyds*. Da die Methode der At.-Gew.-Best. des In durch Überführung des Metalls in Sesquioxid sehr geeignet erscheint, so hat Vf. nach einem Mittel gesucht, die Flüchtigkeit des Indiumoxyds, welche von RENZ und THIEL beobachtet worden ist, einzuschränken oder zu beseitigen. Nach den ersten Verss. im offenen Tiegel ergab sich, daß die Flüchtigkeit von ca. 900° an merklich wird, mit der Temperatur und ebenso mit der Zeit steigt. Durch Bedecken des Tiegels konnte der Beginn auf 970° erhöht werden. Noch günstiger aber gestaltet sich die Beständigkeit bei der Benutzung des vom Vf. bei der At.-Gew.-

Best. des F u. Si verwendeten Pt-Röhrendeckels. Hiermit betrug die Flüchtigkeit nach 10-stdg. Glühen bei 1100° nur ca. 0,01%. An der Innenseite hatte sich der Tiegel mit einem durchscheinenden violetten Sublimat überzogen, das zur Analyse indes nicht reichte. Nun unternahm Vf. Vers., Indiumnitrat durch Glühen in Oxyd überzuführen. Diese Rk. ist insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als das Oxyd N—O—Gase sehr fest gebunden hält. Schliesslich fand aber Vf., daß durch mehrfache Behandlung mit reinem W., Eindampfen u. Glühen bei 950° und zuletzt bei 1050° konstantes Gewicht erzielt werden kann. Ein auf dasselbe Resultat zielendes Verf. mit NH<sub>3</sub> ist noch nicht zum Abschluss gebracht. (Z. f. anorg. Ch. 47. 281 bis 86. 20/10. [6/9.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

**Werner v. Bolton**, *Das Tantal und die Tantallampe von Siemens & Halske.* (Vgl. S. 610.) Die Tantalglühlampe enthält einen 0,05 mm starken, im Zickzack aufgewickelten Draht. Ihre Temperatur liegt bei 1,5 Watt pro Kerze bei 1700°. Die alte Kohlenfadenlampe erfordert 3,5—4 Watt pro Kerze. Diese Angaben beziehen sich auf Lampen von 25 Kerzen. (Z. f. Elektrochemie 11. 722—25. 27/10. [2/6.\*] Charlottenburg.) SACKUR.

**I. Bellucci**, *Palladiumdioxydhydrat.* Antwort auf die Mitteilung von WÖHLER und KÖNIG. (Vgl. S. 1079.) WÖHLER und KÖNIG hatten in ihrer Arbeit auf eine Veröffentlichung des Vfs. Bezug genommen, welche ungenaue Resultate über das Pd-Dioxydhydrat gebracht hatte; sie hatten aber die Richtigstellung der Angaben durch den Vf. (Gaz. chim. ital. 35. I. 343—55; C. 1905. I. 123), daß das Pd-Dioxydhydrat beim Trocknen neben W. auch O verliert, übersehen. (Z. f. anorg. Ch. 47. 287—88. 20/10. [16/9.] Rom. Istituto chimica d. R. Univ.) MEUSSER.

**Oswald Meyer**, *Über die Eigenschaften von Zinkblech und dessen bleibende Zustandsänderungen bei verschiedener Legur.* Vf. bestimmt an gewalzten Zinklegierungen neben einer großen Anzahl physikalischer Daten den Einfluß von Ätzung durch HNO<sub>3</sub> und höheren Temperaturen. Durch Ätzung mit 5%ig. HNO<sub>3</sub> während 10 Min. erleiden im Gegensatz zu Eisen auch bei merklicher Abnahme der Dicke die Elastizitätskoeffizienten, Gefügebesehaffenheit etc. keine Veränderung; die Biegunszahlen zeigen sogar eine kleine Zunahme. Erhitzen auf ca. 145°, bei manchen Sorten etwas höher, vermindert die Qualität; besonders die Brüchigkeit wird größer. — Ein Zusatz von 0,2% *Kadmium* ist von deutlich wahrnehmbarem Vorteil für die Qualität des Zinks; neben der Vergrößerung des Zähigkeitsverhältnisses etc. wird der Einfluß der Transformation durch Erhitzen vermindert und die Transformationstemperatur erhöht. Legierungen mit 0,4% und mehr Cd und eine solche mit *Blei* machen sich zum Teil gar nicht, zum Teil ungünstig, in keinem Falle vorteilhaft bemerkbar. Besonders ungünstig scheint gleichzeitige Anwesenheit von Pb und Cd zu sein. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 522—27. 538—41. 7/10. 14/10. Wien. Mech.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCK.

## Organische Chemie.

**P. Petrenko-Kritschenko u. A. Konschin**, *Über die Leichtigkeit der Bildung ringförmiger Verbindungen.* Die Vff. wenden sich gegen die allgemeine theoretische Anschauung, daß die Wechselwrg. der Atome, die zur B. ringförmiger Verbb. führt, wegen der verschiedenen räumlichen Entfernung der reagierenden Gruppen am leichtesten in der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung und am schwierigsten in  $\alpha$ -Stellung vor sich geht. Nach Ansicht der Vff. hängt die Leichtigkeit oder richtiger die Ge-



schwindigkeit der Ringbildung von zwei Faktoren ab: von der Arbeit, die zur Überführung der offenen Kette in die ringförmige Lage erforderlich ist, und von der Arbeit, die beim Übergang der ringförmig gelagerten offenen Kette in den Ring geleistet wird. Manche Tatsachen sprechen für die allgemeine Annahme, während andere, so z. B. die Dissociationskonstanten der halogensubstituierten SS., nicht mit der KRAFFTSCHEN Hypothese vereinbar sind, daß die offenen Ketten schon eine cyklische Konfiguration im Raum besitzen.

Bei der Hydrolyse der Halogensäuren bilden sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Laktone deshalb nicht, weil diese B. ein Übergang zu Verb. von großer Spannung ist und große Atomarbeit erfordert. Die größte Bedeutung von den beiden eben erwähnten Faktoren muß daher der Arbeit zukommen, die beim Übergang der ringförmig gelagerten offenen Kette in den Ring geleistet wird, eine geringe dagegen der Arbeit, die zur ringförmigen Lagerung der offenen Kette erforderlich ist. Deshalb bestätigt sich hier die allgemein angenommene Lehre, die jedoch in den Vers. der Vff. keine Bestätigung findet. Die vorliegende Arbeit verfolgt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Glykolmonochlorhydrinen und KOH, sowie zwischen Dibromiden und Zn-Staub. Die Unters. von Äthylenchlorhydrin, Trimethylenchlorhydrin,  $\gamma$ -Pentylchlorhydrin und  $\delta$ -Hexylchlorhydrin gegen KOH zeigen ein scharfes Fallen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verb. und unbedeutende Veränderungen in den folgenden Gliedern, unter denen die Geschwindigkeit des  $\gamma$ -Pentylchlorhydrins etwas hervortritt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Dibromide gegen Zinkstaub sind die folgenden: Äthylenbromid 19,87, Propylenbromid 20,87, Trimethylenbromid 2,02,  $\gamma$ -Pentylbromid 1,80, Pentamethylenbromid 1,25,  $\delta$ -Hexylbromid 1,92 (ausgedrückt in Prozenten des in Rk. getretenen Dibromids in einer Stunde).

Die Vff. schließen aus diesen Resultaten, daß in der Gruppe der Monochlorhydrine, Glykole u. Dibromide im Gegensatz zu den Säurederivaten das Spannungsverhältnis der zu erhaltenden Ringe keine dominierende Rolle spielt. Nach Ansicht der Vff. muß die Lehre von der leichteren B. der 5- und 6-gliedrigen Ringe näher begrenzt werden. (LIEBIGS Ann. 342. 51—59. 2/9. [17/6.] Odessa. Univ.) POSNER.

Theodor Posner, *Über die Existenzfähigkeit der Sulfonalcarbonsäuren im Vergleich zu den entsprechenden Ketosäuren und über die physiologische Wirksamkeit saurer oder basischer Sulfonalerivate*. Die Abhandlung enthält eine kurze Zusammenfassung der Resultate früher veröffentlichter Experimentalunters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2801; 34. 2643; C. 99. II. 1055; 1901. II. 994). Während die  $\alpha$ -Ketosäuren recht beständig sind, sind die  $\alpha$ -Sulfonalcarbonsäuren so labil, daß sie selbst bei größter Vorsicht nicht isoliert werden können, da sie im Entstehungsmoment selbst bei 0° CO<sub>2</sub> abspalten. Bei  $\beta$ -Stellung sind beide Körperklassen ziemlich unbeständig, verhalten sich aber durchaus verschieden. Während hier gerade die  $\beta$ -Ketosäuren leicht CO<sub>2</sub> abspalten oder aber in der Mitte der Kohlenstoffkette gespalten werden, ist die Kohlenstoffkette bei den  $\beta$ -Sulfonalcarbonsäuren sehr beständig. Ihr Zerfall beschränkt sich auf die Abspaltung einer der beiden Sulfongruppen mit einem Wasserstoff der benachbarten Gruppe. Ist diese nicht möglich, so findet gar kein Zerfall statt. Bei  $\gamma$ -Stellung sind beide Arten von SS. sehr beständig.

Alle sauren oder basischen Derivate des Sulfonals sind, wie es nach der Theorie von HANS MAYER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 42. 118) zu erwarten war, physiologisch nahezu wirkungslos. (Chem.-Ztg. 29. 1107. Greifswald. Univ.-Lab.) POSNER.

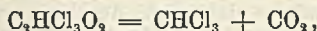
Ida Frances Homfray, *Molekularrefraktionen einiger flüssiger Mischungen von konstantem Siedepunkt*. Verfasserin untersucht Gemische von konstantem Kp., um

festzustellen, ob dieselben chemische Verbb. darstellen. Sie bestimmt zu diesem Zweck zunächst die Mol.-Refr. von *Acetaldehyd* + *W.*, *Ameisensäure* + *W.* und *Aceton* + *W.* Nach den Resultaten scheint es, als ob Acetaldehyd ein wahres Hydrat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  bildet, daß diese Rk. aber nicht zu Ende geht, so daß bei 19° schliesslich etwa 41% Hydrat u. 59% der freien Komponenten vorhanden sind. Bei der Ameisensäure scheint bei 19° keine, beim Aceton nur geringe Hydratbildung einzutreten. Auch Äthylcyanid und A. scheinen nur ein Gemisch zu bilden. Mit dem gleichen Resultat wurden andere physikalische Konstanten des letztgenannten Gemisches bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 225—26; J. Chem. Soc. London 87. 1430—43. Sept. London. Univ.-College.) POSNER.

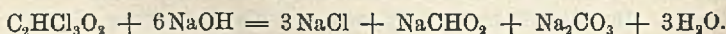
**W. Lossen**, *Beiträge zur Kenntnis halogener aliphatischer Säuren*. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 272. 127; C. 92. II. 1067) mitgeteilt, daß Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure, und zwar letztere leichter, mit Alkalien glatt Acetylcendicarbonsäure liefern. Dies Resultat steht im Widerspruch mit der Theorie von WISLIGENUS über die Stereoisomerie der beiden Dibrombernsteinsäuren (vgl. LIEBIGS Ann. 300. 30; C. 98. I. 661). Mit derselben Frage, sowie mit dem Einfluß der Mengenverhältnisse auf die bezüglichen Rkk. beschäftigen sich die vorliegenden Versuche.

1. **Robert Eichloff**, *Über halogenierte Essigsäuren*. Vf. untersucht die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Monochlor-* und *Monobromessigsäure* in wss. oder alkal. Lsg. (B. von *Glykolsäure*) bei verschiedenen Temperaturen. Die Resultate ergaben, daß Temperaturerhöhung die Zers. beschleunigt, und daß Lsgg., welche auf 1 Mol. Base 1 Mol. S. enthalten, sich schneller zers. als wss. Lsgg. der S. Der Unterschied ist aber geringer als bei weiterer Zunahme der Basenmenge, d. h. die Zers. geht in saurer Lsg. viel langsamer vor sich als in alkal. Lsg. Während die freie S. sich in verd. wss. Lsg. schneller zers. als in konz. Lsg., ist bei Ggw. von Alkali das umgekehrte der Fall. Die Steigerung von 2 auf 3 Mol. Base vermehrte die Schnelligkeit der Zers. Bromessigsäure zers. sich schneller als Chloressigsäure.

Es ist bekannt, daß aus Chloressigsäure beim Kochen mit Basen nicht nur *Glykolsäure*, sondern auch *Diglykolsäure* entsteht, und zwar je nach Art u. Menge der zugesetzten Base. Vf. findet für Bromessigsäure folgendes: n. Natronlauge liefert nur Glykolsäure, konz. Natronlauge (1 Mol. auf 1 Mol. S.) ebenfalls; 2 Mol. konz. Natronlauge liefert Diglykolsäure u. Glykolsäure im Verhältnis 1:2,8, 3 Mol. im Verhältnis 1:1,7. Kalilauge liefert noch mehr Diglykolsäure. Barytwasser liefert in neutraler Lsg. (1 Mol. Base, 2 Mol. S.) ebenfalls nur Glykolsäure, bei 1 Mol. Base auf 1 Mol. S. dagegen 76% der theoretischen Menge Diglykolsäure. — *Trichlor-* u. *Tribromessigsäure* zers. sich beim Kochen mit W. nach der Gleichung:



bei Anwendung von 6 Mol. n. NaOH auf 1 Mol. S. dagegen nach der Gleichung:

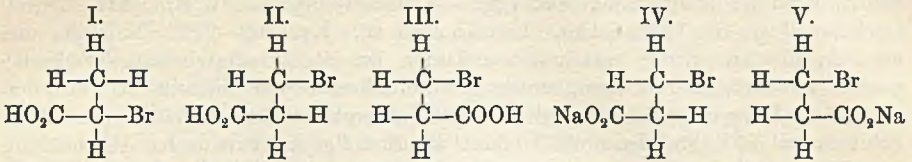


Bei Ggw. von weniger NaOH verlaufen beide Rkk. nebeneinander.

2. **Eugen Kowski**, *Über gebromte Propionsäuren*. Vf. findet, daß aus  $\alpha$ -*Brompropionsäure* neben *Milchsäure* auch *Akrylsäure* entsteht. Er untersucht zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -*Brompropionsäure* gegen W. und gegen 1 u. 2 Mol. n.-NaOH bei gewöhnlicher Temperatur u. beim Kochen und findet ähnliche Resultate, wie im vorstehenden Ref. angegeben sind. Auch bezüglich der Mengenverhältnisse der entstehenden Milchsäure und Akrylsäure sind die Resultate ganz ähnlich, nur wirkt hier Barytwasser nicht anders als Natronlauge.  $\beta$ -*Brompropion-*



säure liefert bei analoger Zers. *Hydrakrylsäure* und *Akrylsäure*. Die Resultate sind die gleichen, doch zers. sich  $\beta$ -Brompropionsäure unter gleichen Umständen schneller als  $\alpha$ -Brompropionsäure und liefert mehr Akrylsäure. Diese Resultate stehen im Gegensatz zu der Theorie von WISLICENUS (s. Einleitung), nach der  $\alpha$ -Brompropionsäure leichter Akrylsäure liefern mußte als  $\beta$ -Brompropionsäure, weil sie nur in einer hierfür günstigen Konfiguration (I.) existieren kann, während bei der  $\beta$ -Brompropionsäure nur die eine (II.) den beiden möglichen Konfigurationen (II. u. III.),



bei deren Salz (IV. und V.) sogar nur die wenigst begünstigte Konfiguration (IV.) Akrylsäure liefern kann. Aus der begünstigteren Konfiguration des Salzes (V.) sollte man B. von NaBr, CO<sub>2</sub> und Äthylen erwarten. —  $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure liefert bei der Einw. von Basen *Brenztraubensäure*,  $\alpha$ -Bromakrylsäure und sogen. *Akrylkolloid*. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde in ähnlicher Weise durch Basen beeinflusst, wie in den vorigen Beispielen. Die B. der  $\alpha$ -Monobromakrylsäure nimmt in wss. Lsg. mit der Verdünnung ab, wie bei den zweifach gebromten Bernsteinsäuren. *Akrylkolloid* entsteht nur in sauren Lsgg. Es ist wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. der Brenztraubensäure. Es bildet eine Gallerte, die trocken die Zus. C<sub>9x</sub>H<sub>4x</sub>O<sub>3x</sub> hat, völlig unl. ist nach dem Aufquellen durch Kochen mit W. aber l. in Alkali wird. Beim Ansäuern und Ausäthern resultiert dann ein Sirup, der mit Phenylhydrazin sofort Phenylhydrazinbrenztraubensäure liefert.  $\alpha$ -Bromakrylsäure zers. sich mit überschüssigem NaOH weiter unter B. von Acetylen. Die  $\alpha$ -Bromakrylsäure bildet beim Verdunsten der äth. Lsg. strahlige Kristalle vom F. 68° oder Tafeln aus PAe. An der Luft zers. sie sich. Sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig.

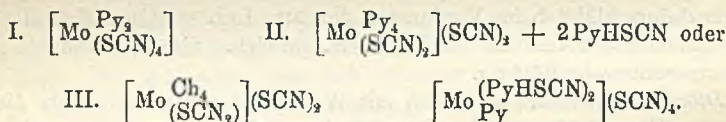
$\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure zers. sich mit W. oder Basen schneller als die  $\alpha\alpha$ -S. unter B. von Glycerinsäure und  $\alpha$ -Bromäthylenmilchsäure, zuweilen auch unter B. von kleinen Mengen Brenztraubensäure oder in saurer Lsg. von Akrylkolloid. Die Verss. über die Zersetzungsgeschwindigkeit ergeben, daß die Zers. von  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure zwar rascher, aber weniger vollständig erfolgt als bei der  $\alpha\alpha$ -Verb. Dies Ergebnis spricht nach Ansicht der Vf. ebenfalls gegen die Theorie von WISLICENUS, da die  $\alpha\alpha$ -S. nur eine für die B. von  $\alpha$ -Bromakrylsäure günstige Konfiguration zeigen kann (vgl. oben).

3. Hugo Smelkus, *Über  $\alpha$ -Brombuttersäure und Butodiglykolsäure*.  $\alpha$ -Brombuttersäure liefert bei der Zers. mit Basen als Hauptprod. immer *Oxybuttersäure*. Daneben kann *Crotonsäure* u. *Butodiglykolsäure*, HO<sub>2</sub>C·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·O·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOH, entstehen. Letztere bildet sich am besten, wenn man 470 g  $\alpha$ -Brombuttersäure auf 450 g gepulvertes NaOH trüpfelt u. vermischt. Beim Eintragen in 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet sich eine Ölschicht ab, die hauptsächlich aus Crotonsäure besteht. Aus der wss. abgeschiedenen Lsg. wird die Butodiglykolsäure ausgeäthert und dann als swl. Ba-Salz abgeschieden. In noch etwas besserer Ausbeute entsteht diese Säure, wenn man das trockene Zinksalz der Brombuttersäure mit gepulvertem NaOH mischt. Die S. wird als dicke Fl. vom Kp<sub>11</sub>, 117° erhalten. Das Destillat erstarrt in Kältemischung und kann durch Umschmelzen und Abpressen auf den F. 26° gebracht werden. Wl. in PAe., sl. in W., A., Ä. und Chlf. — C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>K<sub>2</sub>. Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. hygroskopische Nadelchen; sl. in W., wl. in verd., unl. in absol. A. — C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>K + 1/2 H<sub>2</sub>O. Durch Verdunsten der Lsg. bei 30–40°.

Fast rechtwinklige Tafeln. Etwas schwerer l. in W., aber leichter l. in A. als das neutrale Salz. —  $C_8H_{12}O_6Na_2$ . Blättchen oder Nadelchen; sll. in W., swl. in A. —  $2C_8H_{11}O_5Na, C_8H_{11}O_5, H_2O$ . Drusen von Nadelchen beim freiwilligen Verdunsten der Lsg., wl. in W., ll. in A. —  $C_8H_4O_5(NH_4)_4$ . Nadelchen aus Ä., ll. in W. u. A. —  $C_8H_{12}O_5Ca, H_2O$ . Mkr. Prismen; swl. in W. —  $C_8H_{12}O_5Ba, \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen; swl. in W. —  $C_8H_{12}O_5Cu, H_2O$ . Zll. in W., hellblaue Nadeln. Wasserfrei tief azurblau. —  $C_8H_{12}O_5Pb$ . Swl. Nd. —  $C_8H_{12}O_5Ag_2$ . Swl. Nd. oder quadratische Säulen beim Eindampfen der wss. Lsg. — *Butodiglykolimid*,  $C_8H_{12}O_5NH$ . Durch trockene Dest. des  $NH_4$ -Salzes. Erstarrendes Öl. Kp. 200—215°. Kristalle aus verd. A. oder Ä. Unter vermindertem Druck ist die Butodiglykolsäure teilweise unzers. flüchtig. Durch Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht CO, Propionaldehyd und einer S., die vermutlich mit der  $\alpha$ -Oxybuttersäure metamer ist. Beim Erhitzen mit 50%ig. HJ auf 130° bildet die Butodiglykolsäure unter Abschcheidung von J, Buttersäure u. Oxybuttersäure (?). (LIEBIGS Ann. 342. 112—55. 2/9. [12/7.])

POSNER.

J. Sand u. O. Burger, *Komplexe Molybdänrhodanide*. Die Vf. stellten Rhodanide des vierwertigen Mo dar, indem sie aus der (zum Nachweis des Mo dienenden) roten wss. Lsg. aus Ammoniummolybdat,  $NH_4SCN$ , S. und Reduktionsmittel mit Ä. oder Amylalkohol die färbende Substanz auszogen und zu diesem äth. oder amyalkob. Auszug tertiäre Basen setzten. Sie erhielten so mit *Pyridin* sich vom vierwertigen Mo ableitendes Molybdändipyridintetrarhodanid,  $Mo(SCN)_4Py_2$  u. ein Hexarhodanid,  $Mo(SCN)_6Py_4 + 2PyHSCN$ , mit *Chinolin* Molybdäntetrachinolintetrarhodanid,  $MoCh_4(SCN)_4$ . Im Pyridinhexarhodanid werden durch  $AgNO_3$  augenblicklich nur 4 SCN-Gruppen gefüllt, die zwei übrigen SCN-Gruppen stehen innerhalb des Komplexes. Es ist also für das Mo in diesen Verbb. die Koordinationszahl 6 sehr wahrscheinlich gemacht, und die Formeln der Verbb. dürften sein:



Im Pyridintetrarhodanid sind die Rhodangruppen zwar durch  $AgNO_3$  in saurer Lsg. fällbar, aber das zeigt nur, dafs die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes hier gröfser ist, wie beim Hexarhodanid. Durch HCl in Acetonlsg. entsteht aus der Verb. I. ein Dekachlorid,  $[Mo(PyHCl)_6]Cl_4$  (?), in dem alles Cl in salpetersaurer Lsg. durch  $AgNO_3$  fällbar ist. Das Chlorid hat eine dem Hexarhodanid sehr ähnliche Färbung, vielleicht deswegen, weil beide sich von derselben Molybdänluteoreihe durch interkomplexe Salzbildung ableiten. Auffallend ist, dafs das gröfsere Chinolinmolekül bei der Komplexbildung gegenüber dem einfacheren Pyridin bevorzugt ist.

Experimenteller Teil. Eine rote Lsg. des Mo-Salzes der *Rhodanwasserstoff-säure* erhält man, wenn man ein Gemisch von 100 g  $NH_4SCN$  u. 20 g Ammoniummolybdat in W. löst, mit verd. HCl versetzt zu 750 ccm, als Kathodenflüssigkeit (mit 600 qcm Pt-Blech als Kathode) und Pb in verd.  $H_2SO_4$  als Anode mit 2 Amp. (Spannung 12 V.) so lange unter gutem Rühren elektrolysiert, bis die für den Übergang von  $MO_3$  in  $MO_2$  berechnete Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passiert hat. Der getrocknete äth. Extrakt gibt mit Pyridin *Molybdändipyridintetrarhodanid* (entsteht auch aus dem amyalkoh. Extrakt und wenig Pyridin); dunkelbraunrote, diamantglänzende Kristalle, F. 180°, wl. in k. A.; Aceton und Ä.; ll. in Pyridin und Mineralsäuren. — *Molybdänpyridinhexarhodanid*, aus der amyalkoh. Molybdänrhodanidlsg. und einem großen Überschufs an Pyridin; hellgelbe, tafelige Kristalle (aus  $CH_3OH + Pyridin$ ), F. 115° unter Braunwerden; ll. in A., Aceton u. Mineral-



säuren. — *Molybdäntetrachinolintetrarhodanid*; aus äth. roter Molybdänrhodanidlsg. und Chinolin; braunviolette Kristalle, sehr ähnlich dem Dipyridintetrarhodanid. — *Dekachlorid*  $M(PyHCl)_6Cl_4$ ; grünlichgelbe, hygroskopische, prismatische Kristalle, sll. in W. mit brauner Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3384—89. 21/10. [10/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BLOCH.

C. Loring Jackson u. Lathan Clarke, *Bromadditionsprodukte des Dimethylanilins*. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Unterss. wurden vor der Veröffentlichung der von FRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2338; C. 1904. II. 432) ausgeführten Verss. begonnen. Bei einem Vergleich der Resultate zeigte sich, daß die von den Vff. erhaltenen Verbb. teilweise anderen Körperklassen angehören, als die von FRIES beschriebenen. Während die von FRIES dargestellten Verbb. Perbromide, d. h. Verbb. sind, bei denen Brom an Brom gebunden ist, wurden von den Vff. Verbb. erhalten, bei denen Brom entweder an den Benzolring oder an N gebunden ist. Die Unterss. wurden nur fortgeführt, soweit keine Perbromide in Frage kamen. Brom kann in die Moleküle der beschriebenen Verbb. auf vier verschiedene Arten eintreten, u. zwar können neben Substitutionsprodd. drei verschiedene Arten von Additionsprodd. gebildet werden. Vff. schlagen vor, Additionsprodd., bei denen Brom an den Benzolring gebunden ist, „Benzbromide“, solche, bei denen Brom an N gebunden ist, „Amindibromide“ (oder Hydrobromide), u. solche, bei denen Brom an Br gebunden ist, wie bisher, Perbromide zu nennen.

Experimentelles. *Benz-3,4-dibromid des Dimethylanilins*,  $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2$ . Eine durch W. gekühlte Lsg. von 12 g Dimethylanilin in 60 g Chlf. wird allmählich mit einer Lsg. von 16,3 g  $Br_2$  in 50 g Chlf. versetzt. Lange, schwach gelbliche Platten oder lange schlanke Nadeln, F. 82°. (Die FF. dieser unbeständigen, nicht umkristallisierbaren Verbb. sind nur annähernde, doch betragen die auf Verunreinigungen zurückzuführenden Ungenauigkeiten nicht mehr als ca. 5°). L. in A., Chlf., Aceton; unl. in Ä.; Bzl., Lg., Essigester,  $CCl_4$ ; l. in verd. SS. Wird langsam an der Luft und sehr schnell bei Einw. von W., KOH,  $NH_3$ , Anilin, unter Abspaltung von HBr, in p-Bromdimethylanilin umgewandelt. Gibt mit KJ u. Stärkepaste keine Farbrk. (Unterschied von den Perbromiden). Mit Chinon wird eine rötlichbraune Färbung erhalten. (Wie später zu veröffentlichende Verss. der Vff. ergeben haben, zeigt die Farbrk. mit Chinon gewöhnlich die Ggw. einer freien Amingruppe an.) Daß Br nicht an N gebunden ist, geht daraus hervor, daß bei Einw. von  $C_2H_5Br$  *Benz-3,4-dibromid des Dimethyläthylphenylammoniumbromids*,  $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5Br$ , gebildet wird. Weiße, flache Prismen. — *Benz-3,4-dibromid des Dimethylphenylamindibromids*,  $Br_2C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$ , entsteht, wenn eine Lsg. von 12 g Dimethylanilin in 120 g Chlf. allmählich mit einer Lsg. von 32 g  $Br_2$  in 100 g Chlf. versetzt wird. Während der Operation wird die Fl. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und nur so lange mit W. gekühlt, bis die Hälfte des Broms zugesetzt ist. Lange, gelblichrote Nadeln, F. 65—70°, l. in A., Chlf., Aceton, Essigester; wl. in  $CCl_4$ ; unl. in Bzl., Lg. Kann aus Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur umkristallisiert werden, während alle anderen Lösungsmittel (außer  $CCl_4$ ) zersetzend einwirken. Unl. in verd. SS. Enthält nur 2 Atome aktives Brom und an N gebundenes Brom, da es sich in  $C_2H_5Br$  zwar löst, aber unverändert wieder auskristallisiert. Daß die Verb. mit dem FRIESSchen Perbromid  $C_6H_4BrN(CH_3)_2HBr_2$  nicht identisch ist, ergibt sich aus folgendem. Bei Einw. von Brom nimmt die Verb. noch 2 Atome Br auf. Das entstehende Additionsprod. mit 6 Atomen Br spaltet sehr leicht HBr ab und geht in eine verhältnismäßig beständige Verb. mit 5 Atomen Br über. Letztere unterscheidet sich von dem gleich zu Vers. FRIESSchen Perbromid,  $C_6H_3Br_2N(CH_3)_2HBr_3$ , unter anderem dadurch, daß sie bei Einw. von Natriumacetat in Eg. nicht, wie letzteres, Tribrommonomethylanilin,  $C_6H_2Br_3NHCH_3$ ,

(F. 37°), sondern Dibromdimethylanilin,  $C_6H_5Br_2N(CH_3)_2$ , gibt. Bei Einw. von Aceton auf Benz-3,4-dibromid des Dimethylphenylamindibromids wird wahrscheinlich Benz-3,4-dibromid des Dimethylanilins gebildet. Bei Einw. von sd. A. entsteht Dibromdimethylanilinhydrobromid, während sd. Chlf. die B. einer isomeren Verb.  $C_8H_{11}NBr_4$  veranlaßt, die wahrscheinlich das *Benz-3,4-dibromid des Dimethylbromphenylaminhydrobromids*,  $Br_2C_6H_4BrN(CH_3)_2HBr$ , darstellt. Bleibt Benz-3,4-dibromid des Dimethylphenylamindibromids mit Chlf. befeuchtet stehen, so wird es langsam in ein *Perbromid*,  $C_{16}H_{31}N_2Br_7$ , (F. 105°), umgewandelt. — *Dibromdimethylanilin*,  $C_6H_5Br_2N(CH_3)_2$  (identisch mit der von FRIES, l. c., beschriebenen o,p-Verb.) wird am besten durch Einw. von KOH auf den Eindampfungsrückstand der Mutterlauge vom Benzdibromid des Dimethylphenylamindibromids dargestellt. Das häufig bei der Zers. der Additionsprodd. entstehende Hydrobromid bildet quadratische Platten (aus A.), F. 110°. Beim Erhitzen auf 140° wird es plötzlich in eine blau gefärbte Substanz umgewandelt. L. in A., Chlf.; l. in w., swl. in k. Ä., Aceton; unl. in Bzl.,  $CCl_4$ . — *Benztetra-bromid des Dimethylphenylamindibromids*,  $Br_4C_6H_5N(CH_3)_2Br_2$ , die Br-reichste der von den Vff. erhaltenen Verbb. entsteht, wenn eine Lsg. von 1,2 g Dimethylanilin in 6 g Chlf. unter Kühlung mit Eisw. im direkten Sonnenlicht mit einer Lsg. von 4,8 g  $Br_2$  in 24 g Chlf. allmählich versetzt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage lang stehen gelassen wird. Kleine rötliche Nadeln. Ist sehr unbeständig u. geht unter Abspaltung von HBr in *Benzdibromid des Dimethylbromphenylamindibromids*,  $Br_2C_6H_4BrN(CH_3)_2Br_2$ , über. Grofse, gut ausgebildete, rötliche Prismen, F. 78°. Aceton wirkt sehr heftig auf letzteres Benzdibromid ein. Dabei wurde neben Bromaceton eine teerige M. erhalten, aus der Dibromdimethylanilinhydrobromid isoliert werden konnte. Bei Einw. von mit Chlf. verd. Aceton werden die beiden an N gebundenen Br-Atome entfernt, und es entsteht das *Benzdibromid des Bromdimethylanilins*,  $Br_2C_6H_4BrN(CH_3)_2$ , Öl, das mit Aceton mischbar ist, mit KJ und Stärke nicht reagiert und mit Chinon dunkelpurpurne Färbung gibt. Durch KOH wird HBr abgespalten und Dibromdimethylanilin gebildet. Bei mehrtägigem Stehen geht es in das isomere Dibromdimethylanilinhydrobromid über. Wird das Benzdibromid des Dimethylbromphenylamindibromids mit A. gekocht oder mit überschüssigem A. mehrere Wochen lang stehen gelassen, so wird Dibromdimethylanilinhydrobromid gebildet. Wird es dagegen mit der zum Lösen gerade ausreichenden Menge A. auf 50° erwärmt oder eine konz. alkoh. Lsg. spontan verdunsten gelassen, so wird in Form grofser, schwarzer Prismen oder Platten das von FRIES beschriebene Perbromid,  $[C_6H_5Br_2N(CH_3)_2HBr]_2Br$ , (F. 133°) erhalten. Bei Einw. von Anilin, von gepulvertem, entwässertem Natriumacetat, sowie von wss. KJ-Lsg. auf das Benzdibromid des Dimethylbromphenylamindibromids entsteht Dibromdimethylanilin. Wirkt dagegen festes KJ auf eine konz. Lsg. dieses Benzdibromids in Chlf. ein, so wird eine *Verb.*  $C_6H_5Br_2N(CH_3)_2HBrJ$  gebildet. Rötlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 137°. Gehört zu derselben Klasse von Verbb., wie die Perbromide.

Vers., durch Addition von  $Br_2$  an p-Bromdimethylanilin ein Additionsprodd. mit 3 Atomen Br zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Neben unverändertem p-Bromdimethylanilin wird eine rote Substanz gebildet, die wahrscheinlich das FRIESSche Perbromid,  $[C_6H_5Br_2N(CH_3)_2HBr]_2Br$ , darstellt. Dagegen kann leicht ein Additionsprodd. mit 5 Atomen Br gewonnen werden, und zwar das FRIESSche Perbromid,  $C_6H_5Br_2N(CH_3)_2HBr_3$ , (F. 102°). — Aus Dibromdimethylanilin und  $Br_2$  konnte ein Additionsprodd. mit 4 Atomen Br gleichfalls nicht erhalten werden, wohl aber ein solches mit 6 Atomen Br. Werden 6,4 g  $Br_2$  in 30 g Chlf. langsam einer Lsg. von 5,6 g Dibromdimethylanilin in 50 g Chlf. zugesetzt u. über Nacht stehen gelassen, so entsteht *Dibromdimethylanilintetra-bromid*,  $C_6H_5Br_2N(CH_3)_2HBr_4$ . Gelblichrote flache Prismen, F. 98°. Wird durch sd. A. und sd. Chlf. umgewandelt



in *Tribrommethylanilinhydrobromid*,  $C_6H_3Br_3NHCH_3HBr$ , (weiße Würfel, F.  $202^\circ$ , unter Schwärzung, l. in Aceton, und h. Chlf., wird durch W. in HBr u. Tribrommethylanilin [F.  $37^\circ$ ] zerlegt). Bei Einw. von Aceton entsteht Dibromdimethylanilinhydrobromid, während die Einw. von k. A. zur B. des FRIESSchen Perbromids,  $[C_6H_3Br_2N(CH_3)_2HBr]_2Br$ , (F.  $135^\circ$ ) führt.

Wird eine Lsg. von 2 g p-Bromdimethylanilin in 10 g Chlf. mit einer h. Lsg. von 2,6 g Jod in 25 g Chlf. versetzt, so entsteht *p-Bromphenyldimethylamindijodid*,  $C_6H_4BrN(CH_3)_2J_2$ , schwarze, flache Prismen, F.  $115^\circ$ , mit grüner Farbe l. in A., Aceton, Essigester; unl. in Bzl, Lg.,  $CCl_4$ . Durch wss. KJ-Lsg. wird Jod abgespalten,  $C_2H_5Br$  wirkt nicht ein. Es gelang nicht, Jod durch andere Radikale zu ersetzen.

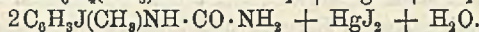
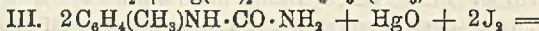
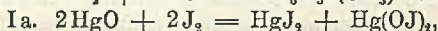
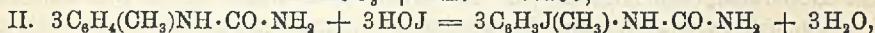
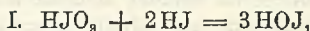
Am Schlusse weisen Vff. auf die Veröffentlichung von HANTZSCH und GRAF (S. 256) hin, denen es im Gegensatz zu den Vff. gelang, aus p-Bromdimethylanilin p-Bromdimethylanilindibromid zu erhalten, die aber aus unsubstituiertem Dimethylanilin keine beständigen Additionsprodd. gewinnen konnten. (Amer. Chem. J. **34**. 261—90. Oktober. [18/8.] Chem. Lab. of Harvard Coll.) ALEXANDER.

J. M. Lovén, *Beiträge zur Kenntnis der optisch-aktiven Phenäthylamine ( $\alpha$ -Aminoäthylbenzole)*. Vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2313; C. **96**. II. 1107) hat Vf. bei dem Vers., das  $\alpha$ -Phenäthylamin durch Überführung in das Ditartrat zu spalten, das reine Ditartrat der Linksbase und eine schwach rechtsdrehende Base erhalten. Weitere in letzter Zeit angestellte Verss. haben aus einem an  $\alpha$ -Base schon etwas angereicherten Material zur Darst. der l-weinsäuren  $\alpha$ -Base geführt. Damit war die Durchführbarkeit der Spaltung erwiesen, für praktische Zwecke war jedoch diese Methode der Darst. zu mühsam und kostspielig. Eine zufällige Beobachtung lieferte aber in Kombination mit früheren Erfahrungen ein zur Spaltung des Phenäthylamins geeignetes Verf. Vf. fand, daß die l-Äpfelsäure mit dem  $\alpha$ -Phenäthylamin ein mälsig l., gut kristallisierendes saures Salz gibt, während das saure Salz der l-Base sl. ist. Durch Kristallisation können daher die Salze leicht getrennt werden. — Vf. wendet sich im weiteren polemisch gegen eine Bemerkung von MARCKWALD und METH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 801; C. **1905**. I. 870), er (Vf.) habe eine gewisse Trennung der Tartrate des Phenäthylamins, indessen mit unsicherem und höchst unvollkommenem Erfolge, erzielt.

Experimenteller Teil. Zur Spaltung des *r-Phenäthylamins* setzt man käuflicher Äpfelsäure nach dem Übergießen mit der 4-fachen Menge W. die zur B. des sauren Salzes nötige Menge Base zu und läßt 12 Stdn. k. stehen. Das abgeschiedene saure l-äpfelsäure  $\alpha$ -Phenäthylamin wird zur Reinigung drei- bis viermal aus h. W. umkristallisiert. Menge ca. 75% der Theorie; dreieckig prismatische Kristalle; l. in 18,1 Gewichtsteilen W. von  $10^\circ$ . Spez. Drehung der daraus gewonnenen d-Base  $[\alpha]_D = +40,16$  ( $+40,27$ ). Der Wert wird oft durch einen Gehalt an l-Base herabgedrückt, der daher kommt, daß die äpfelsäuren Salze der d- u. l-Base ausgesprochene Neigung zur B. von Mischkristallen zeigen. Aus der Mutterlauge des d-Salzes gewinnt man die l-Base zweckmälsig über das Ditartrat. Das *d-weinsäure l-Phenäthylamin* bildet kurz prismatische oder tafelige, monosymmetrische, hemimorphe Kristalle; zeigt, ebenso wie das zugehörige l-weinsäure Salz, die Fähigkeit zur B. metastabiler, wahrscheinlich kristallwasserhaltiger Formen. Drehung der l-Base (bei  $6^\circ$ )  $[\alpha]_D = -39,72^\circ$ . — *l-Phenäthylcarbamid*, aus dem Ditartrat durch Neutralisation mit  $K_2CO_3$  und Zusatz von Kaliumcyanat erhalten, bildet Nadeln aus A.;  $[\alpha]_D = -43,6^\circ$  ( $c = 0,1406$  g in 1 ccm);  $-52,1^\circ$  ( $c = 0,03717$  g in 1 ccm). Liefert mit  $HNO_3$  ein Nitrat  $C_6H_5CH(CH_3)NHCONH_2 + HNO_3$ ; Tafeln, durch W. zersetzbar. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 307—14. 6/10. Lund.) HÖNIGSB.

Hans H. Pringsheim, *Über gefärbte und ungefärbte Diimine*. (Forts. von JACKSON und CALHANE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2496; Amer. Chem. J. 31. 209; C. 1902. II. 445; 1904. I. 1073.) Vf. wies nach, daß es sich bei der quantitativen B. des grünen Nd. aus 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin und Brom um keine weitgehende Zers. handelt, denn beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in die Aufschwemmung des grünen Nd. in Ä. entstand daraus wieder Dibrom-p-phenylendiaminbromhydrat. Die fraktionierte Neutralisation mit äth. NH<sub>3</sub> zur Trennung des Diimins vom Diamin in diesem Nd. führte wegen der Zersetzlichkeit des Imins nicht zum Erfolg; es konnte aber ein intensiv grünes Salz mit größerem Gehalt an Diiminbromhydrat erhalten werden. — Die Oxydation des Dibrom-p-phenylendiamins in äth. Lsg. mit PbO<sub>2</sub> führte unter Rotfärbung zu einer Lsg., aus der mit HCl ein nur wenig gefärbtes Salz ausfällt. Man erhält also hier durch Oxydation neben dem blauen und grünen Salz, einfachen, unsubstituierten Diiminen, (nach WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1494. 3761. 4605. 4744; 38. 1232. 2244; C. 1904. I. 1413; II. 1545; 1905. I. 361. 1249 u. S. 233 u. 548) ein fast farbloses, isomeres. Das könnte zur Prüfung von BAEYERS Theorie (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) der Verbb. mit gezackter und gerader Doppelbindung von Wichtigkeit sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3354—56. 21/10. [1/10.] Chem. Lab. der HARVARD-UNIV. Cambridge, Mass.) BLOCH.

Paul Artmann, *Über die Einführung von Jod in Tolylharnstoffe*. (Vgl. R. DOHT, Monatshefte f. Chemie 25. 943; C. 1904. II. 1637.) Jod wirkt sowohl im status nascendi (aus KJ + KJO<sub>3</sub> + konz. HCl), als auch bei Ggw. von HgO in der Weise ein, daß es in die zur NH<sub>2</sub>-Gruppe freie p-Stellung des Kernes tritt; ist die p-Stellung besetzt, z. B. im p-Tolylharnstoff, so gelingt die Jodierung auf diese Weise nicht. Jodreichere Substanzen oder eine Substitution in der Seitenkette konnten nicht beobachtet werden. — Bei Anwendung des J im status nascendi ist HJO das wirksame Agens, bei J und HgO das sich intermediär bildende Quecksilberhypoiodit, und die Rkk., welche also beide auf Jodierung durch unterjodige S. beruhen, verlaufen bei Gebrauch stöchiometrischer Mengen fast quantitativ.



Die Jodtolylharnstoffe lassen sich weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Acetylchlorid, dagegen wohl mit Acetylchlorid in Pyridinlsg. acetylieren; bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt Spaltung ein in die entsprechenden Jodacetyloluide, CO<sub>2</sub> und Acetamid, resp. Diacetamid.

Experimenteller Teil. Aus o-Tolylharnstoff (15 g) und J im status nascendi (32 g KJ + 21 g KJO<sub>3</sub> + 600 cem sd. W. + 120 cem konz. HCl) oder aus 5 g o-Tolylharnstoff in h. A., 5 g frisch gefälltem HgO und 8 g J in Ä. bei 70—75° entsteht 3-Jod-6-tolylharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>J, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 218 bis 219° (Einführen des Röhrchens in den 2° unterhalb des F. erhitzten App.) unter darauffolgender Zers.; II. in Eg., Pyridin und A., wl. in sd. W., unl. in Ä., Bzl. und Lg. — In gleicher Weise entsteht aus m-Tolylharnstoff (mit HgO und J schon bei gewöhnlicher Temperatur) 2-Jod-5-tolylharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>J, weiße Nadeln, F. 187°; leichter I. in h. W. als 3-Jod-6-tolylharnstoff, sonst von gleicher Löslichkeit. — 3-Jod-6-nitro-1-methylbenzol, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NJ, aus der Diazolsg. von 25 g fein verteiltem 3-Amino-6-nitro-1-methylbenzol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaNO<sub>2</sub> beim Eintragen in



eine auf 40° erwärmte Lsg. von 28 g KJ in 100 ccm W. und sechsständigem Stehen; schwach orangegefärbte Nadeln (aus Lg.), F. 84°; wl. in h. W., ll. in A., Ä. und Bzl., mit Wasserdämpfen flüchtig; gibt mit SnCl<sub>4</sub> und HCl, besser mit einer mit NH<sub>3</sub> übersättigten Lsg. von FeSO<sub>4</sub> in W. beim Stehen bei 60—70° *3-Jod-6-amino-1-methylbenzol*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NJ, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 91—92°; l. in h. W., ll. in A., Ä., Eg., Bzl. und Lg., schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; mit Eg. und einer kalt gesättigten Kaliumcyanatlsg. unter Wasserkühlung entsteht *3-Jod-6-tolylharnstoff*. — Die Salze der Jodaminoverb. werden durch W. leicht hydrolytisch gespalten und zers. sich allmählich an der Luft. HCl-Salz, aus der Base in Ä. und trockener HCl, weiße Nadeln (aus HCl-haltigem W.), l. in A. und in h. W. unter teilweiser Zers.; HNO<sub>3</sub>-Salz, feine, viereckige Schüppchen. — *2-Jod-5-amino-1-methylbenzol (2-Jod-5-toluidin)*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NJ, aus 2-Jod-5-nitro-1-methylbenzol und einer mit NH<sub>3</sub> übersättigten Lsg. von FeSO<sub>4</sub>, farblose Blättchen, F. 98—99°; zers. sich an der Luft allmählich unter Bräunung zu einer schmierigen M., wl. in h. W., l. in A. und Ä., ll. in Eg., Bzl. und Lg. — HCl-Salz, Nadeln, l. in A. und h. W.; HNO<sub>3</sub>-Salz, Nadelchen, l. in verd. A. — Die Base gibt in Eg. mit einer kalt gesättigten Lsg. von Kaliumcyanat unter Wasserkühlung *2-Jod-5-tolylharnstoff*.

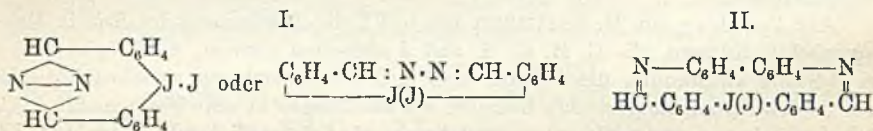
*3-Jod-6-acettoluid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONJ, aus 5 g 3-Jod-6-amino-1-methylbenzol in Ä. und 20 g Essigsäureanhydrid; die Lsg. erwärmt sich dabei (Unterschied von der 2-Jod-5-aminoverb.); aus 3-Jod-6-tolylharnstoff bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid, weiße Nadelchen (aus A.), F. 161—162°; ll. in A. und Ä., l. in h. W., unl. in Lg. — *2-Jod-5-acettoluid*, aus 2-Jod-5-amino-1-methylbenzol und Essigsäureanhydrid oder aus 2-Jod-5-tolylharnstoff bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid; weiße Nadeln (aus A.), F. 132°, Löslichkeit wie bei 3-Jod-6-acettoluid. — *Acetylverb. des 3-Jod-6-tolylharnstoffs*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J (Darst. s. theoretischen Teil), kleine, weiße Prismen (aus A.), F. 234—235°; unl. in W., Bzl., Lg. und Ä., wl. in A., ll. in Pyridin und Eg. — *Acetylverb. des 2-Jod-5-tolylharnstoffs*, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 170—171°; leichter l. in A. und Ä. als die Acetylverb. des 3-Jod-6-tolylharnstoffs.

Auf Vorschlag von G. Vortmann führte Vf. die *Bestimmung des Jods* in diesen *organischen Körpern*, die C, H, O, N und J enthalten können, derart aus, daß er im O-Strom verbrannte, die Dämpfe über Braunstein trieb, um welchen das Glasrohr in schwacher Rotglut sich befindet, die Joddämpfe in eine Vorlage mit 5%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. leitete, resp. spülte, den entstehenden Jodstickstoff durch 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. zersetzte, mit HNO<sub>3</sub> ansäuerte und mit AgNO<sub>3</sub> fällte; diese Methode ist rasch ausführbar, umgeht das Abfiltrieren von unverbranntem Kohlenstoff und des großen Volumens der Cu-Lsg.; der Braunstein ist nach 30 Bestst. noch brauchbar und braucht nicht regeneriert zu werden. (Monatshefte f. Chemie 26. 1091—1108. 23/9. [8/6.\*] Wien. Lab. f. analyt. Chemie an d. techn. Hochschule.) BLOCH.

C. Willgerodt und Hans Bogel, *Über Di-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd und seine Derivate*. I. Di-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd und einige Salze desselben. *Di-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd*, OHC·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·J(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHO, entsteht aus p-Jodoso- und p-Jodobenzaldehyd in W. bei allmählicher Zugabe von Ag<sub>2</sub>O unter Kühlung und Rühren, wobei keine Oxydation der Aldehydgruppen eintritt. Die Base ist ein fester Körper. — Die Salze erhält man aus der wss. Lsg. der Base mit der betreffenden S., bezw. einem Alkalisalz derselben. — *Di-p-benzaldehydjodiniumchlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>ClJ, weiße Nadelchen (aus h. W.), F. gegen 180° zl. in A. — *Bromid*, haarfeine, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 151°, l. in A. — *Jodid*, goldgelbe, nach Benzaldehyd riechende Nadeln und Prismen (aus W.), schm. bei 138° unter Übergang in p-Jodobenzaldehyd zu einer hellgelben Fl. Es ist wl. in A. und W., im Dunkeln beständig, zers. sich aber am Licht und bei höherer

Temperatur unter Braunfärbung. — Beim Erwärmen des Jodids mit J in A. entsteht *Di-p-benzaldehydjodiniumperjodid*,  $C_{14}H_{10}O_2J_4 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot J_4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ ; schwarze Nadeln, schrumpft über  $95^\circ$  zusammen u. schm. gegen  $102^\circ$  zu einer dunklen Fl. — *Di-p-benzaldehydjodiniumpyrochromat*, aus der Base u.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. unter Kühlung, rotgelbes, mikrokristallinisches, sich sehr rasch zersetzendes Pulver. — Das *Chloroplatinat*,  $C_{28}H_{20}O_4Cl_2Pt = (OHC \cdot C_6H_4 \cdot JCl \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2 \cdot PtCl_4$ , erhält man aus einer stark mit verd. HCl angesäuerten Lsg. der Base und  $PtCl_4$ ; goldgelbe Prismen (aus W.), schrumpft bei  $168^\circ$  zusammen und zersetzt sich bei  $170^\circ$  unter Aufschäumen zu einer schwarzen Fl. — Aus der wss. Lsg. der Base entsteht mit salzsaurer  $HgCl_2$ -Lsg. das *Quecksilberchloriddoppelsalz*; weisse Nadelehen (aus h. W.), zers. sich bei  $160-168^\circ$ .

II. Kondensationsprodd. des Di-p-benzaldehydjodiniumjodids. Kondensationsprodd. lassen sich außer aus dem Jodid auch aus der freien Base u. anderen Salzen derselben darstellen. Eine Oxydation des Jodids zu einer Dicarbonsäure findet weder mit  $KMnO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , noch mit ammoniakal. Ag-Lsg. statt. — *Diphenylhydrazon des Di-p-benzaldehydjodiniumjodids*,  $C_{26}H_{18}N_4J_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot J(J) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; rotgelbes, amorphes Pulver, schm. bei  $115$  bis  $125^\circ$  unter Zers. zu einer roten Fl. Bei längerem Lagern an der Luft wird es rotbraun u. zers. sich allmählich. — *Disemicarbazon*,  $C_{18}H_{16}O_2N_6J_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot J(J) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus Di-p-benzaldehydjodiniumjodid, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in h. W.; schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F.  $218^\circ$ . — Aus einer h., wss. Jodidlsg. erhält man mit der entsprechenden Menge Hydrazinsulfatlsg. das *Azin des Di-p-benzaldehydjodiniumjodids (Jodiniumjodiddibenzylidenazin)*,  $C_{14}H_{10}N_2J_2 = I.$ , gelber Nd., beginnt sich bei  $200^\circ$  zu zers.; fast unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Mit einem Überschuss von Hydrazinsulfat gibt das Jodid wahrscheinlich ein Gemenge des Azins mit *Jodiniumjodiddibenzylidendihydrazon*,  $H_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot J(J) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH_2$ . — *Benzidin-derivat des Di-p-benzaldehydjodiniumjodids*,  $C_{26}H_{18}N_2J_2 = II.$ , entsteht aus gleichen



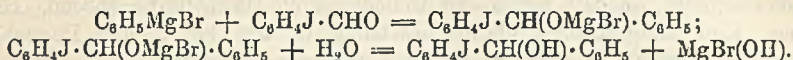
Molekülen des Jodids und Benzidin in h. W., gelbliche Blättchen, zers. sich über  $300^\circ$  langsam; wird bei längerem Liegen an der Luft dunkelrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3446—51. 21/10. [14/9.] Freiburg. i. Br.)

BLOCH.

C. Willgerodt u. Hans Bogel, *Über p-Jodbenzaldehyd, p-Jodbenzophenon und Abkömmlinge des letzteren mit mehrwertigem Jod*. Die Vff. stellten *p-Jodbenzaldehyd* nach einer Privatmitteilung von SANDMEYER in folgender Weise dar: Man löst 20 g *p*-Anhydroaminobenzaldehyd rasch in  $10-15\%$ ig., sd.  $H_2SO_4$ , gießt auf ein Gemisch von Eis u. etwas konz.  $H_2SO_4$ , fügt zu dem entstandenen, dunkelroten Kristallbrei langsam eine k., wss. Lsg. von 14 g  $NaNO_2$ , versetzt nach 12-stdg. Stehen die klare Lsg. der Diazoverb. mit einer k., wss. Lsg. von KJ, kocht am Rückflußkühler, entfernt das J mit  $SO_2$  und destilliert mit Wasserdampf. Der *p*-Jodbenzaldehyd bildet weisse Nadeln (aus W.-A.), F.  $78^\circ$ . — *p*-Jodbenzylidenanilin,  $C_{13}H_{10}NJ = C_6H_4J \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ , entsteht aus *p*-Jodbenzaldehyd u. Anilin auf dem Wasserbad; grofse, lichtgelbe Blätter (aus A.), F.  $89-90^\circ$ . Beim Einleiten von Cl in eine k. Lsg. des Anilids in Chlf. färbt sich diese blaugrün und scheidet ein gelbes *Jodidchlorid* ab, das nach dem Trocknen dunkelgrüne Nadeln darstellt und aus KJ nur Spuren J freimacht. — *p*-Jodbenzophenon entsteht nach der FRIEDEL-CRAFTSchen



Rk. aus Jodbenzol und Benzoylchlorid, Bzl. u. Aluminiumchlorid nur in schlechter Ausbeute. Die Vf. erhielten *p*-Jodbenzhydrol,  $C_6H_4J \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , durch Eintragen von *p*-Jodbenzaldehyd in eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid und Zers. des Reaktionsprod. mit verd.  $H_2SO_4$ :



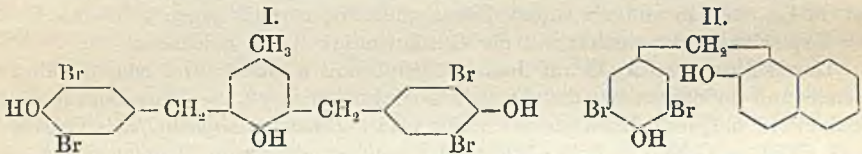
Das Hydrol bildet weiße Nadeln, F. 70°. Mit  $K_2Cr_2O_7$  u. Eg. entsteht *p*-Jodbenzophenon; weiße Nadeln (aus A.), F. 100—101°. — Durch Einleiten von Cl in eine k., bis zur Trübung mit Lg. versetzte Lsg. von *p*-Jodbenzophenon in Chlf. erhält man *p*-Benzophenonjodidchlorid,  $C_{13}H_9OCl_2J = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ ; Nadeln, Blättchen oder schwach grünlichgelbe, monokline Täfelchen, ll. in Chlf., Bzl. und Aceton, schwerer l. in Ä.; verliert beim Liegen an der Luft Cl; auch beim Erwärmen beginnt es bei 90° Cl abzugeben unter B. von *p*-Jodbenzophenon. — Mit k., verd. NaOH entsteht *p*-Jodosobenzophenon,  $C_{13}H_9O_2J = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JO$ ; amorphes, gelbes bis orangefarbiges Pulver von charakteristischem Jodosogeruch; sintert bei 150° und ist bei 180° geschm.; verpufft beim Erhitzen schwach. In den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln ist es unl. — Mit w. Eg. entsteht *p*-Jodosobenzophenonacetat,  $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ ; lange Nadeln (aus Eg.), schm. unter geringem Aufschäumen bei 168°. — Aus Jodosobenzophenon entsteht mit h. W., besser mit k. Natriumhypochloritlsg. und etwas Eg. *p*-Jodobenzophenon,  $C_{13}H_9O_3J = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$ ; farb- und geruchloses, sandiges Pulver, swl. in Eg., unl. in anderen organ. Lösungsmitteln; verpufft gegen 200° ohne Knall. Der Explosionspunkt variiert mit der Geschwindigkeit des Erhitzens.

Durch Einw. von  $Ag_2O$  auf Jodosobenzophenon u. Jodobenzol oder Jodobenzophenon und Jodosobenzol entsteht kein Jodiniumhydroxyd. — Aus Benzophenonjodidchlorid u. Quecksilberdiphenyl erhält man *p*-Benzophenonphenyljodiniumchlorid,  $C_{19}H_{14}OClJ = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J(Cl) \cdot C_6H_5$ ; weiße, glänzende Nadelchen (aus A.), F. ca. 200°. Mit KBr, KJ,  $PtCl_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  entstehen die entsprechenden Salze, bezw. Doppelsalze. — Bromid,  $C_{19}H_{14}OBrJ$ , weiße Nadelchen (aus W.), F. 157°. — Jodid,  $C_{19}H_{14}OJ_2$ , aus dem Chlorid mit etwas NaOH und KJ; gelbe Nadelchen (aus A.), F. 138°; wl. in W. und A., unl. in anderen organ. Lösungsmitteln; zers. sich beim Trocknen über konz.  $H_2SO_4$  unter Bräunung; ist anscheinend im Dunkeln beständig, wird aber am Licht bräunlich. — Mit  $Ag_2O$  u. W. entsteht *p*-Benzophenonphenyljodiniumhydroxyd,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J(OH) \cdot C_6H_5$ ; l. in W. mit gelblicher Farbe und alkal. Rk.; beim Eindunsten erfolgt Zers. — Chloroplatinat,  $C_{35}H_{28}O_7C_2J_3Pt = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J(Cl) \cdot C_6H_5] \cdot PtCl_4$ , kleine, gelbe Säulen (aus W.); schrumpft beim Erhitzen zusammen und zers. sich gegen 180° unter Aufschäumen; zers. sich beim Trocknen über  $H_2SO_4$ . — Quecksilberchloriddoppelsalz,  $C_{19}H_{14}OCl_3JHg$ , weiße Nadelchen (aus h. Wasser), zersetzt sich bei 147—150°. — Pyrochromat,  $C_{35}H_{28}O_9J_2Cl_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot C_6H_5)_2Cr_2O_7$ , aus k. Jodiniumchloridlsg. und  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg.; derbe, orangegelbe Nadeln (aus W.); färbt sich beim Erhitzen dunkel und zers. sich über 120°; verpufft beim Erhitzen nur schwach. — Jodoso- und Jodobenzophenon geben mit  $Ag_2O$  und W. kein *p*-Dibenzophenonjodiniumhydroxyd, da für diese Rk. die Löslichkeit der Ausgangsmaterialien in W. Bedingung ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3451—58. 21/10. [14/9.] Freiburg i. B.) BLOCH.

K. Auwers u. E. Rietz, *Über Kondensation von Pseudophenolen mit Phenolen*. Das zur Klasse der Pseudophenole gehörige *Dibrom-p-oxybenzylbromid* vereinigt sich mit Phenolen ohne Ggw. eines Kondensationsmittels unter Austritt von HBr zu Derivaten des Diphenylmethans. Die Rk. erfordert aber starke Konzentration und höhere Temperatur als die analoge Rk. zwischen Pseudophenolen u. tertiären,

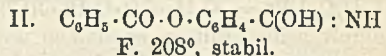
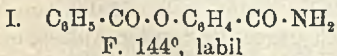
aromatischen Aminen. Am besten erhitzt man die Komponenten ohne Lösungsmittel auf 100–150°. Bei Phenolen mit freier o- und p-Stellung erfolgt die Kondensation in beiderlei Sinne, so daß ein Gemisch von o- und p-Derivat erhalten wird, dessen Zerlegung mitunter schwierig ist. Ferner können 2 Mol. Pseudophenol mit 1 Mol. Phenol reagieren, so daß neben den Monoderivaten Disubstitutionsprodd. erhalten werden. Eine einigermaßen glatte Umsetzung ist nur bei solchen Phenolen zu erwarten, die nur ein H-Atom in o- oder p-Stellung enthalten.

Aus *p*-Kresol u. Dibrom-*p*-oxybenzylbromid erhielten die Vf. *Dibromoxybenzyl-p-kresol*,  $C_{14}H_{12}O_3Br_2$  (Kristallwarzen aus Lg., F. 105–106,5°, ll. in Ä., A., Eg., Bzl., wl. in Lg.), u. *Bisdibromoxybenzyl-p-kresol*,  $C_{21}H_{16}O_3Br_4$  (Formel I.), Blättchen aus Bzl., F. 201–203°, ll. in A., Ä., Eg., swl. in Lg. Das *Tribenzoylderivat* letzterer Verb.,  $C_{42}H_{28}O_6Br_4$ , kristallisiert aus Eg. in Nadeln, F. 201–202°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — Durch Einw. von Na + A. auf Bisdibromoxybenzyl-*p*-kresol entsteht *Bis-p-oxybenzyl-p-kresol*,  $C_{21}H_{20}O_3$ , lichtbräunliche Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 212–214°, ll. in h. A., Chlf., Eg. Ä., wl. in Bzl., Lg.; das zugehörige *Triacetat*,  $C_{27}H_{26}O_6$ , schm. bei 117–118°, ll. — Aus *p*-Xylenol und Dibrom-*p*-oxybenzylbromid wurden erhalten *Dibromoxybenzyl-p-xylenol*,  $C_{16}H_{14}O_2Br_2$  (Nadeln aus Lg., F. 153 bis 155°, ll. in k. Ä., Eg., A., h. Bzl., wl. in Lg.), u. *Bisdibromoxybenzyl-p-xylenol*,  $C_{22}H_{18}O_3Br_4$  (Kristalle aus Bzl., F. 205°, ll. in h. A., Ä., Eg., mäßig l. in Bzl., wl. in Lg.). — *Dibromoxybenzylpseudocumencol*,  $C_{16}H_{16}O_2Br_2$ , kristallisiert aus Bzl. + Lg. in Blättchen, F. 146°, ll. in k. A., Ä., Chlf., h. Methylalkohol, Eg., Bzl., wl. in Lg. — *Dibromoxybenzyl-β-naphtol*,  $C_{17}H_{12}O_2Br_2$  (Formel II.), Kristalle aus Toluol,



F. 168–169°, ll. in k. Ä., A., Eg., h. Bzl., Toluol, Chlf., swl. in Lg. Das zugehörige *Diacetat*,  $C_{21}H_{18}O_4Br_2$ , schm. bei 159–160°, sl. in Chlf., Bzl., schwerer in A., Ä., Eg., Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3302–7. 21/10. [5/10.] Greifswald. Chem. Inst.) PRAGER.

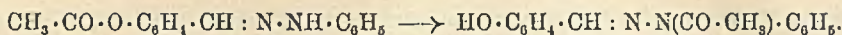
**K. Auwers**, *Über die Benzoylderivate des Salicylamids*. TITHERLEY u. HICKS (s. S. 1335) haben zwei *isomere Monobenzoate des Salicylamids* dargestellt, denen sie die Konstitutionsformeln I. u. II. zuerteilen. Nach dem Vf. kann es nicht zweifel-



haft sein, daß in der labilen, bei 144° schm. Verb. das O-Benzoylderivat,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ , in der stabilen, bei 208° schm. Verb. aber das *N-Benzoylderivat*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , vorliegt. Daß die Verb. beim Erhitzen mit  $NH_3$  nicht zerlegt wird, während Dibenzamid hierbei gespalten wird, kann nicht als Argument gegen die Konstitution  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  gelten, weil das Hydroxyl das Verhalten der Verb. wesentlich beeinflussen muß. Gegen die von TITHERLEY und HICKS angenommene Konstitution II. spricht das Verhalten der Verb. gegen Alkali, gegen k., konz.  $H_2SO_4$ , ferner daß sie nicht unter den gleichen Bedingungen wie das Isomere in Nitril übergeht, sowie daß sie schwerer acetylierbar ist.

Die Umlagerung der o-Benzoylverb. in die N-Benzoylverb. erinnert sehr an den vom Vf. u. seinen Schülern beschriebenen Übergang des O-Acetats des o-Oxybenzalphenylhydrazins in das entsprechende N-Acetylderivat:



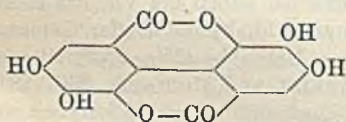


Auffallend ist nur, daß das Benzoat vom F. 144° nach TITHERLEY und HICKS nicht auch durch Eg. umgelagert werden soll; Vf. vermutet, daß bei Anwendung höherer Temperatur die Umlagerung auch hier durch Eg. bewirkt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3256—59. 21/10. [2/10.] Greifswald. Chem. Inst.) PRAGER.

Arthur Georg Perkin und Maximilian Nierenstein, *Einige Oxydationsprodukte der Oxybenzoesäuren und die Konstitution der Ellagsäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 323.) Darst. der *Ellagsäure*: Eine Lsg. von 10 g Gallussäure in 100 ccm sd. Eg. wird mit 5 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nach u. nach weitere 10 g feingepulverten Kaliumpersulfats versetzt. Der F. der *Tetraacetyl ellagsäure* ist 343 bis 346°, nicht, wie angegeben wurde, 315—316°. Die *Diacetylverb.* C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> (F. 267—268°), die mit den Oxydationsprodd. der p-Oxybenzoesäure gewonnen wurde, liefert bei der Verseifung eine *Säure* C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Farblose Nadelchen, die bis 360° nicht schmelzen, sie bildet ein beständiges Pyridinsalz. Der F. der *Pentaacetylverb.* C<sub>13</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub>, wird jetzt zu 224—226° angegeben.

Bei der Oxydation von Gallussäure mit Kaliumpersulfat in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine der Ellagsäure sehr ähnliche Verb. Bei der Oxydation in ca. 90% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht eine zweite färbende Verb. Über diese Verbb. soll später berichtet werden. (J. Chem. Soc. London 87. 1412—30. September. Leeds. Univ. CLOTHWORKERS & LEATHER Industries' Lab.) POSNER.

Guido Goldschmiedt, *Zur Kenntnis der Ellagsäure*. (Vgl. v. BARTH, GOLDSCHMIEDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11. 846; 12. 1237; GOLDSCHMIEDT u. JAHODA, Monatshefte f. Chemie 13. 49; C. 92. I. 777.) Zur Formel GRAEBES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 212; C. 1903. I. 456) für die Ellagsäure (s. nebenstehend) konnte

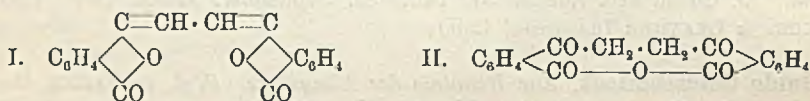


sich Vf. früher nicht entschließen, weil sie die B. beträchtlicher Mengen Fluorens neben wenig Diphenyl bei der Zinkstaubdest. nicht erklärte. Nachdem diese Erwägungen durch PERKIN u. NIERENSTEIN (S. 407) ihre Stichhaltigkeit verloren haben, muß GRAEBES Formel als die richtige anerkannt werden; mit ihr stehen auch die nachfolgenden, teils älteren Beobachtungen in Übereinstimmung.

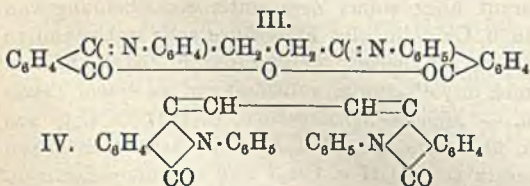
Ellagsäure verbindet sich mit *Phenylhydrazin* (beim Kochen der Suspension in A. mit überschüssiger Base oder bei vorsichtigem Erhitzen der S. mit Phenylhydrazin bis zur Lsg.) ohne Wasseraustritt zur Verb. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>·N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, tiefgelben, mkr. Nadelchen, die sich beim Kochen mit A. teilweise zers., in wss. Suspension von Essigsäure gelöst werden, worauf aber sofort Zers. unter Ausscheidung von Ellagsäure erfolgt. Auch mit Anilin u. Chinolin gibt Ellagsäure sehr unbeständige Additionsprodd. (Phenolsalze?). — Ihre Alkylierung gelingt durch Jodalkyle und Alkali in alkoh. Lsg. nur langsam und unvollständig, vollständiger, zu einem Tetramethylderivat, mittels Diazomethan. — *Monomethylellagsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>); aus der S., 4—5 Mol. KOH von 10% u. überschüssigem CH<sub>3</sub>J bei 7—8stünd. Erhitzen auf 150°, mehrmaligem erneuten Zusatz von KOH u. CH<sub>3</sub>J und erneutem Erhitzen. Schwach gelbliches, kristallinisches Pulver, zers. sich, ohne zu schmelzen, nahezu unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unl. in k. Alkali; aus h., starken Alkalilsgg. scheidet sich zuweilen ein hellgelbes K-Salz aus. — *Diacetat*, C<sub>14</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, mittels Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 4stünd. Kochen; weißes, kristallinisches Pulver, schm. beim Erhitzen. — *Dimethylellagsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; aus Ellagsäure bei wiederholtem Zusatz von CH<sub>3</sub>J u. KOH unter

40stünd. Erhitzen auf 150—160°; weiße, mkr. Kristalle, unl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in Essigsäureanhydrid, unl. in Laugen, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; wird aus dieser Lsg. durch W. wieder abgeschieden; indifferent gegen FeCl<sub>3</sub>. — *Tetramethyellagsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; aus Ellagsäure bei wiederholter Einw. von äth. Diazomethan; mkr. Nadeln; ist bei 310° noch unverändert, fast oder ganz unl. in aromatischen KW-stoffen, Ä., A., Chlf. u. CS<sub>2</sub>, wl. in Essigsäureanhydrid; l. in k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbgrüner Farbe, scheidet sich aus dieser Lsg. bei Verdünnung wieder aus; l. in Phenylhydrazin ohne Veränderung; l. mit gelber Farbe in h. Lauge; nach stundenlangem Einleiten von CO<sub>2</sub> oder nach Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich die Substanz erst beim Erwärmen wieder aus; ähnlich verhält sich manchmal auch Ellagsäure, wohl wegen ihrer Laktonnatur. (Monatshefte f. Chemie 26. 1139—48. 23/9. [13/7.\*] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Arnold Reissert u. W. Engel, *Zur Kenntnis der Dibenzoyläthan-o,o-dicarbon-säure und ihrer Anhydride*. Als Zwischenprodd. zwischen der Dibenzoyläthan-o,o-dicarbon-säure, COOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH, u. dem Äthindiphtalid (I., GABRIEL, MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 2207), sind ein α- u. β-Anhydrid (GABRIEL, MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 2207; ROSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2622; 18. 3116) beschrieben, deren empirische Formeln sich von der Carbonsäure durch den Austritt eines Moleküls W. ableiten. Nach GABRIEL und



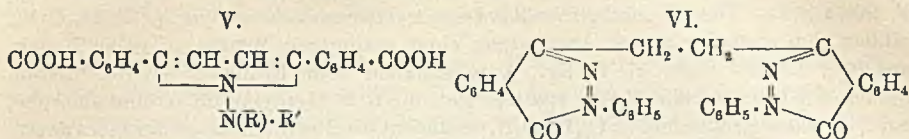
MICHAEL entsteht das α-Anhydrid durch Schm. der S., nach ROSER neben dem Diphtalid bei 9-stdg. Erhitzen der S. mit konz. HCl, während eine 1-stdg. Einw. zum β-Anhydrid führt. Bei ihren Anhydrierungsverss. haben die Vff. das α-Anhydrid überhaupt nicht erhalten, sondern stets nur Äthindiphtalid oder Gemenge desselben mit β-Anhydrid. Da ferner die FF. dieser Gemische (220—230°) mit den Angaben des F. des α-Anhydrids (228—230°, GABRIEL und MICHAEL; 230—231°, ROSER) übereinstimmen, bildet die Dibenzoyläthandicarbon-säure wahrscheinlich nur ein Anhydrid, das ROSERSCHE β-Anhydrid; das α-Anhydrid ist ein Gemenge des β-Anhydrids mit Äthindiphtalid. Die Vff. geben dem β-Anhydrid die Formel II. Nachdem sie für dieses ein einfaches Darstellungsverf. gefunden haben, haben sie es weiter charakterisiert. Mit 2 Mol. Anilin entstehen je nach der Höhe der Versuchstemperatur verschiedene Verb., bei niedriger Temperatur unter Austritt von 2 Mol. W. die Verb. C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III.), bei höherer die um 1 Mol. W. ärmere, gelbe Verb. C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IV.). Diese ist verschieden von der aus Anilin u. Äthindiphtalid gewonnenen Verb. (ROSER, l. c.) o- u. p-Toluidin geben nur die dem gelben Prod. entsprechenden Verb. Wie Anilin verhält sich auch Phenylhydrazin. — Asymmetrische sek. Hydrazine reagieren mit der Dibenzoyläthandicarbon-säure entsprechend



den primären Aminen (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 841; BAUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 1486) unter B. von N-Aminopyrrol-derivaten (V.). Aus Phenylhydrazin und der Dibenzoylsäure entsteht unter Eintritt von 2 Mol. Hydrazin ein Phtalazonderivat (VI.) (ROSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 804; vgl. dazu GABRIEL, NEUMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 522; C. 93. I. 832).



Die Darst. des *Äthindiphtalids* (I.) u. der *Dibenzoyläthandicarbonensäure* geschah nach bekanntem Verf. (GABRIEL, LEUPOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1160; C. 98. II. 95, ROSER, l. c.). — Bei 24-stdg. Erhitzen der S. mit der doppelten Menge Br



auf 100° entstand das *Dibromäthindiphtalid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{HO}_2 \cdot \text{C}_6\text{HO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ ; es schm. nicht bis 350°, wurde beim Kochen mit starker KOH, Anilin u. alkoh.  $\text{NH}_3$  nicht verändert. — Die aus dem Anhydrid durch KOH erhaltene *Dibromdibenzoyläthandicarbonensäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{COOH}$ , schm. oberhalb 350°. — Aus einer Lsg. von Dibenzoyläthandicarbonensäure in  $\text{HNO}_3$  (1,51) schied sich ein  $\text{HNO}_3$ -haltiges Prod. in monoklinen Tafeln aus, die sich bei ca. 90° unter Abgabe von Stickoxyden zers. u. nach dem Festwerden bei 196—200° schm. Beim Verreiben mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gab der Körper *Dibenzoyläthandicarbonensäureanhydrid* ( $\beta$ -Anhydrid, II),  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , vom F. 202°. Es zeigte die von ROSER (l. c.) angegebenen Eigenschaften. — Die Darstellungsvers. des  $\alpha$ -Anhydrids aus der Dicarbonsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Eg., Essigsäureanhydrid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit konz. HCl und mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lieferten Äthindiphtalid und Gemische desselben mit  $\beta$ -Anhydrid. Ebenso wenig liefs sich das  $\alpha$ -Anhydrid aus dem  $\beta$ -Anhydrid erhalten, welches durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eg., konz. HCl oder Eg. + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie beim Schm. nicht verändert wurde. Beim Erhitzen zum Sieden, bei längerer Einw. von HCl u. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstand das Diphtalid. — Bei 5-stdg. Erhitzen des Anhydrids mit Anilin u. A. auf dem Wasserbade bildete sich das *Dibenzoyläthandicarbonensäureanhydridianil*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$  (III). Körniger Nd., zers. sich bei 190—191°, ll. in Eg., schwerer in A., swl. in Bzl., kaum l. in Bzn. und Lg.; wird von sd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unverändert gelöst. — Das durch Verseifung des Dianils mit Na-Äthylat erhaltene *Dibenzoyläthandicarbonsäuredianil*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , anhydrierte sich leicht beim Umkristallisieren, teilweise schon beim Stehen im Vakuum. — Bei 3-stdg. Erhitzen des Anhydrids mit Anilin auf 150—160° wurde das *Äthindiphtaliddianil* (vgl. ROSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 3123),  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (IV.), gewonnen; gelbe Kristalle aus Eg., F. 310—311°, fast unl. in A., sehr beständig gegen Alkalien und SS. — *Äthindiphtaliddi-o-tolil*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ , gelbe, dicke Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 286—287°; unl. in A., Bzl., Bzn., Lg. — *Äthindiphtaliddi-p-tolil*, F. 294—295°. In Eg. weniger l. als die o-Verb. — *Dibenzoyläthandicarbonsäureanhydridbisphenylhydrazon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$  (Konstitution entsprechend III.), aus dem Anhydrid und Phenylhydrazin bei 100° dargestellt; Kristalle, F. 242°, nur in Eg. l.; schied sich aus der Lsg. in alkoh. KOH unverändert aus.

Das nach ROSER (l. c.) erhaltene *Bisphenylphtalazonyläthan* (VI.), F. 236—237°) wurde durch Zinkstaub und Eg., durch Sn u. HCl, sowie durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert, durch  $\text{CrO}_3$  und Eg. nur langsam angegriffen. — Beim Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) auf dem Wasserbade gab es eine farblose, unl. *Nitrosodinitroverb.*  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_7$  vom F. 316—318°. Aus dieser wurde durch  $\text{SnCl}_2$  eine Base vom F. 251—253° erhalten. — Beim Kochen der alkoh. Lsg. der Dicarbonensäure mit p-Nitrophenylhydrazin schied sich das *Bis-p-nitrophenylphtalazonyläthan*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_6$ , kristallinisch ab; F. oberhalb 350°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Bei 1-stdg. Kochen einer Lsg. von 2 g Dibenzoyläthandicarbonensäure in 25 ccm A. mit 2 g Methylphenylhydrazin wurde die *N-Methylphenylaminopyrroldibenzoensäure*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , erhalten; schwach braune Nadeln aus 75%ig. A., F. 205—206°; ll. in

A., Eg., Aceton, Chlf., Essigäther und Ä. —  $C_{25}H_{18}O_4N_2Na_2$ , aus dem Anhydrid (s. u.) und NaOH, dünne Blättchen. —  $C_{25}H_{15}O_4N_2Ag_2$ . — *Diäthylester*,  $C_{20}H_{28}O_4N_2$ , aus dem Ag-Salz und  $C_2H_5J$  erhalten, konzentrisch gruppierte Nadelchen aus Lg., F. 90–91°. — Das *N-Methylphenylaminopyrroldibenzoessäureanhydrid*,  $C_{25}H_{18}O_3N_2$ , bildete sich statt der S. bei Anwendung einer geringeren Menge A.; gelbe Nadeln aus Eg., F. 205–206°; zl. in Eg., l. in Alkalien beim Erhitzen. — Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen der Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  spaltete sich die S. in Methylanilin u. eine amorphe, bei 195° unter Zers. schm. S.  $C_{18}H_{17}O_4N$ , vielleicht die Pyrroldibenzoessäure (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 841). — Bei 1-stdg. Kochen einer alkoh. Lsg. der Dibenzoyläthandicarbonensäure mit Benzylphenylhydrazin wurde die *N-Benzylphenylaminopyrroldibenzoessäure*,  $C_{18}H_{17}O_4N \cdot N(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ , erhalten; Kristalle aus verd. A., F. 218–219°, ll. in h. A., Eg., Essigester und Chlf. —  $C_{31}H_{22}O_4N_2Ag_2$ . — *Diäthylester*,  $C_{35}H_{32}O_4N_2$ . Nadelchen aus Lg., F. 101–102°. — Bei der Spaltung der S. mit konz.  $H_2SO_4$  trat der Geruch nach Benzaldehyd auf, u. bildete sich die S.  $C_{18}H_{17}O_4N$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3281–94. 21/10. [1/10.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

R. Stoermer und M. Simon, *Über geometrisch isomere Derivate des Diphenyläthylens und deren Konfiguration*. Die Vff. haben schon kurz berichtet (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4163; C. 1904. II. 1642), daß eine ganze Reihe von stereoisomeren Halogenderivaten des monosubstituierten Diphenyläthylens darstellbar sind. Die Darst. war stets die gleiche: Das monosubstituierte, nach GRIGNARD dargestellte Diphenyläthylen wurde mit einem Mol. Br oder Cl behandelt und das (meist unbeständige) Additionsprod. der Dest. im Vakuum unterworfen, wobei es unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ein Gemisch der Stereoisomeren liefert, das durch Kristallisation aus A. getrennt wird. Die höher schmelzenden  $\alpha$ -Formen sind in A. schwerer l. als die niedriger schm.  $\beta$ -Formen. Die  $\alpha$ -Formen lassen sich nur durch Sonnenbestrahlung (oder Beleuchtung mit der Uviolampe) in Lösungsmitteln in die  $\beta$ -Formen umlagern. Die umgekehrte Umlagerung ist bisher nicht gelungen. Weiteres Halogen läßt sich an die Doppelbindungen nicht anlagern. Zur Aufklärung, welcher der beiden Formen die Cis- und welcher die Trans-Konfiguration zukommt, wurden die beiden *o-Acetoxydiphenylmonobromäthylene* (I. und II.) dargestellt, um festzustellen, welches der beiden Isomeren bei der Verseifung leicht in *2-Phenylcumaron* übergeht, da dies die Cis-Verb. (I.) tun müßte. Das Gemisch der beiden Stereoisomeren war jedoch ölig

und liefs sich nicht trennen, aber beim Kochen des Öles mit Kalilauge entstand neben *2-Phenylcumaron* und *2-Äthoxy-2-phenylcumaron* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 4004; C. 1904. I. 172) auch ein gegen kochendes Alkali beständiges *o-Oxydiphenylmonobromäthylen*,  $C_{14}H_{11}OBr$ . Letzteres bildet derbe Kristalle aus PAe. vom

	$\alpha$ -(Trans)-Verb.	$\beta$ -(Cis)-Verb.
o-Methoxydiphenylbromäthylen . . . . .	F. 78,5°	F. 56,5°
o-Methoxydiphenylchloräthylen . . . . .	F. 71,5°	F. 50,5°
o-Oxydiphenylbromäthylen . . . . .	F. 85°	F. 63° (?)
p-Methoxydiphenylbromäthylen . . . . .	F. 82,5°	F. 52°
p-Methoxydiphenylchloräthylen . . . . .	F. 59–60°	F. 28–29°
Phenyl- $\alpha$ -naphtylbromäthylen . . . . .	F. 71–72°	F. 54°
p-Bromdiphenylbromäthylen . . . . .	F. 107°	F. 43°
p-Bromdiphenylchloräthylen . . . . .	F. 123°	ölig

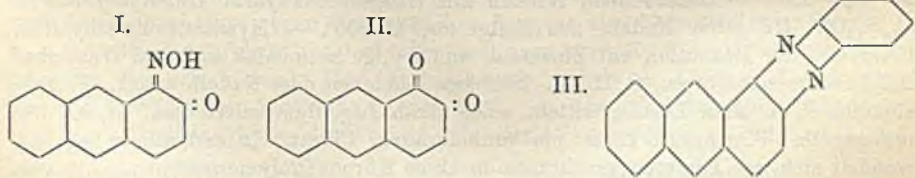
F. 85°. Es ist in A. l., wird aber durch konz. NaOH gefällt und läßt sich aus der alk. Lsg. ausäthern und abtreiben. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat



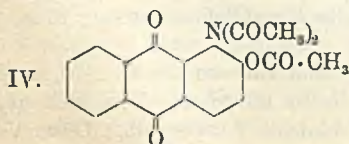
entsteht *α-o-Anisylphenylbromäthylen* (F. 78<sup>o</sup>). Diese Verb. muß also die Trans-Konfiguration haben und bei der Belichtung in die Cis-Form übergehen. Es sind bis jetzt die in der Tabelle angegebenen Verbb. untersucht worden. (LIEBIGS Ann. 342. 1—13. 2/9. [8/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**K. Lagodzinski, Über 1,2-Anthrachinon.** Wenn man 2-Anthrol (20 g), das Vf. nach einer Modifikation der LIEBERMANN'schen Methode durch Kalischmelze von von 2-anthracensulfosaurem Natrium darstellt, in alkoh. Lsg. bei 30° mit einer Lsg. von 7,2 g ZnCl<sub>2</sub> in 10 ccm W. und darauf mit einer solchen von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm W. versetzt und nach allmählicher Temperatursteigerung schliesslich kocht, erhält man ein Zn-Salz, das mit NaOH in das Na-Salz übergeführt wird. Dieses liefert mit SS. 1,2-Nitrosoanthrol, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub> (I.). Orangefarbene Nadeln, zwl. in A., Ä., Bzl.; l. in sd. Amylalkohol. Zers. sich bei 188°. Gibt kein beständiges NH<sub>4</sub>-Salz. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt indigblaue Färbung. K-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>K. Grüne Blättchen aus alkoh. Lsg.; wl. in A. Die wss. Lsg. dissoziiert rasch. Na-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>Na. Dunkelgelbgrüne Blättchen; wl. in A. — 1,2-Nitrosoanthroläthyläther, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>. Aus dem Ag-Salz in A. + Ä. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 143°. — 1,2-Nitrosoanthrolmethyläther, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 129—130°. Reduziert man das Nitrosoanthrol mit SnCl<sub>2</sub> und HCl oder mit H<sub>2</sub>S in alkal. Lsg., oder reduziert man Benzolazo-2-anthrol mit Zinkstaub und HCl, so entsteht 1,2-Aminoanthrol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO. Gelbgrüne Blättchen aus Ä. Zers. sich bei 140°; ll. in A. und Ä.; zwl. in Chlf.; l. in Alkali. Mit HCl entsteht das wl. Chlorhydrat. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst grüngelb, beim Erwärmen blutrot. Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NOCl, und Sulfat bilden graugelbe Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Kühlung entsteht Triacetylaminoanthrol, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Grünlich-graue Blättchen aus A., F. 165°. Die alkoh. Lsg. fluoresziert bläulich. Kocht man dasselbe mit verd. wss. alkoh. KOH, so entsteht 1,2-Acetylaminoanthrol, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Blaufgrüne Blättchen aus A. Die Lsg. fluoresziert blaugrün. Zersetzt sich bei ca. 200—220°.

Die Salze des Aminoanthrols geben schon in der Kälte, die Acetylverb. beim Kochen mit Eisenchlorid oder Chromsäure 1,2-Anthrachinon, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (II.). Orangefarbige Nadeln aus Bzl.; wl. in h. W. und Bzl.; l. in ca. 35 Tln. A.; zll. in sd. Eg. und Chlf. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst blauviolett. F. ca. 185—190° unter Zers. Liefert mit o-Phenylendiamin und Eg. 1,2-Anthraphenazin, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (III.). Dunkelgelbe Blätt-



chen aus Bzl., F. 221—222°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. Chlorhydrat, kirschrot. Sulfat, blaugrün. Kocht man Triacetylaminoanthrol mit Chromsäure in Eg., so entsteht 1,2-Triacetylaminooxyanthrachinon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>6</sub> (IV.). Hellgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 189°. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht 1,2-Amino-*oxyanthrachinon*. Dunkelrote, kantharidenglanzende Nadeln aus verd. A., F. 250 bis 251°. Identisch mit dem *α-Alizarinamid* von LIEBERMANN. Behandelt man dasselbe im Rohr bei 250° mit konz. HCl,

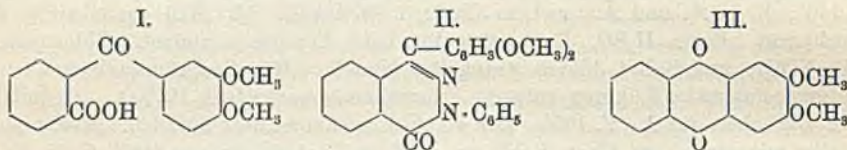


so geht es in *Alizarin* über, während die Überführung durch Diazotierung nicht

gelingt. Mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  wird 1,2-Anthrachinon zu 1,2-Anthrahydrochinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , reduziert. Grüngelbe Blättchen, F.  $131^\circ$  unter Zers.; sll. in Ä., A. und Eg. Natronlauge löst kirschrot. Die Lsg. wird bald schmutziggelb bis schwarz. — 1,2-Diacetylanthrahydrochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Strohgelbe Körnchen aus verd. Eg., F.  $145^\circ$ ; sll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Diacetylalizarin. (LIEBIGS Ann. 342. 59—89. 2/9. [17/6.] Genf u. Warschau. Polytechn. Inst.) POSNER.

K. Lagodzinski, Über 2,3-Dioxyanthracen. Vf. unternahm die vorliegende Unters., um durch Oxydation des 2,3-Dioxyanthracens zum 2,3-Anthrachinon zu gelangen. Die Umwandlung läßt sich jedoch nicht bewirken. Da die betreffende Disulfosäure nicht bekannt ist, mußte das 2,3-Dioxyanthracen durch Reduktion des Hystazarins oder besser dessen Dimethyläthers gewonnen werden. Dieser Ä. liefs sich bequem aus Veratrol synthetisch gewinnen.

3,4-Dimethoxy-1',2'-benzoylbenzoesäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (I.). Durch Erwärmen von 100 g Veratrol mit 750 ccm  $\text{CS}_2$ , 120 g Phtalsäureanhydrid und 110 g  $\text{AlCl}_3$ . Farblose Blättchen aus A., F.  $233^\circ$ ; zwl. in den meisten Lösungsmitteln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit blutroter Farbe. —  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ . Weiße Nadeln; ll. in W. — Ag-Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Ag}$ . Weiße Kristalle. Die S. reagiert nicht mit Hydroxylamin. Erwärmt man die alkoh. Lsg. der S. mit Phenylhydrazin, so entsteht 2-Phenyl-4-veratrylphthalazon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  (II.), gelbliche Nadeln aus A., F.  $189^\circ$ ; unl. in Alkali. Er-



wärmt man die Dimethoxybenzoylbenzoesäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht glatt Hystazarindimethyläther,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (III.). Goldgelbe Nadeln aus Eg., F.  $237^\circ$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst blutrot. Erhitzt man längere Zeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $100^\circ$ , so entsteht Hystazarinmonomethyläther,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Orangegelbe Blättchen aus Bzl., F.  $236^\circ$ ; ziemlich ll. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in Alkali mit rotvioletter Farbe. Die Verseifung beider Methoxygruppen des Dimethyläthers gelingt am besten mit  $\text{HBr}$  (D. 1,49) im Rohr bei  $180^\circ$ . — Hystazarin,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ . Hellgelbe Nadelchen aus Amylalkohol, F. über  $280^\circ$ . — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Diacetylhystazarin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Hellgelbe Nadeln aus Essigester, F.  $206^\circ$ . — Hystazarindimethyläther liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 5%ig. Ammoniak auf dem Wasserbad 2,3-Dimethoxyanthracen,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Farblose Täfelchen oder Nadeln aus A., F.  $204^\circ$ ; ziemlich ll. in allen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lsg. fluoresziert blau.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst orangegeb. Pikrinsäure liefert ein dunkelbraunes Pikrat. In essigsaurer Lsg. verwandelt sich das Dimethoxyanthracen in einen Körper (Polymerisationsprod.?) vom F.  $314^\circ$ . In alkoh. Lsg. oxydiert es sich am Sonnenlicht wieder zu Dimethoxyanthrachinon. — Beim Erwärmen mit HJ vom Kp.  $127^\circ$  liefert es 2,3-Dioxyanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Strohgelbe Blättchen aus verd. A. Zers. sich bei  $180$ — $190^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., wl. in Lg. Die Oxydation zu dem entsprechenden 2,3-Chinon gelang nicht. — 2,3-Diacetyldioxyanthracen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Hellgelbe Kriställchen aus Lg., F. ca.  $155$  bis  $160^\circ$ .

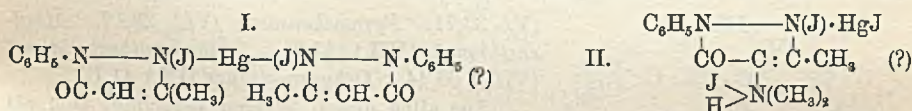
Erwärmt man Dimethoxyanthracen mit Eg. und HJ von der D. 1,70, so entsteht eine noch unaufgeklärte Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Gelbe Blättchen. Zers. sich gegen  $260^\circ$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst orangegeb, in der Wärme blutrot, Alkali gelb. Diese Verb. läßt sich mit  $\text{KOH}$  und Methylsulfat methylieren und mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Sie bildet mit Ä. eine Doppelverb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Grünlichgelbe



Täfelchen. (LIEBIGS Ann. 342. 90—111. 2/9. [17/6.] Genf und Warschau. Polytechn. Inst.) POSNER.

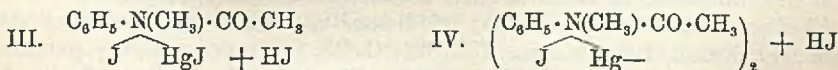
P. N. Raikow u. Chr. Külumow, *Über die Wirkung der Nesslerschen Lösung auf Antipyrin, Pyramidon, Antifebrin und Exalgin*. Um zu den bisher vergeblich gesuchten *Mercurijodidverb.* (SCHUYTEN, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 33. 821; C. 97. II. 615; VILLE, ASTRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1256; C. 1900. I. 1295) zu gelangen, arbeiteten die Vff. in alkal. Lsg. mit NESSLERSchem Reagens. — Aus Antipyrin erhielten sie so ein „Antipyrinöl“, eine dickliche, hellgelbe Fl., D<sup>19</sup>. 1,3518, reagiert alkal., l. in destilliertem W.; zers. sich mit nicht destilliertem W. oder beim Kochen der Lsg. in dest. W. unter B. eines weissen Nd.; ll. in A. und Aceton, unl. in Ä., CS<sub>2</sub> u. Chlf. u. in Alkali; nicht flüchtig, wird bei stärkerem Erhitzen zers.; mit HCl und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen Ndd.; wird von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot gefärbt, beim Erwärmen damit entstehen in der Fl. rote Kriställchen, u. J entweicht. Die Acetonlsg. gibt mit H<sub>2</sub>S HgS, mit AgNO<sub>3</sub> rotes HgJ<sub>2</sub>, mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub> gelbes AgJ; beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht eine *Verbindung* (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HgJ<sub>2</sub>·HJ (?) = (I); blafs gelbe, prismatische Kristalle, F. 133°, zers. sich bei mehrfachem Umkristallisieren aus Eg.; unl. in k. W., werden beim Erwärmen damit intensiv tiefgelb, beim Erkalten wieder blafs gelb; die warme, wss. Lsg. reagiert neutral; unl. in Ä. und CS<sub>2</sub>, l. in Aceton, Chlf. und Eg., mit wenig AgNO<sub>3</sub> entsteht zuerst ein roter Nd., dann gelbes AgJ, mit H<sub>2</sub>S in der Eisessiglsg. entsteht HgS, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> freies Jod und HgJ<sub>2</sub>. Gibt mit KOH kein Acetat.

Aus *Pyramidon* (Dimethylaminantipyrin) und NESSLERSchem Reagens resultiert die Verb. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·HgJ<sub>2</sub>·HJ (II), schwefelgelbe Nadeln (aus Essigsäure), F. 170 bis 172°, unl. in Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in W., ll. in Aceton und h. Essigsäure; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral; die essigsäure Lsg. gibt mit AgNO<sub>3</sub> AgJ,



mit H<sub>2</sub>S HgS; l. in kochender HCl; beim Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> entsteht rotes HgJ<sub>2</sub>, mit konz. gleichzeitig Jod; mit h. Alkali erfolgt Zers. unter B. von HgJ<sub>2</sub>. — Durch die Einführung einer Dimethylamingruppe in das Antipyrin wird dessen Verhalten gegen NESSLERSches Reagens also bedeutend modifiziert.

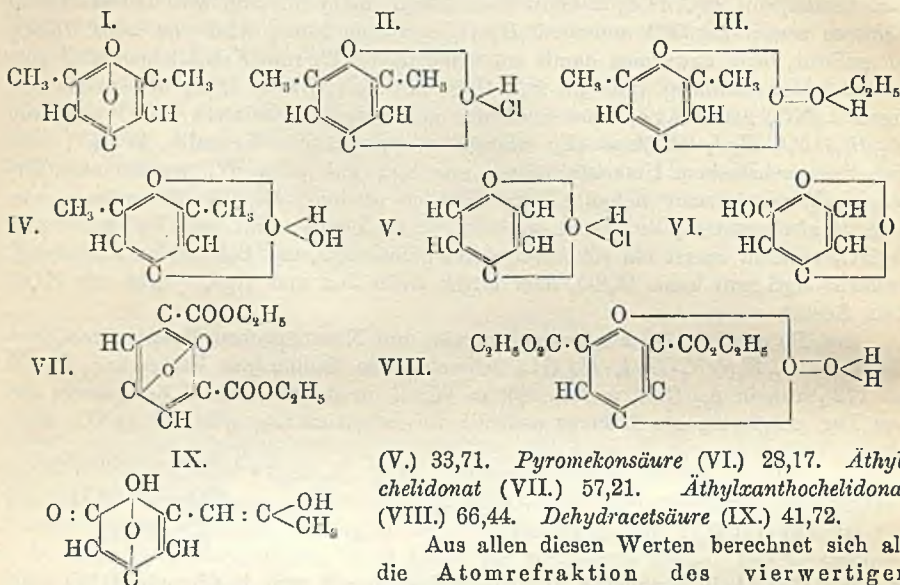
*Acetanilid* (Antifebrin) reagiert beim Erwärmen nur teilweise mit NESSLERSchem Reagens; die sich bildende *HgJ<sub>2</sub>-Verb.* ist gelb, unl. in Ä., Chlf. u. A. und wird durch W. zers. unter Abscheidung von HgJ<sub>2</sub>. — Aus *Methylacetanilid* (Exalgin) wird ein hellgelbes Öl von der Formel III. oder IV. gewonnen (Exalginöl), das



allmählich dunkler wird, sich mit wenig W. mischt, mit viel W. dissociiert unter Ausscheidung von gelbem HgJ<sub>2</sub> und Undurchsichtigwerden, dann aber wieder durchsichtig und fast farblos wird, dann rot unter Abscheidung von rotem HgJ<sub>2</sub>; l. in Essigsäure; beim Verdünnen dieser Lsg. mit W. oder Ä. scheidet sich rotes HgJ<sub>2</sub> ab; unl. in CS<sub>2</sub>; mit PAc. tritt teilweise Dissociation in Exalgin u. HgJ<sub>2</sub> ein; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> bilden sich Exalgin und Jod. (Österr. Chem. Ztg. [2] 8. 445—48. 1/10. Sophia. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Ida Frances Homfray, *Molekularrefraktionen des Dimethylpyrons und ver-*

wander Verbindungen und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs. Die Best. der Molekularrefraktion zeigt, dafs Fl., welche nach der Oberflächenspannung und anderen Anzeichen associiert zu sein scheinen, gewöhnlich höhere Werte geben, als aus der gewöhnlichen additiven Berechnung hervorgeht. Alle diese Fl. sind sauerstoffhaltig, und ihre Associationsformeln deuten auf Vierwertigkeit des Sauerstoffs hin. Verfasserin versucht, die Atomrefraktion des vierwertigen Sauerstoffs aus Messungen an Körpern der Pyrongruppe zu bestimmen, weil diese Verbb. in Bezug auf Homogenität gröfsere Garantie bieten, als die bisher von anderen Forschern untersuchten Körper. Es wurden folgende Werte für die Molekularrefraktionen für die D-Linie gefunden: *Dimethylpyron* (I.) 35,34. *Dimethylpyronchlorhydrat* (II.) 43,67. *Dimethylpyronalkoholat* (III.) 52,05. *Diacetylaceton* (IV.) 40,22. *Pyronchlorhydrat*



(V.) 33,71. *Pyromekonsäure* (VI.) 28,17. *Äthylchelidonat* (VII.) 57,21. *Äthylzanthochelidonat* (VIII.) 66,44. *Dehydracetsäure* (IX.) 41,72.

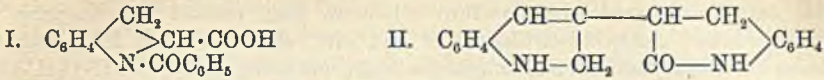
Aus allen diesen Werten berechnet sich als die Atomrefraktion des vierwertigen Sauerstoffs in guter Übereinstimmung 2,73.

(Proceedings Chem. Soc. 21. 226—27; J. Chem. Soc. London 87. 1443—61. Septbr. London. Univ. College.) POSNER.

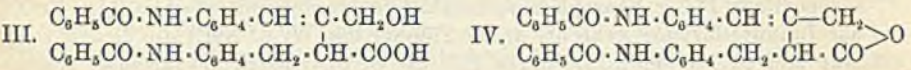
**Arnold Reissert, Über die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen.** (II. Mitteilung.) I. Chinolin (Fortsetzung.) Die aus Chinolin, Benzoylchlorid und NaOH erhaltene Verb. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N ist nicht, wie früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1603; C. 1905. I. 1562) angenommen wurde, das *1-Benzoyl-2-oxyl-1,2-dihydrochinolin*, vielmehr entsteht bei dieser Rk. unter Aufspaltung des Pyridinringes (vgl. ROSER, LIEBIGS Ann. 272. 222; C. 93. I. 29) der *o-Benzoylaminozimtaldehyd*, CH<sub>3</sub>O·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die früher beobachtete Spaltbarkeit des benzoilyerten Chinolinprod. in Chinolin und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COOH erklärt sich dann aus der geringen Beständigkeit des zunächst gebildeten Aminozimtaldehyds, der sofort in W. und Chinolin zerfällt. Der Benzoylaminozimtaldehyd reagiert mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin. Bei der Oxydation mit Ag<sub>2</sub>O entsteht in Ggw. von NaOH die *o-Benzoylaminozimtsäure*, COOH·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welche mit der aus Aminozimtsäure, Benzoylchlorid und Alkali dargestellten identisch ist. Die von WALTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1264; C. 92. I. 858) bei der Oxydation des N-Benzoyltetrahydrochinaldins mit KMnO<sub>4</sub> gewonnene und als Benzoylzimtsäure beschriebene Verb. ist wahrscheinlich nach ihren Spaltungsprodd., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COOH, CO<sub>2</sub>,



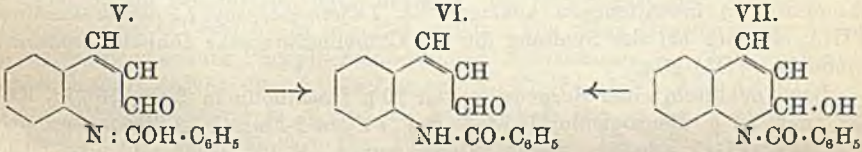
Indol und H als *N-Benzoylhydroindolcarbonsäure* (I.) aufzufassen. Die synthetische Benzoylaminozimtsäure zerfällt bei der Hydrolyse in Benzoesäure u. Carbostyryl. — Die durch Reduktion der Benzoylaminozimtsäure erhaltene Aminozimtsäure gibt



mit Benzoylchlorid und NaOH Benzoylaminohydrozimtsäure, mit HCl Hydrocarbostyryl. — Bei der Einw. von NaOH auf den Aldehyd erhält man neben undefinierbaren Prodd. eine  $\beta$ -Oxycarbonsäure  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$  (III.), welche das laktontartige Anhydrid  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (IV.) bildet. Die B. der S. scheint durch Zusammentritt



zweier Aldehydmoleküle unter Addition eines Moleküls W. und gleichzeitiger Veränderung der beiden Aldehydgruppen, Oxydation der einen zur COOH-Gruppe u. Reduktion der anderen zur  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe, zu erfolgen. Die durch Hydrolyse aus dem Laktone, bezw. der S., gewonnene Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , welche ein Monobenzoylprod. von der ungefähren Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  gibt, kann als das *Dihydrochinolylhydrocarbostyryl* (II.) aufgefasst werden. — Da das Chinolin, ebensowenig wie das Pyridin mit Benzoylchlorid eine additionelle Verb. gibt (TSCHITSCHIBABIN, C. 1901. II. 543; WEDEKIND, LIEBIGS Ann. 323. 257; C. 1902. II. 777), so kann man annehmen, dass sich nascerende Benzoesäure an den Chinolinkomplex anlagert, und entweder sogleich unter Ringsprengung (V.) der Aldehyd (VI.) entsteht oder sich zunächst Benzoyloxydihydrochinolin (VII.) bildet, das sich dann in Aldehyd (VI.) umlagert (vgl. dazu PLANCHER, Gaz. chim. ital. 29. I. 112; C. 99. II. 436):

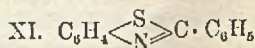
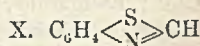
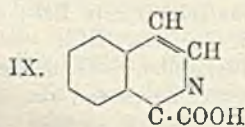
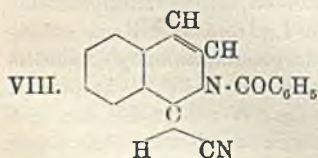


Durch einmalige Zugabe des Benzoylchlorids und der NaOH zu dem Chinolin statt des bisherigen portionsweisen Zusatzes wurde bei der Darst. des *o-Benzoylaminozimtaldehyds* Zeit gespart; die Ausbeuten blieben jedoch gegen früher zurück. — *Oxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ . Undeutliche, weiche Nadelchen aus Methylalkohol oder A., feine Nadelchen aus Eg. oder Aceton durch W., F. 170—171° unter Zers.; wl. in sd. W., Bzl., Chlf., swl. in Ä., kaum l. in Lg., l. in A. u. Methylalkohol, ll. in Eg. und Aceton. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Gelbe, kurze Stäbchen aus Eg., F. 183—184°; ll. in Aceton, zll. in Methylalkohol, A., Chlf., Essigäther, etwas schwerer in Bzl., swl. in Lg. und W.; ll. in sd. Eg. mit rotgelber Farbe, unl. in wss. HCl. — *o-Benzoylamino-cinnamylidenanilin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Blaufgelbe Nadelchen aus A., F. 144—145°, ll. in Methylalkohol, A., Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, swl. in Ä., Lg., W.; ll. in Eg. mit tiefgelber Farbe; wird von HCl tiefgelb gefärbt, ohne sich zu lösen. Bei 1-stdg. Kochen mit absol. A. wird das Anil in Chinolin u. Benzanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , gespalten. — Methylanilin reagiert nicht mit dem Aldehyd. — Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat spaltet sich der Aldehyd in Benzoesäure und Chinolin. — Fügt man zu der Suspension von 10 g *o-Benzoylaminozimtaldehyd* in 100 cem A. 13,6 g  $\text{AgNO}_3$  u. dann 48 g 10%ig. NaOH, oder schüttelt man *o-Amino-zimtsäure* (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 2294) mit  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$  und NaOH, so erhält man die *o-Benzoylaminozimtsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ ; u. Mk. flache, rechtwinklig abgeschnittene Nadeln aus verd. A., F. 262° nach vor-

herigem Sintern unter Zers.; zl. in sd. Eg., schwerer in sd. A., sonst swl. — Bei 2-stdg. Erhitzen mit 36%ig. HCl im Rohr auf 160—180° spaltet sich die S. in Carbostyryl (F. 197°) und Benzoesäure. — Die durch Einw. von Na-Amalgam und Alkali auf die Benzoylaminozimtsäure erhaltene Lsg. enthält die Na-Salze der Benzoesäure und *o*-Aminohydrozimtsäure und gibt ohne vorherige Isolierung der letzteren mit Benzoylchlorid *o*-Benzoylaminohydrozimtsäure,  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ; kleine Kristalle, beginnt bei 153° zu schm., ist aber erst bei 170° vollständig geschm.; swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, sonst ll. Sie zerfällt beim Schm. wahrscheinlich in  $C_6H_5 \cdot COOH$  u. Hydrocarbostyryl. — Letzteres wird nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode nicht verändert. — In 100 cem A. suspendierte 17,5 g Benzoylaminozimtaldehyd werden mit 20 g 10%ig. NaOH bis zur Braunrotfärbung gekocht, durch Fällung mit W. u. NaCl die Nebenprodd. entfernt und in ihrem Filtrate durch HCl die S.  $C_{32}H_{23}O_5N_2$  als farbloser Nd. erhalten. Diese geht beim Kochen mit W. in das Laktou  $C_{32}H_{26}O_4N_2$  (IV.) über; sechsseitige Täfelchen aus W.; F. 268—269° nach vorherigem Sintern; kaum l. in W., A., Ä., Lg., wl. in Bzl., leichter in Chlf., zl. in h. Aceton und Eg., unl. in k. NaOH, etwas mehr in der Wärme. — Durch Füllen der aus dem Laktou und h. alkoh. NaOH erhaltenen Lsg. mit W. wird die S. erhalten, aus der sich das Laktou teilweise nach kurzem Stehen, vollständig beim Kochen mit W. zurückbildet. —  $Ag \cdot C_{32}H_{27}O_5N_2$ . — Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 160—170° spaltet sich das Laktou in Benzoesäure und eine Base (II.), die eine aus Essigsäure in schwach gefärbten Prismen kristallisierende Benzoylverb.,  $C_{26}H_{20}O_2N_2$ , gibt; diese sintern von 158° ab, Zers. bei 174°.

II. Isochinolin. Auf Isochinolin wirkt Benzoylchlorid in Ggw. von NaOH nicht ein. Ersetzt man NaOH durch eine KCN-Lsg., so entsteht in einer der beim Chinolin (l. c.) beschriebenen analogen Rk. *1*-Cyan-2-benzoyl-1,2-dihydroisochinolin (VIII.), welches bei der Spaltung die der Chinolinsäure sehr ähnliche *Isochinolin-carbonsäure* (IX.) gibt.

Beim Schütteln einer Suspension von 15 g Isochinolin in 300 g 10%ig. KCN-Lsg. mit 33 g Benzoylchlorid wird das *1*-Cyan-2-benzoyl-1,2-dihydroisochinolin,  $C_{17}H_{13}ON_2$  (VIII.), erhalten: kleine Prismen aus A., F. 125—126°; sl. in Bzl., Chlf., Aceton; etwas schwerer in Eg.; ll. in sd. A., Methylalkohol, zl. in Ä., wl. in Bzn., Lg., fast unl. in W. Beim Kochen der alkoh. Lsg. entwickelt sich HCN-Geruch. 10 g der Cyanverb. werden mit 36%ig. HCl 24 Stdn. stehen gelassen, von der mit  $Na_2CO_3$  neutralisierten u. mit Wasserdampf behandelten Lsg. wird das unl. Nebenprod. (s. u.) abfiltriert und durch  $Na_2CO_3$  das *Isochinaldinsäureamid* gefällt. Sein eingeeengtes Filtrat scheidet beim Kochen mit Essigsäure und  $CuSO_4$ -Lsg. das  $Cu$ -Salz der *Isochinaldinsäure* ab. Die *Isochinolin-carbonsäure* (*Isochinaldinsäure*, IX.)



wird aus Bzl. in kompakten, kleinen Kristallen erhalten, die bei 161° unter Zers. und Isochinolingeruch schm.; zl. in sd. W., weniger in der Kälte; ll. in Methylalkohol, Eg., Chlf., Aceton; zwl. in k. A. u. Bzl.; zwl. in Lg. u. Bzn. —  $Ag$ -Salz. Ll. in sd. W. —  $Hg$ -Salz. Ll. in sd. W. —  $Ba$ -Salz. Kleine, in k. W. wl. Nadeln. — *Amid*,  $C_9H_8N \cdot CO \cdot NH_2$ . Kleine Nadeln aus Bzl., F. 168—169°; ll. in Chlf., Aceton; zl. in h. W., Bzl., A.; zwl. in Ä., fast unl. in Lg. — Durch sd. Bzn. wird das Nebenprod. in einen l. und einen unl. Anteil zerlegt werden. Der letztere



kristallisiert aus wenig Methylalkohol in harten Prismen vom F. 151°, ist in Bzl., Methylalkohol und A. ll., in Bzn. und Ä. zwl., und vielleicht der Benzoinester der Isochinaldinsäure (vgl. dazu REISSERT, l. c.). Der l. Anteil wird aus Bzn. in gelblichen, bei 123—124° schm. Nadeln von der Zus.  $C_{34}H_{23}ON_3$  erhalten.

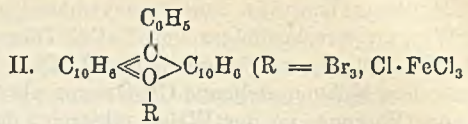
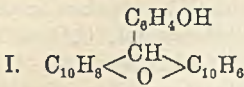
III. Benzthiazol. Aus Benzoylchlorid u. Benzthiazol (X.) entstehen in Ggw. von W. oder zweckmäßiger von NaOH *Dibenzoyl-o-aminothiophenol*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , u. *Phenylbenzthiazol* (XI). Da bei dieser Rk. die zwischen dem S- und dem N-Atom stehende CH-Gruppe als Ameisensäure abgespalten wird, läßt sich der Vorgang in der Weise erklären, daß durch die Benzoesäure im Entstehungszustande unter Aufspaltung des Thiazolringes das Additionsprod.  $CHO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N : COH \cdot C_6H_5$  entsteht, welches sich in  $CHO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$  umlagert. Letzteres wird durch W. in Ameisensäure u. o-Benzoylaminothiophenol,  $C_6H_4(SH) \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , gespalten, welches einerseits durch Wasserabspaltung das Phenylbenzthiazol und andererseits mit Benzoylchlorid und NaOH die Dibenzoylverb. gibt (vergl. dazu BAMBERGER, BERLÉ, LIEBIGs Ann. 273. 342; C. 93. I. 777). Durch Kochen der Dibenzoylverb. mit wss. NaOH wird zunächst die am S haftende Benzoylgruppe unter B. des Na-Salzes des o-Benzoylaminothiophenols,  $C_6H_4(SNa) \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , abgespalten; andauerndes Kochen führt unter Eliminierung der zweiten Benzoylgruppe zu dem Na-Salz des Aminothiophenols. — KCN-Lsg. wirkt wie NaOH; eine Einführung der CN-Gruppe findet nicht statt. — Beim Kochen von 30 g benzthiazolcarbonsaurem Na (REISSERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3731; C. 1904. II. 1448) mit 60 g 10%ig. HCl und 100 g W. scheidet sich das *Benzthiazol* (X.) als Öl vom Kp. 229—231° ab. — 20 g Benzthiazol werden in 40 ccm 10%ig. NaOH und 140 ccm W. suspendiert und allmählich 42 g Benzoylchlorid u. 120 ccm NaOH hinzugegeben. Dem halbfesten Rk.-Prod. wird durch verd. HCl zunächst das unveränderte Benzthiazol, dann durch Ä. das *Phenylbenzthiazol* entzogen; das *Dibenzoylaminothiophenol* bleibt ungelöst zurück. Die alkal. Benzoylierungsfl. enthält neben Benzoesäure Phenylbenzthiazol und *Ameisensäure*. — *Dibenzoylaminothiophenol*,  $C_{20}H_{15}O_2NS$ ; dünne Stäbchen aus A., F. 154—155°; ll. in Chlf., sd. A., Eg. und Aceton, schwerer in Ä. und sd. Bzl.; swl. in Bzn. u. Lg. — Das *Phenylbenzthiazol*,  $C_{13}H_9NS$  (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 2360; JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1069), F. 114°, entsteht beim Kochen des Dibenzoylaminothiophenols mit überschüssiger 10%ig. NaOH und Ansäuern der erkalteten Lsg. mit HCl. — Die durch 4—5-stdg. Kochen des Dibenzoylaminothiophenols mit 10%ig. NaOH erhaltene Lsg. gibt nach dem Ansäuern mit HCl u. Abfiltrieren der Benzoesäure mit  $FeCl_3$ -Lsg. das *o,o-Diaminodiphenyldisulfid*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 2364); hellgelbe Blätter. F. 93°.

IV. Pyridin. Auf Pyridin wirkt Benzoylchlorid weder in Ggw. von NaOH, noch von KCN-Lsg. ein.

V. Akridin. Da bei der Einw. von NaOH und Benzoylchlorid auf cyclische tertiäre Basen stets eine Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes eintritt, eine Sprengung des Akridinringes aber nur schwer erfolgt, so war eine Rk. zwischen den genannten Verb. kaum zu erwarten. KCN erwies sich ebenso unwirksam wie NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3415—35. 21/10. [1/10.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Rogow, *Über eine Klasse von in wässerigen Alkalien unlöslichen Phenolen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3535; C. 1901. I. 321) hat Vf. die Beobachtung gemacht, daß die Kondensationsprodd. von Salicylaldehyd oder Vanillin mit  $\beta$ -Naphthol (I.), die substituierten, ein Phenolhydroxyl enthaltenden *Dinaphtoxanthene*, in wss. NaOH unl. sind. Im Anschluss an eine Notiz von R. FOSSE und A. ROBYN (S. 258) über die Basizität des Pyran-

sauerstoffs teilt Vf. die weiteren Ergebnisse seiner noch nicht abgeschlossenen Unters. mit, in deren Verlaufe er nicht nur O-, sondern auch N-haltige, in wss. Alkalien unl. Phenole erhalten hat. Die letzteren, durch Einw. von p-Oxybenzaldehyd oder Vanillin auf  $\beta$ -Naphthylamin entstehenden Verbb. sind als substi-



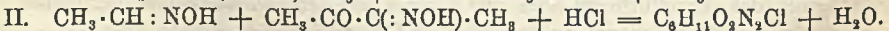
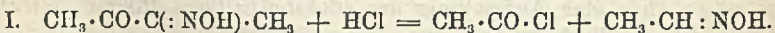
tuirte Dihydrodinaphthakridine aufzufassen. Die Unlöslichkeit der Phenole in Alkalien glaubt Vf., wie dies auch FOSSE u. ROBYN tun, mit der Vierwertigkeit des O in Zusammenhang bringen zu sollen; experimentell gestützt wird diese Auffassung durch die von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3300; C. 1901. II. 1166) isolierten Körper vom Typus II. Bei dem akridinartigen Körper müßte dann der 5-wertige N die Rolle des 4-wertigen O übernehmen.

p-Oxybenzaldehyd und Vanillin wurden mit A. und 20%ig. wss. HCl 10–11 Std. auf 150–155° erhitzt. Erhalten wurden Nadeln aus Eg. u. W. vom F. 249–251° (korr.); II. in A., Bzl., Aceton, unl. in Ä.; wl. in h. verd. NaOH, unl. in kalter. Benzoat, F. 268,5–269,5°; Acetat, F. 204–207°.

Vanillin und  $\beta$ -Naphthylamin liefern bei analoger Behandlung einen ebenfalls in Nadeln kristallisierenden Körper vom F. 254–256° (korr.); die Lsgg. des Körpers fluoreszieren wie die des vorhergehenden blauviolett; fast unl. in h. verd. NaOH.

p-Oxybenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol, mit Eg. auf 190–200° erhitzt, geben einen bei 203–205° schm. Körper von analogen Eigenschaften. Acetat, F. 190 bis 192,5° (korr.); Benzoat, F. 273,5–274,5° (korr.). Bei der Darst. des gleichen Kondensationsprod. nach der schon früher angegebenen Methode von FOSSE (C. r. d. l'Acad. des sciences 187. 859; C. 1904. I. 103) erhielt Vf. noch in geringer Ausbeute ein in h. verd. NaOH fast unl. Produkt vom F. 267,5° (korr.). — m-Oxybenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol liefern beim Erhitzen mit Eg. auf 190–200° drei Körper von den FF. 244–246°, 249–251° und 244–246°, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol unterscheiden. Sonstige Angaben liegen nicht vor. — Die analytischen Daten zu der vorliegenden Unters. sollen später mitgeteilt werden. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 315–22. 6/10. München.) HÖNIGSB.

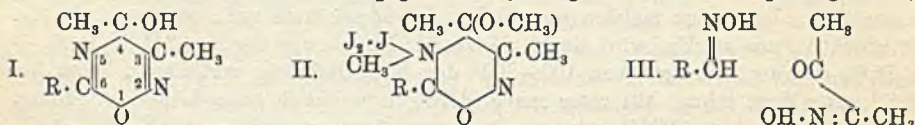
**Otto Diels u. Rudolf Van der Leeden, Über die Kondensation von Isonitrosoketonen mit Aldoximen: Bildung von Oxidiazinen.** (1. Mitteilung.) Bei der Einw. von HCl auf Diacetylmonoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , laufen 2 Rk. nebeneinander her. Einerseits wird *Dimethylglyoxim*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , gebildet, andererseits entsteht das HCl-Salz der Base  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , nach folgenden Gleichungen:



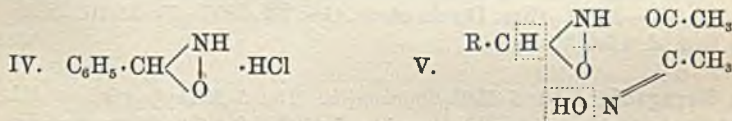
Für die Gleichung I. spricht die reichliche B. von Essigsäure; die Gleichung II. folgt aus der Kondensation des Diacetylmonoxims mit Acetaldoxim bei längerem Stehen. Benzaldoxim gibt mit Diacetylloxim unter geeigneten Bedingungen die Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . — Die beiden Verbb.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  sind gleichzeitig Basen und SS., geben aber mit schwachen SS., wie Essigsäure, Cyansäure, keine Salze. Gegen starke SS. u. Basen sind sie auch bei höherer Temperatur beständig. Mit  $\text{HNO}_3$  wird Diacetyl zurückgebildet. Eine Abspaltung von Hydroxylamin findet nicht statt. Die Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  gibt bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  Benzoesäure, beim Erhitzen mit HCl Benzaldehyd. — Für die Verbb. diskutieren



die Vff. 4 Formeln, von denen nur die Formel I. alle experimentellen Beobachtungen erklärt. Sie läßt eine ungezwungene Deutung für die B. der Spaltungs- u. Oxydationsprodd., wie des Diacetyls, der Benzoesäure, des Benzaldehyds zu. Die basische Natur der Verb. kommt in dem pyridinartig gebundenen N-Atom 5, der saure Charakter in der OH-Gruppe zum Ausdruck. Das zweite, ähnlich wie in den Isoxazolen gebundene N-Atom ist indifferent. Auch die durch  $\text{CH}_3\text{J}$  erhaltenen, nicht n. zusammengesetzten Jodmethylate (II.) lassen sich aus ihr ableiten. — Unter Berücksichtigung der räumlichen Anordnung des Isonitrosoketons u. des Aldoxims gibt die Formel eine Erklärung für die B. der Verb. In der stabilsten Form des Diacetylmonoxims steht zweifellos die OH-Gruppe zur Acetylgruppe in der cis-Stellung. Die Annahme, daß die Wasserabspaltung zwischen den Komponenten durch eine im Schema III. wiedergegebene Lagerung der Moleküle begünstigt wird,



bestätigt der Vers. mit käuflichem fl. Acetaldoxim, das nach DUNSTAN u. DYMONT (J. Chem. Soc. London 65. 209; C. 94. I. 763) ein Gemenge der beiden isomeren Formen ist. Es werden bei der Kondensation beider Komponenten fast 50% der Verb.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  erhalten. — Das Benzaldoxim reagiert sowohl in der anti-, wie in der syn-Form mit dem Diacetyloxim nur in Ggw. von HCl. Aus einem Gemenge von Diacetyloxim, Benzaldehyd und Hydroxylamin gewinnt man quantitativ das Kondensationsprod. Da nun das anti-Benzaldoximchlorhydrat beim Neutralisieren in syn-Benzaldoxim übergeht, dieses aber mit dem Diacetyloxim nicht in Rk. tritt, so muß die Kondensation auf einer typischen Wrkg. der HCl beruhen oder dem synthetischen Benzaldoximchlorhydrat eine andere, vielleicht ringförmige Struktur (IV.) als dem syn-Benzaldoxim zugeschrieben werden; in letzterem Falle würde die Rk. nach Schema V. verlaufen. Für die neue Körperklasse schlagen die Vff. die



Bezeichnung *Oxdiazine* vor.

3,4,6-Trimethyl-4-oxoxdiazin-(1,2,5),  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Durch Einw. von trockenem HCl-Gas auf 20 g Diacetylmonoxim entsteht unter Selbsterwärmung auf 50–60° ein Öl, aus dem durch Ä. das Chlorhydrat der Base  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  kristallinisch gefällt wird. Die konz. wss. Lsg. des Salzes gibt mit einer konz. wss. K-Acetatlg. die Base; Nadelbüschel aus sd. W., F. 203° unter Zers., l. in sd. W.; ll. in Chlf., Eg., sd. A. und Methylalkohol; verpufft beim Erhitzen auf dem Pt-Blech, reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. Seine neutral reagierende wss. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  rot und gibt beim Erwärmen mit  $\text{AgNO}_3$  einen sich leicht zers. Nd. Durch konz.  $\text{HNO}_3$  wird Diacetyl abgespalten. Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bis 150° kaum verändert. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Drusenförmig angeordnete oder gekreuzte, abgeschrägte Prismen aus sd. Aceton, F. 131°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf. u. W.; l. in Eg. u. Aceton; zwl. in Bzl., swl. in Pae., fast unl. in Ä.; verpufft beim Erhitzen. — Pt-Salz. Gelber, zers. Nd. —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Büschelförmig angeordnete Prismen aus sd. A., F. 168°; verpufft. — K-Salz. Gekrümmte Nadelchen. —  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Na} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Fächerförmig angeordnete Nadeln aus h. A., zers. sich in geringem Maße bei 110°, verpufft oberhalb 300° explosionsartig. — Bei 24-stdg. Stehen eines auf 50 bis 60° erwärmten Gemisches von käuflichem Acetaldoxim u. Diacetylmonoxim bei

gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendem 1-stdg. Kochen entsteht neben Dimethylglyoxim (F. 237°) das Oxidiazin in ungefähr 50%<sub>ig</sub>. Ausbeute. — Bei 4-stdg. Erhitzen mit 30%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 170—180° wird die Base kaum verändert. — Durch 5-stdg. Erhitzen mit 20%<sub>ig</sub>. HCl auf 170—180° wird NH<sub>3</sub> u. Essigsäure abgespalten. — Das *Jodmethylat*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J<sub>3</sub> (II.), durch 2-stdg. Erhitzen der Base mit CH<sub>3</sub>J auf 100° dargestellt, kristallisiert aus sd. Methylalkohol in glänzenden, braunroten Nadeln, sintert bei 108—110°, schm. bei 112°, verpufft unter B. von Joddämpfen.

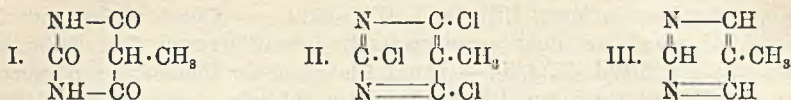
*3,4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxoxydiazin-(1,2,5)*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Durch 25-minutenlanges Kochen eines Gemisches von 17,6 g Diacetyloxim und 12 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 18,4 g Benzaldehyd, Lösen des Reaktionsprod. in KOH und Fällen mit Essigsäure wurde das Oxazin als körniges Pulver erhalten. Die aus Alkohol und Methylalkohol umgelöste Substanz bräunt sich bei ca. 210°, schm. bei 220° unter Zers., ist in den meisten organischen Lösungsmitteln swl., am besten in Eg. u. absol. A., aus sd. Eg. wird sie in glänzenden Nadeln von der Zus. 2C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> erhalten, die zwischen 100—200° den Kristalleisessig verlieren u. dann bei 218° unter Zers. schm. Mit roter rauch. HNO<sub>3</sub> verbrennt sie unter Lichterscheinung. Beim Lösen in konz. HNO<sub>3</sub> wird sie zu Benzoesäure oxydiert. — C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl. Glänzende Nadeln aus sd. Aceton, F. 146°, verpufft beim Erhitzen. — Bei 6-stdg. Erhitzen der Base mit 20%<sub>ig</sub>. HCl auf 180° tritt Geruch nach Benzaldehyd und NH<sub>3</sub> auf; die Hauptmenge der Substanz bleibt unverändert. — Aus dem durch 2-stdg. Erhitzen des Oxidiazins mit CH<sub>3</sub>J auf 100° erhaltenen Öl wurde nach dem Waschen mit Ä. durch fraktionierte Kristallisation aus sd. Methylalkohol neben hellbraunroten Nadeln vom F. 151° und einer bei 116° schm. Substanz das *Jodmethylat*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J<sub>3</sub> isoliert; glänzende, rotbraune Nadeln, F. 126°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. und Ä., unl. in W.; verpufft unter Jodentw. Beim Kochen mit W. zers. es sich u. spaltet mit Alkalien Methylamin ab. — Bei 2—3-stdg. Stehen einer Lsg. von 5 g Diacetylmonoxim in 5 ccm Methylalkohol mit einer Lsg. von 7,8 g Benzaldoximchlorhydrat in 10 ccm Methylalkohol und Fällung mit absol. Ä. entsteht das *Chlorhydrat des Dimethylphenyloxyoxidiazins* (F. 146—147°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3357—71. 21/10. [5/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

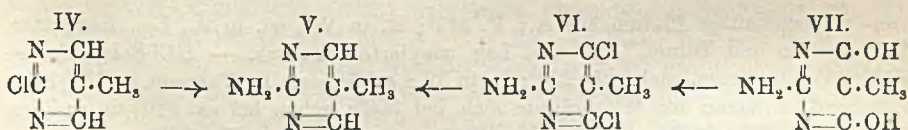
**Otto Gerngroß, Über 5-Methylpyrimidin.** Das *5-Methylpyrimidin* (III.) wurde aus der *C-Methylbarbitursäure* (I.) über das *5-Methyl-2,4,6-trichlorpyrimidin* (II.) erhalten. — Durch 7stünd. Kochen von 50 g Isobernsteinsäureäthylester, einer Lsg. von 6,6 g Na in ca. 160 ccm absol. A. und 17,5 g Harnstoff, gel. in 85 ccm absol. A., wurde das *Na-Salz der C-Methylbarbitursäure*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na (vgl. dazu FRANCHIMONT, KLOBBIE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 22) erhalten. Beim Kochen des Salzes mit konz. HCl oder beim Hinzufügen der S. zu einer Lsg. des Salzes in wenig h. W. kristallisierte die *Verb.* C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·NaCl + 3H<sub>2</sub>O aus. Aus der Lsg. des wasserhaltigen Salzes in wenig W. oder beim Anreiben des bei 100° getrockneten Salzes mit W. wurde die *C-Methylbarbitursäure*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (I.), in stacheligen Kristallkugeln vom F. 196° erhalten. — C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na. Glänzende Plättchen, röten sich an der Luft. — C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·NaCl + 3H<sub>2</sub>O. Vierseitige Prismen mit kurzen, aufgesetzten Pyramiden. — Cu-Salz. Olivgrüne Nadelchen. — Ag-Salz. Hellgelb, sehr lichtempfindlich. — Durch 2—3stünd. Erhitzen von 20 g Natriummethylbarbitursäure mit 60 ccm POCl<sub>3</sub> im Rohr auf 130° u. Vakuumdest. des hierbei erhaltenen Sirups bei 200° wurde das *5-Methyl-2,4,6-trichlorpyrimidin*, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (II.), gewonnen. Irisierende Plättchen aus W.; F. 67,5—68°, Kp<sub>745</sub>. 245,5° (Faden ganz im Dampf); wl. in W.; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und POCl<sub>3</sub>; wird von k. KOH und SS. nicht verändert, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und reizt dabei stark die Schleimhäute. — 10 g Methyltrichlorpyrimidin wurden 3 Stdn. mit 1 l W. u. 50 g



Zinkstaub gekocht, die abdestillierte Fl. mit  $\text{HgCl}_2$  gefällt und die feuchten  $\text{HgCl}_2$ -Salze mit einer konz. wss.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. destilliert. Hierbei ging das *5-Methyl-2-chlorpyrimidin* kristallinisch über; das in dem wss. Destillat enthaltene *5-Methylpyrimidin* wurde als Pikrat isoliert. — *5-Methylpyrimidin*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$  (III.), flache Nadeln u.



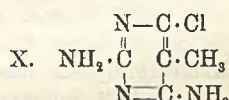
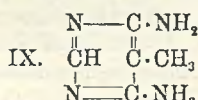
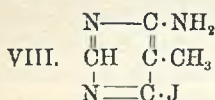
längliche Platten, F.  $30,5^\circ$ ;  $\text{Kp}_{735}$ .  $151,5^\circ$ , l. in W., ist an der Luft flüchtig u. riecht nach Fenchel, gab mit Jodwismutkalium blutrote, kurze Stäbchen. —  $\text{HCl}$ -Salz. Stengelige und blätterige, in W. ll. Kristalle. —  $\text{HgCl}_2$  Salz. Kristalle, F.  $248^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Sternförmige, in W. zl. Kristalle; F.  $141^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{AuCl}_3$ . F.  $209^\circ$ ; wl. —  $\text{Pt}$ -Salz. Viersseitige Prismen. —  $\text{AgNO}_3$ -Salz. Kristalle. — *5-Methyl-2-chlorpyrimidin*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ . Grofse, weiche Stäbchen u. Nadeln aus W., F.  $92,5^\circ$ ; destilliert unzersetzt, sublimiert auf dem Wasserbade; ll. in A., Ä., Bzl. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $\text{HCl}$  Salz. Blattartige, in W. ll. Kristalle. —  $\text{HgCl}_2$ -Salz. F.  $219^\circ$  unter Schwärzung. — Die 2-Stellung des Cl in dem *5-Methylchlorpyrimidin* wurde durch Überführung in das *5-Methylaminopyrimidin* nachgewiesen, welches seinerseits auch aus dem nach seiner Bildungsweise eindeutigen *Isosuccinguanidin* über das *5-Methyl-2-amino-4,6-dichlorpyrimidin* erhalten wurde. — Das *5-Methyl-2-aminopyrimidin* (IV.) entstand bei  $3\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen des *5-Methylchlorpyrimidins* mit 3,7fach n. alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $200^\circ$ . Viersseitige Prismen mit gerippten Flächen aus h. W., Platten aus A., F.  $193,5^\circ$ , sublimiert in Plättchen; fast unl. in Ä., zwl. in Bzl. und Lg.; Bromw. gab einen verschwindenden gelben, Jodwismutkalium einen roten Nd. —  $\text{HCl}$ -Salz. Schilfförmige, in W. ll. Kristalle. —  $\text{HNO}_3$ -Salz. Schilfförmige, in W. ll. Kristalle. —  $2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{HCl})\text{PtCl}_4$ . Lanzettförmige Plättchen aus verd.  $\text{HCl}$ , zers. sich bei  $255^\circ$ . —  $\text{Au}$ -Salz. Körnig. —  $\text{HgCl}_2$ -Salz. Nadelige Kristaldruäen. —  $\text{AgNO}_3$ -Salz. Durchwachsene Nadeln. — Bei 1stünd. Kochen von 50 g Isobornsteinsäureester und einer Lsg. von 8,5 g Na in der 25-fachen Menge absol. A. mit einer konz. absol. alkoh. Lsg. von 40 g Guanidinchlorhydrat wurde das *Isosuccinguanidinnatrium*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$ , erhalten. Das durch  $\text{HCl}$  isolierte *Isosuccinguanidin*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (VII.) kristallisierte aus W.



in rhombischen, perlmutterglänzenden Platten, schmolz nicht bis  $300^\circ$ , zers. sich bei höherem Erhitzen unter Sublimation; l. in Alkalien u. konz.  $\text{HCl}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$ . Die Lsg. in W. reagierte stark basisch, schied bei Verd. *Isosuccinguanidin* ab. — Durch Kochen des *Isosuccinguanidins* mit  $\text{POCl}_3$  entstand das *5-Methyl-2-amino-4,6-dichlorpyrimidin*; dünne Nadeln aus h. W., F.  $249^\circ$ ; kurze, derbe Prismen aus organischen Lösungsmitteln, sublimierte in vierseitigen, kurzen Prismen u. Hexaedern; fast unl. in Ä., l. in A., Bzl., Aceton, Essigester, Nitrobenzol, Benzoesäureäthylester; wurde aus der Lsg. in konz.  $\text{HNO}_3$  oder konz.  $\text{HCl}$  durch W. unverändert gefällt. —  $\text{HCl}$ -Salz. Dicke Nadeln, zers. sich oberhalb  $300^\circ$ . —  $\text{Pt}$ -Salz. Sechseckige Plättchen, spaltete mit absol. A. die Base ab. —  $\text{Au}$ -Salz. Flache Nadeln. —  $\text{Cu}$ -Salz. Flache Nadeln. — Bei 3stünd. Kochen der Chlorbase mit Zinkstaub und W. bildete sich das *5-Methyl-2-aminopyrimidin*.

Bei 12stünd. Stehen einer absol.-alkoh. Lsg. des *5-Methyltrichlorpyrimidins* mit alkoh.  $\text{NH}_3$  schied sich das *5-Methyl-2,4-dichlor-6-aminopyrimidin*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$ , aus.

— Dafs die Aminogruppe in 6- = 4- und nicht in 2-Stellung eingetreten ist, folgt aus der Nichtidentität mit dem aus Isosuccinguanidin erhaltenen Isomeren. — Dünne Nadeln aus W., Rhomboeder, Hexaeder u. Prismen aus A., Essigester, Bzl., Aceton, Methylalkohol; F. 201°; unzersetzt sublimierbar; fast unl. in Ä., Lg., Chlf., PAe.; wurde aus der Lsg. in konz. HCl durch W. gefällt. — Durch Kochen mit Zinkstaub und W. wurde es nicht verändert (vgl. dazu BÜTNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2233; C. 1903. II. 448). — Durch Eintragen der Dichlorbase in rauchende HJ von 60–70° bei Ggw. von PH<sub>4</sub>J wurde das HJ-Salz, daraus durch KOH das 5-Methyl-4-amino-6-jodpyrimidin, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>J, dargestellt; viereckige, längliche Platten aus KOH, F. 238°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen; wl. in h. W., Ä., Chlf., Lg., l. in A., Essigester, Bzl., ll. in konz. HCl und HNO<sub>3</sub>. — HJ-Salz. Flache Nadeln, bräunte sich bei 225°, F. 227°. — HCl-Salz. In W. wl., abgeschrägte Stäbchen. — Au-Salz. Durchwachsene Platten. — Pt-Salz. Durchwachsene Platten. Ag-Salz. Nadeln. — HgCl<sub>2</sub>-Salz. Nadeln. — Durch 2stünd. Kochen des Jodkörpers mit Zinkstaub und W. und Zers. des durch Eindampfen der Lsg. erhaltenen Zn-Salzes entstand das 5-Methyl-4-aminopyrimidin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>; sechsseitige Platten aus A. und Essigester, F. 176°, sublimierbar, l. in k. W., wl. in Ä., PAe., Chlf., Lg., etwas mehr in Bzl., die wss. Lsg. reagierte stark alkalisch. — Die halogenwasserstoffsauren Salze sind in W. l. — HNO<sub>3</sub>-Salz; zwl. — Zn-Salz. In h. W. wl., vierseitige Platten, F. 246–247°. — Ag-Salz. Sternförmig gruppierte Nadelchen. — Cu-Salz. Lancettähnliche Platten. — Au-Salz. Nadelchen. — Pt-Salz. Kristallinisch. — Pikrat. Flache Nadeln, F. 219–221°. — Der Konstitutionsnachweis der Jodbase wurde durch ihre Überführung in eine Diaminoverb. vom F. 243° geführt, welche die Aminogruppen entweder in 2,4- oder in 4,6-Stellung enthalten konnte. Da nun die 2,4-Stellung der unten beschriebenen Diaminoverb. vom F. 188° zukam, blieb für die Base vom F. 243° nur die 4,6-Stellung übrig. — Bei 3stünd. Erhitzen der Jodverb. mit alkoh. NH<sub>3</sub> auf 210° wurde das 5-Methyl-4,6-diaminopyrimidin, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N (IX.), dargestellt. Zu Drusen geordnete, abgeschrägte Stäbchen aus W.,



vier- u. sechsseitige Platten aus A.; F. 243°; zl. in W., wl. in Ä., Lg., Essigester, Bzl., Aceton und Toluol. Die wss. Lsg. reagierte alkalisch. — HCl-Salz. Sechseckige Tafeln, schm. nicht bis 290°; ll. in W.; sublimierte im Vakuum. — HJ-Salz. Glänzende Prismen aus W., bräunte sich bei 300°; schm. bei ca. 320° unter Zers. — (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Sechseckige Platten, zers. sich bei 265–266°. — C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>·HNO<sub>3</sub>. Spiefse, zers. sich bei 276°. — Au-Salz. Kristallinisch. — HgCl<sub>2</sub>-Salz. Kristallinisch. — Ag-Salz. Kristallinisch. — Cu-Salz. Kristallinisch. — Zn-Salz. Kristallinisch. — Pb-Salz. Kristallinisch.

Das 5-Methyl-2,4-diamino-6-chlorpyrimidin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl, durch 2½ stünd. Erhitzen des Methyltrichlorpyrimidins mit alkoh. NH<sub>3</sub> auf 160° dargestellt, kristallisierte aus h. W. und Essigester in vierseitigen Platten, aus A. mit Kristallalkohol; F. 199 bis 200°; ll. in Aceton. — HCl-Salz. In W. ll. Nadelchen. — HNO<sub>3</sub>-Salz. Lancettförmige Nadeln oder Platten, zers. sich bei 202°; wl. in W.; gab mit Jodwismutkalium einen blutroten, in HCl l. Nd. — 2(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl·HCl)PtCl<sub>4</sub>. Vierseitige gekreuzte Stäbe, schwärzte sich bei ca. 300°. — Cu-Salz. Vierseitige Platten. — Au-Salz. Vierseitige Platten. — Pikrat. Gelbe Nadeln. — Dieselbe Diaminoverb. entstand aus 5-Methyl-2-amino-4,6-dichlorpyrimidin (F. 249°), sowie aus 5-Methyl-4-amino-2,6-dichlorpyrimidin (F. 200–201°) durch Einw. von alkoh. NH<sub>3</sub> bei 150–160°; ihr kam also die Zus. X. zu. — Bei 3stünd. Kochen mit HJ vom Kp. 127° und



rotem P gab die Diaminochlorbase das *5-Methyl-2,4-diaminopyrimidin*,  $C_5H_8N_4$ ; aus vierseitigen Prismen bestehende Drusen aus A. und Essigester, F. 188—189°; fast unzers. destillierbar; in W. mit alkal. Reaktion l.; gab mit  $K_2Cr_2O_7$  und mit Jodwismutkalium Ndd. — HCl-Salz. In W. l. — HJ-Salz. In W. l. —  $C_5H_8N_4 \cdot HNO_3$ . In W. wl. Nadeln, F. 231° unter Schäumen. —  $2(C_5H_8N_4 \cdot HCl)PtCl_4$ . Zu Sternchen vereinigte schmale Platten, zers. sich bei 246°; zl. in W. — Au-Salz. In W. zl. —  $HgCl_2$ -Salz. In SS. ll. Fällung. — Ag-Salz. In Säuren ll. Fällung. — Pikrat. Amorpher, gelber Nd.

Bei 3stünd. Erhitzen des Trichlorkörpers mit alkoh.  $NH_3$  im Rohr auf 200 bis 210° wurden nach dem Ausziehen der Schmelze mit absol. A., Eindampfen der Lsg. und Zers. des Rückstandes mit KOH gelbliche Klümpchen erhalten, bei deren Vakuumdestillation das *5-Methyl-2,4,6-triaminopyrimidin*,  $C_4N_3(CH_3)(NH_2)_3$ , als zäher, zu einer glasharten M. erstarrender Sirup gewonnen wurde. Flache Nadeln aus A., F. 227—228°, in k. W. mit alkal. Reaktion ll.; in absol. A. und Essigester l.; swl. in Aceton; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck; wirkte auf FEHLINGSche Lsg. nicht ein, gab mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_4Fe(CN)_6$  kristallinische Ndd. — HCl-Salz. Ll. Nadeln. —  $C_5H_8N_6 \cdot 2HNO_3$ . Spitze Platten, zers. sich zwischen 168 und 178°, wl. in W. —  $C_5H_8N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Lancettförmige Platten. — Au-Salz. Rotgelbe Sternchen. — Zinksalz. Nadeln. —  $HgCl_2$ -Salz. Nadeln. — Ag-Salz. Weißer Nd. — Cu-Salz. Blauer Nd. — Pikrat. Gelbe Fällung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3394—3408. 21/10. [2/10.] Berlin. I. Chem. Inst.) SCHMIDT.

Otto Gerngroß, *Über eine Synthese des Thymins*. (Vgl. FISCHER, RÖDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3758; C. 1902. I. 53; WHEELER, JOHNSON, Amer. Chem. J. 31. 593; C. 1904. II. 240.) Das Uracil (2,4-Dioxyypyrimidin) gewannen GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3379; C. 1903. II. 1192) durch Reduktion und Entmethylierung des Dimethoxychlorpyrimidins, das BÜTTNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 2235; C. 1903. II. 448) aus Na-Methylat und 2,4,6-Trichlorpyrimidin erhalten hatte. In der gleichen Weise suchte der Vf. von dem 5-Methyl-2,4,6-trichlorpyrimidin (s. vorstehendes Referat) zum *Thymin* (*5-Methyl-2,4-dioxyypyrimidin*) zu gelangen. — Durch mehrstündiges Stehen einer methylalkoh. Lsg. des 5-Methyl-2,4,6-trichlorpyrimidins mit einer Na-Methylatlg. wurde das *5-Methyl-2,4-dimethoxy-6-chlorpyrimidin*,  $C_4N_2Cl(CH_3)(OCH_3)_2$ , dargestellt. Flache Nadeln aus PAc., F. 76—77°; destilliert unzers.; sl. in Chlf. und A., l. in Lg., Ä., PAe., fast unl. in W. Aus den Lsgg. in konz. HCl und Eg. wird die Base durch W. unverändert gefällt. — Au-Salz. Nadelchen. — Pt-Salz. Nadelchen. — Die Dimethoxyverb. gab bei der Reduktion durch Zn und konz. HCl in absol.-alkoh. Lsg. eine Lsg., aus der nach dem Verjagen des A. bei der Dest. mit W. bei ca. 55° in geringer Menge Nadelchen vom F. 113° übergangen. Aus der eingeengten rückständigen Lsg. schied KOH das *5-Methyl-2,4-dimethoxyypyrimidin*,  $C_4HN_2(CH_3)(OCH_3)_2$ , ab. Flache Nadeln aus PAe., F. 60°,  $Kp_{758}$ . 322°; in k. W. wl., reichlicher in der Wärme, sl. in A., Ä., Chlf., Lg., l. in PAe.; war mit Wasserdämpfen flüchtig und roch nach Hummer, gab mit  $K_4Fe(CN)_6$  eine gelbe, mit Jodwismutkalium eine rote Fällung. —  $HgCl_2$ -Salz. Kuglig zusammengeballte Nadeln. — Au-Salz. Nadelchen. —  $(C_7H_{10}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Viersseitige Tafeln; zers. sich bei 185°. — Beim Eindampfen des 5-Methyl-2,4-dimethoxyypyrimidins mit konz. HCl auf dem Wasserbade entstand das *Thymin*,  $C_5HN_3(CH_3)(OH)_2$ . Viersseitige Platten oder gezahnte Nadeln und Spiefse aus sd. W., F. 305—307°. — Beim Kochen mit  $POCl_3$  gab das Thymin das *5-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin*,  $C_4HN_2Cl_2(CH_3)$  (STEUDEL und KOSSEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 303; C. 1900. I. 967), F. 25°,  $Kp_{759}$ . 235° (Faden ganz im Dampf). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3408—11. 21/10. [2/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

J. König und J. Bettels, *Die Kohlehydrate der Meeresalgen und daraus hergestellter Erzeugnisse*. Nach einer Zusammenstellung bisheriger Arbeiten über Meeresalgen teilen Vf. eigene neue Unterss. mit, die hauptsächlich japanische Meeresalgen betreffen. Die untersuchten Algen zeigten im lufttrockenen Zustande:

Bezeichnung der Algenart	Wasser %	Gesamtstickstoffsubstanz %	W.-lösliche Stickstoffsubst. %	Ätherauszug %	Stickstofffreie Extraktstoffe %	Pentosane %	Methylen- pentosane %	Rohfaser %	Asche %	Chlornatrium %	Durch Dämpfen in W. l. Subst. i. %	
											an- organ.	organ.
Porphyra . . .	5,91	34,80	21,94	0,87	47,87	3,37	0,15	2,52	7,51	0,88	6,64	59,54
Porphyra tenera .	4,57	34,19	21,75	0,59	46,49	3,79	0,30	2,50	7,57	0,50	6,79	61,01
Gelidium raw . .	7,36	16,06	7,87	0,98	46,34	2,85	0,71	13,21	12,49	3,85	10,63	59,42
Gelidium bleached	6,82	17,31	7,37	0,73	50,47	3,41	1,13	13,39	5,74	0,73	3,68	59,40
Gelidium cartilagineum . . . .	13,00	17,00	7,37	0,80	40,16	3,35	0,91	12,90	11,88	0,30	9,37	54,22
Laminaria . . .	6,16	8,19	5,68	0,50	36,04	6,66	1,12	11,27	30,06	16,47	29,39	50,85
Laminaria japonica	4,20	7,81	5,44	0,39	37,02	8,12	0,84	12,33	29,29	16,71	27,30	54,29
Cystophyllum . .	16,82	8,12	3,13	0,50	16,35	8,79	1,33	25,91	21,18	5,31	17,10	36,61
Cystophyllum fusiforme . . . .	15,15	8,06	4,25	0,43	17,43	10,87	1,37	26,16	20,53	3,74	18,36	32,28
Enteromorpha compressa . .	14,17	9,06	5,50	0,20	36,28	7,37	16,52	5,30	12,12	2,55	7,73	61,77
Ecclonia bicyclis .	11,56	13,62	7,50	0,28	35,35	5,33	1,06	14,08	18,72	10,41	17,47	49,16
Undaria pinnatifida . . . . .	9,22	14,00	5,31	0,65	15,12	6,40	0,25	9,23	35,13	21,82	32,32	29,25

Hiernach besitzen die Meeresalgen eine sehr wechselnde Zus.; die Porphyraarten sind sehr reich an Protein, Laminaria, Cystophyllum und Enteromorpha sind reich an Pentosanen, letztere auch besonders reich an Methylpentosanen; der Aschengehalt ist mit Ausnahme von Gelidium bleached und Porphyra sehr hoch, und zwar bei den meisten offenbar auf offenem Meere schwimmenden Algen durch eine große Menge an NaCl. Andere Algen dagegen enthalten in der Asche mehr in W. unl. Bestandteile, u. das sind diejenigen, welche sich verkalkt haben, oder welche mit Muscheln, Schnecken etc. inkrustiert sind.

Zur Prüfung auf Kohlehydrate wurden die Algen mit einer 2%igen  $H_2SO_4$  im Verhältnisse zur Substanz wie 1 : 8 bei 3-stündigem Dämpfen unter 3 Atmosphären Druck im Autoklaven behandelt. Die Oxydation mit  $HNO_3$  behufs Nachweises von Schleim- und Zuckersäure wurde in der Weise ausgeführt, daß 5 g Algen, bezw. Agar-Agar mit 100 cem W. 1 Stunde lang bei 3 Atm. gedämpft, das Filtrat zur Trockne und der Trockenrückstand mit 30 cem  $HNO_3$  von D. 1,15 bis zu  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Vol. auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Die ausgeschiedene Schleimsäure wurde durch Ermittlung des F., die Zuckersäure im Filtrat hiervon durch den Gehalt des Silbersalzes an Silber festgestellt. Es lieferten in Prozenten der ursprünglichen Substanz an Schleimsäure: Porphyra 15,53%, Porphyra tenera 15,58%, Gelidium raw 15,09%, Gelidium bleached 15,67%, Gelidium cartilagineum 12,97%, Undaria pinnatifida 8,40%.



Die übrigen Algen lieferten keine oder nur so geringe Mengen Schleimsäure, daß sie für die Best. des F. nicht ausreichten. Von diesen lieferten aber *Enteromorpha compressa* und *Ecclonia bicyclis* Zuckersäure. Von Zuckerarten sind in den Algen enthalten Galaktose, Glucose, Fruktose, ferner Pentosen und Methylpentosen. Aus *Enteromorpha compressa* liefs sich bestimmt Rhamnose gewinnen.

Sodann untersuchten Vf. als Erzeugnisse aus Meeresalgen *Nori* und besonders *Agar-Agar*. Sie fanden letzteres aus 33% Galaktanen bestehend, bei der Hydrolyse bildete sich vorwiegend Lävulinsäure, als Zucker d-Galaktose. Möglicherweise liegt noch ein der Galaktose entsprechendes Dextrin vor. Die bei der Hydrolyse von *Agar-Agar* entstehende flockige Ausscheidung, 3,4—3,7%, ist Zellulose.

Schließlich wurden *indische*, sog. efsbare *Vogelneester*, untersucht, um die Frage zu entscheiden, ob diese aus Meeresalgen oder Seetangen aufgebaut oder nur ein Drüsensekret der Seeschwalben sind. Eine Probe von der Ostküste von Java hatte 10,4% W., 57,4% N-Substanz, 0,09% Fett, 22,0% N-freie Extraktstoffe, 0,0% Pentosane, 1,4% Rohfaser, 8,74% Asche. Durch Dämpfen in W. wurden l. 7,14% anorganische, 74,3% organische Stoffe. Bei der Hydrolyse wurde Galaktose nicht erhalten, bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub>, D. 1,15, weder Schleimsäure, noch Zuckersäure. Unter den Kohlehydraten liefs sich nur Fruktose mit Sicherheit nachweisen; dieselben scheinen der Inulingruppe anzugehören. Die efsbaren Vogelneester haben daher eine ganz andere Zus. und Konstitution als die ihnen in der M. äußerlich ähnlich erscheinenden Erzeugnisse aus Meeresalgen, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die efsbaren Vogelneester nur ein Erzeugnis des Speichels der Seeschwalbe bilden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 10. 457—73. 15/10. Münster i. W.)

WOY.

Hans Molisch, *Über den braunen Farbstoff der Phäophyceen und Diatomeen*. Die allgemeine Annahme, daß die braune Farbe der lebenden Chromatophoren bei den Braunalgen (Phäophyceen) auf der Anwesenheit des Phykophäins, eines braunen Farbstoffes, beruht, das gleichzeitig vorhandene Chlorophyll verdeckt, ist unrichtig. Das durch Kochen aus den Braunalgen gewinnbare Phykophäin ist in der lebenden Zelle gar nicht vorgebildet, sondern entsteht erst postmortal aus einem Chromogen. Im lebenden Chromatophor kommt vielmehr ein „braunes Chlorophyll“, das Phäophyll, vor, das durch chemische Veränderung in gewöhnliches Chlorophyll übergeführt wird. Das rasche Ergrünen der Braunalgen in h. Luft, in h. W., A. und anderen Fl. beruht auf der Umwandlung des Phäophylls in Chlorophyll. — Denselben Verhältnissen begegnet man bei den Diatomeen. Auch eine Phanerogame, die Orchidee *Neottia nidus avis*, enthält innerhalb der lebenden Chromoplasten einen braunen Farbstoff, der beim raschen Absterben der Zelle Chlorophyll liefert. — Aus den Phäophyceen und Diatomeen mittels absol. A. gewonnene Rohchlorophyllsgg. enthalten neben Chlorophyll und Carotin *Leukocyan*, einen neuen Körper, der mit sehr verd. HCl einen blauen oder blaugrünen Farbstoff, das *Phäocyan*, liefert. (Botan. Zeitung 1905. Abt. I. 132—44; Naturw. Rundsch. 20. 549 bis 550. 26/10.)

RONA.

L. Guignard, *Einige Tatsachen in Bezug auf die Geschichte des Emulsins; allgemeines Vorkommen dieses Enzyms bei den Orchideen*. Aus dem V. von Emulsin in *Lathraea squamaria* und *Monotropa Hypopitys* hat TH. BONDOUY gefolgert, daß das V. dieses Enzyms mit dem Parasitismus in Beziehung steht. Diese Folgerung ist jedoch unzutreffend, denn abgesehen davon das *Monotropa* kein Parasit, sondern ein Humussaprophyt mit Mykorrhizen ist, fehlt das Emulsin, wie Vf. konstatiert hat, in *Orobanche Galii* und *O. Epithimum*. Um nun die Frage zu entscheiden, ob die Ggw. von Emulsin mit dem V. von Mykorrhizen in Beziehung steht, hat Vf. zunächst die Orchideen auf die Ggw. von Emulsin unters. und dabei folgendes ge-

funden. Bei allen untersuchten, einheimischen, wie ausländischen Orchideen enthielten die unterirdischen oder Luftwurzeln Emulsin. In den Knollen, Stengeln und Blättern fand sich das Enzym nicht ständig, und in den Fällen, wo es vorhanden war, fast stets in weit geringerer Menge, als in den Wurzeln. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 637—44. [23/10.\*])  
DÜSTERBEHN.

M. Bamberger und A. Landsiedl, *Beiträge zur Chemie der Sklerodermeen*. I. *Lycoperdon Bovista*. Den von den Vf. (Monatshefte f. Chemie 24. 218; C. 1903. II. 56) in *Lycoperdon*arten nachgewiesenen *Harnstoff* (vgl. auch SCHMIDT und GAZE, Arch. der Pharm. 243. 79; C. 1905. I. 924) fanden sie beim Bovist in der wss. Fl., welche beim Eintritt der Reife durch die Differenzierung des Hymeniums zur Ausscheidung kommt; sie zerschnitten unreife Boviste aus dem Pitztale in Tirol drei Tage nach dem Einsammeln, legten die Stücke in 96%igen Weingeist und ließen unter Luftabschluß einige Wochen stehen. Der gebildete Extrakt wurde kolliert, abgepresst und, wie im Original angegeben, untersucht. In ihm wurden *Tyrosin* und weiße, seidenglänzende, nicht ohne Zers. schmelzende, sehr N-reiche Nadeln gefunden, die gegen 215° gelb, gegen 240° dunkelbraun werden, ohne zu schmelzen, die ll. sind in NaOH, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbroter Farbe übergehen, mit verd. HNO<sub>3</sub> (1:1) einen zitronengelben Rückstand geben, der durch NaOH tiefrot gefärbt wird, mit MÖRNER'S Tyrosinreagens beim Kochen, ebenso mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine intensiv gelbbraune Lsg., mit Phosphorwolframsäure einen gelben pulverig-flockigen Nd. liefern.

Den Rückstand nach dem Abpressen kochten die Vf. sofort mit 96%igem A. aus, pressten ihn wieder ab und erhielten bei seiner Unters. N-freie, cholesterinartige Körper, von denen zwei zur Gruppe des *Ergosterins* gehören, Nadeln aus Ä. oder sechseckige Plättchen aus A., F. 158—159°, resp. 163,5—164°; ll. in h. Ä., wl. in A., sll. in Chlf. und eine N-haltige, anscheinend zur Gruppe der *Cerebroside*, welche bisher nur im Tierreich nachgewiesen war, gehörige, die unl. in KNaOH u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war, von letzterer beim Erwärmen unter Bräunung zers. wird, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, eine Substanz liefert, die FEHLING'SCHE Lsg. reduziert; die Substanz wird bei 165° gelb, schmilzt zwischen 180—200° zu gelbbraunen Tropfen u. gibt beim Kochen mit W. einen Kleister von spermaähnlichem Geruch. (Monatshefte f. Chemie 26. 1109—18. 23/9. [23/6.\*] Wien. Lab. f. allgem. Experimentalchemie a. d. techn. Hochschule.)  
BLOCH.

C. Hartwich u. G. Håkanson, *Über Glyceria fluitans, ein fast vergessenes einheimisches Getreide*. Vf. geben eine historische Übersicht über den im Verschwinden begriffenen Schwaden, auch Manna genannt, *Glyceria fluitans*. Eine aus Warnau bei Havelberg stammende Probe hatte 13,5% W., 9,7% Eiweiß, 0,43% Fett, 75,1% Stärke u. Zucker, 0,21% Rohfaser, 0,61% Asche. Der Schwaden besteht aus durchschnittlich 2,5 mm langen Körnern mit dünnwandigem, stärkeführendem Parenchym. Die Körner sind ähnlich denen des Hafers zusammengesetzt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 473—78. 15/19. Zürich. Pharm. Abteilung d. Eidgenöss. Polytechnikums.)  
WOY.

Jules Lefèvre, *Neue Untersuchungen über die Entwicklung grüner Pflanzen bei Abwesenheit von Kohlensäure in einem Amide enthaltenden künstlichen Nährboden*. In Verfolg seiner früheren Versuche (S. 558) zeigt Vf., daß schwache Entw. von Kohlensäure bei Ggw. von viel Baryt keinen merkbaren Einfluß auf die Entw. grüner Pflanzen unter der Glocke hat, u. ein entsprechend mit Amiden versehener Nährboden die Entw. dieser Pflanzen zuläßt. — Die Kohlensäure des Nährbodens



wird von den Wurzeln nicht absorbiert; jedenfalls wird sie von der Pflanze nicht ausgenutzt, wenn sie auf diesem Wege aufgenommen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 664—65. [23/10.\*])  
 RONA.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure*. I. Um die chemische Stofffolge bei der Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen aufzuklären, stellte Vf. Verss. über das Verhalten der  $\text{CO}_2$  unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung, als einer besonders geeigneten Energiequelle bei diesem endothermischen Vorgang, an (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 3593—96; C. 1904. II. 1549). Die Zwischenprodd. der  $\text{CO}_2$ -Assimilation sind noch unbekannt; doch geben die faßbaren Abbauprodd. der Zuckerverbrennung bei der alkoh. Gärung u. bei den Oxydationsvorgängen des tierischen Organismus (BUCHNER und MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 621; C. 1905. I. 828; STOKLASA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 664; C. 1905. I. 686) physiologische u. chemische Anhaltspunkte dazu, wegen der möglichen Beziehungen zwischen pflanzlicher Synthese und tierischem Abbau. Es zeigte sich in der Tat, daß man die Synthese bis zum Kohlehydrat experimentell über die gleichen Phasen erreichen kann, die bei dem umgekehrten Vorgang der Kohlehydratverbrennung zu  $\text{CO}_2$  und W. berührt werden, wenn man, von  $\text{CO}_2$  u. W. ausgehend, die zuerst entstehenden Prodd. weiter entsprechend in Rk. bringt. — Zur Erzeugung der Schwingungen diente ein großer Ruhmkorff mit einer Maximalfunkenlänge von ca. 150 mm, als Stromquelle eine Batterie von fünf hintereinander geschalteten Akkumulatoren. Der Elektrisator wich in der Form von den bisher gewählten App. wesentlich ab (cf. Original). Bei den Verss. wird durch die Ggw. der Reaktionsflüssigkeit im Entladungsraum unter dem Reaktionsgas dafür gesorgt, daß alle in der Fl. l. Zwischenprodd. möglichst schnell gelöst und so der weiteren Einw. der Entladung entzogen und sie als Ausgangsprodd. neuer Verss. benutzt werden können.

II. 1. Kohlensäure und Wasser. Bei der Einw. der stillen Entladung auf feuchte  $\text{CO}_2$  entstehen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ; letztere nach dem primären Zerfall der  $\text{CO}_2: 2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ ;  $2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOOH}$ . — Formaldehyd tritt nicht auf. — 2. Kohlenoxyd u. W. Es entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ . —  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  u.  $\text{HCOOH}$  müssen als erste Reduktionsprodd. der feuchten  $\text{CO}_2$  angesehen werden. — 3. Kohlensäure, Wasserstoff und W. gaben  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  als Reaktionsprodukte. Die Ameisensäuremenge ist gegenüber der in den Verss. mit feuchter  $\text{CO}_2$  ohne  $\text{H}$  gestiegen. — 4. Kohlenoxyd, Wasserstoff und W. Die Rk. lieferte  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  u. beträchtliche Mengen  $\text{CO}_2$ . Bei dieser Kombination tritt der  $\text{CH}_2\text{O}$  gegenüber der  $\text{HCOOH}$  sehr in den Vordergrund. — 5. Kohlensäure, W. u. Sauerstoffdepolarisator. Als Depolarisator wurden Aldehyde (Benzaldehyd, Salicylaldehyd) und leicht oxydable Stoffe, wie Pyrogallussäure, benutzt. Im resultierenden Gasgemisch ist kein  $\text{O}$ , reichlich  $\text{CO}$  und dementsprechend stärkere B. von  $\text{HCOOH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ . — Genau so wie die leicht oxydablen Körper wirkte das Chlorophyll unter dem Einfluß der stillen Entladung. — 6. Formaldehyddampf mit Wasserdampf gemischt zerfällt in  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ; in kleinerem Betrage treten  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  auf. Ameisendampf mit Wasserdampf gemischt verhält sich ganz ähnlich. Da Essigsäure zum Teil in  $\text{CH}_4$  u.  $\text{CO}_2$  zerfällt (MAQUENNE, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 39. 306; C. 83. 593; DE HEMPTINNE, Z. f. physik. Ch. 25. 284; C. 98. I. 818), so kann man mit Sicherheit auch auf den Eintritt des entgegengesetzten Prozesses der Essigsäurebildung folgern. Durch weitere Reduktion der Essigsäure, vielleicht auch aus  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  entsteht Alkohol; auch Methylalkohol dürfte als Zwischenprodukt bei der Assimilation auftreten (SLOSSE, Bull. Acad. roy. Belgique 35. 547; C. 98. II. 421). Bei der Versuchsanordnung des Verfassers konnte jedoch bis jetzt die Bildung von

Alkohol noch nicht sicher festgestellt werden. — 7. Alkohol und Wasser gibt bei Ausschluss von  $\text{CO}_2$  keine Spur eines Kohlehydrats. Der Alkohol zersetzt sich in gesättigte und ungesättigte KW-stoffe,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  und wenig  $\text{CO}_2$ , außerdem  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ . Ein Teil des A. wird zu Acetaldehyd oxydiert. — A., W. und Kohlensäure. Acetaldehyd entsteht höchstens in Spuren;  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ , KW-stoff,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  treten auf. Die Menge des  $\text{CO}$  ist bedeutend gestiegen. Die Reaktionsflüssigkeit zeigt sämtliche Rkk. eines Zuckers an. Beim Abdampfen der Lsg. auf dem Wasserbad hinterblieb ein gegen Lakmus wenig sauer reagierender Sirup, der, in W. gelöst, die Polarisationsenebene nicht dreht, mit  $\text{NaOH}$  Gelbfärbung, mit Resorcin oder Diphenylamin und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Rotfärbung, mit  $\alpha$ -Naphthol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die charakteristische Farbrk. gibt, FERLINGSche Lsg. kräftig reduziert, mit Phenylhydrazin ein in Nadeln aus verd. A. kristallisierendes Osazon (0,2 g) — F. 160 bis  $164^\circ$ , gegen  $180^\circ$  Zers. — liefert. (Z. f. Elektrochemie 11. 745—52. 27/10. Vortrag geh. auf der 12. Hauptversammlung der deutsch. Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie. 2/6.)

RONA.

Arthur Scheunert, *Über die Verdauung des Pferdes bei Körperbewegung und Arbeit.* (Landw. Jahrb. 34. 805—27. 23/10. Dresden. Physiol.-chem. Abt. der tierärztl. Hochschule. — C. 1905. II. 778.)

RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Thomann, *Der Wert und die Wirksamkeit einiger neuer Desinfektionsmittel.* Vf. bespricht eine Anzahl fl. Desinfektionsmittel, die in den letzten Jahren auf den Markt gekommen sind, wobei er zwischen Kresol- u. Formaldehydpräparaten unterscheidet. Um eine Gleichmäßigkeit in der Wrkg. der *Kresolseifenlsgg.* des Handels herbeizuführen, sei es notwendig, dass die Pharmakopöen nur m- und p-Kresol als Ausgangsmaterial zur Darst. dieser Präparate zulassen. *Sapiform*, ein neues geruchloses, anscheinend lysoformähnliches Desinfektionsmittel, besitzt nach den Unterss. des Vfs. stärkere desinfizierende Eigenschaften, als das Lysoform, ohne aber in allen Fällen die Wirksamkeit des Lysols zu erreichen. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 579—80. 21/10. Bern.)

DÜSTERBEHN.

A. P. Lidow, *Naphtenseife, ein neues Desinfektionsmittel.* Nach CHLOPIN können *Naphtensäuren* hinsichtlich ihres Preises und ihrer antiseptischen Wirkung mit der sehr teuren Carbonsäure konkurrieren. *Naphta* und *Masut* enthalten zwischen 0,83 bis 1,3% Naphtensäuren, die sich hauptsächlich in den schwereren Fraktionen des Kerosins und Solaröles finden und gegenwärtig aus den alkal. Reinigungsprodd. des Kerosins gewonnen werden. Das Gemisch der rohen Naphtensäuren stellt eine dunkle, leicht bewegliche Fl. dar, D. im Mittel 0,965, Kp. bis zu  $360^\circ$  unzers.; SZ. der gereinigten destillierten Naphtensäuren ca. 266, die der ungereinigten ca. 220; Jodzahl der letzteren noch wegen ihres Gehaltes an KW-stoffen 1,4—3,9. Die SS. verseifen sich sehr leicht, doch müssen zur Darst. fester Seifen den Naphtensäuren 25—30% tierisches Fett oder Kokosöl zugesetzt werden. Rationeller ist es aber nach Vf., die Naphtensäuren (etwa 1—5%) fertiger Seife zuzusetzen, um dadurch eine desinfizierende Seife zu gewinnen. So vermindert z. B. ein Zusatz von 3% freier Naphtensäuren zu neutraler Oleinseife deren Charakter keineswegs; die SS. sind gleichmäßig in der Seifenemulsion verteilt. Wahrscheinlich können die rohen Naphtensäuren direkt verwertet werden. Für spezielle Zwecke eignet sich eine dicke Emulsion aus fl. Kaliseife u. freien Naphtensäuren. (Führer durch die Fettindustrie 1905. 107; Seifensiederzeitung 32. 834. 1/11.)

ROTH-Breslau.



H. Lührig, *Zur Kenntnis des Holunderbeersaftes*. Vf. hat auf dem Chemnitzer Markt aufgekaufte Beeren entstielt, zerquetscht und die Fruchtmaische in lose bedeckten Gläsern einige Zeit, meist 3—4 Tage, der Selbstgärung überlassen. Sodann wurde der Saft im Koliertuch abgepresst und abermals zwecks Klärung 48 Std. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach der darauffolgenden Filtration wurde die Analyse in der bei Fruchtsäften üblichen Weise vorgenommen. Die Vergärung ist sehr verschieden ausgefallen. 10 verschiedene Proben hatten in 100 ccm Saft 0,96—2,46, im Mittel 1,77% A., D<sup>16</sup>. des entgeisteten Saftes 1,0193 bis 1,0477, i. M. 1,0304, Extrakt direkt 4,53—11,88, i. M. 7,41 g, indirekt 4,99—12,35, i. M. 7,86 g, freie S., als Äpfelsäure berechnet, 0,576—1,193, i. M. 0,925 g, Mineralstoffe 0,770—1,008, i. M. 0,872 g, und zwar in W. l. 0,638—0,881, i. M. 0,708 g, in W. unl. 0,127—0,204, i. M. 0,165 g, Alkalität der Asche 9,20—12,90, i. M. 10,84 ccm n. S., Polarisation nach Inversion im 200 mm-Rohr —0,5 bis —2,5, i. M. 1,23°. (Pharm. Centr.-H. 46. 829—31. 26/10. [Okt.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

Woy.

### Analytische Chemie.

Schumacher, *Kohlenstoffbestimmungsapparat*. Nebenstehend abgebildeter App., Fig. 52, unterscheidet sich von dem bekannten Corleiskolben — abgesehen von der verbesserten Kühlung — dadurch, daß der Kochkolben vollständig ohne Rohransatz ist und die angenehm leicht ersetzliche und gut zu reinigende Form der „Erlenmeyer“ hat. Die Dämpfe passieren eine Schlangenhöhre, um dann in eine Kugel einzumünden, die von W. berieselt wird; sie werden so vollkommen kondensiert. Das lästige Rücksteigen der Fl. vor dem Kochen wird durch die untere Erweiterung vermieden. Die Fl. muß einen weit größeren Weg wie bei den Corleiskolben zurücklegen, um in den Natronkalkturm zu gelangen. — Gesetzlich geschützt. Zu beziehen von STRÖHLEIN und CRE., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 29. 1087. 11/10.)

BLOCH.



Fig. 52.

O. Mohr, *Die Anwendung des Zeisschen Eintauchrefraktometers im Brauereilaboratorium*. Vf. gibt eine genaue Beschreibung des ZEISSschen Eintauchrefraktometers neuester Bauart und der ACKERMANNschen automatischen Rechenscheibe. Beide Apparate sind in der Bieranalyse sehr gut verwendbar. Wie Vf. sich durch Unters. einer Anzahl Biere überzeugte, stimmen die auf übliche Weise erhaltenen Zahlen für A. und Extrakt mit den durch das Eintauchrefraktometer erhaltenen Werten sehr gut überein. (Wchschr. f. Brauerei 22. 616—20. 28/10.)

Woy.

G. Lunge u. E. Berl, *Zur Untersuchung von Mischsäuren aus Schwefelsäure und Salpetersäure*. Die Unters. von Mischsäuren erfordert große Aufmerksamkeit. Die Proben sind in der Kugelhahnpipette abzuwägen, bei deren Entleerung man natürlich auch jeden Verlust an Dämpfen vermeiden muß. Die Beobachtung, daß bei der bisher üblichen, in LUNGEs Taschenbuch für Sodafabrikation aufgenommenen Untersuchungsweise bisweilen mehr als 1% Differenz im Salpetersäuregehalt auftrat, hat die Vff. veranlaßt, eine Nachunters. der Methoden auszuführen, deren Er-

gebnis folgendes war: Die Unters. von Mischsäuren wird in richtiger Weise so geführt, daß man a) die Gesamtacidität, b) den Permanganattiter, c) den Gesamtstickstoff durch das Nitrometer ermittelt.  $\text{HNO}_3$  ergibt sich dann aus  $c-b$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $a-c$ . In besonderen Fällen kann man die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  direkt auf gewichtsanalytischem Wege bestimmen, ebenso die  $\text{HNO}_3$  durch die Nitronmethode, unter Berücksichtigung der salpetrigen S., doch wird letzteres den Gehalt an  $\text{HNO}_3$  leicht zu niedrig erscheinen lassen. Die Abrauchmethode ist für genauere Bestst. zu verwerfen, weil sie zu wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. infolge davon indirekt zu viel  $\text{HNO}_3$  anzeigt, wenn auch in vielen Fällen dieser Fehler nicht sehr groß sein wird. (Z. f. angew. Ch. 18. 1681—87. 27/10. [12/7.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) Wox.

**Joseph Torrey**, *Eine vollkommen neue Methode zur Bestimmung von Kautschuk*. Zur Best. von *Kautschuk*, speziell in vulkanisierten Kautschukprodd. empfiehlt Vf. die folgende *kolorimetrische* Methode, die darauf beruht, daß Kautschuk beim Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) in einen in Alkali mit tieferer Farbe l. Körper übergeführt wird.

0,1 g reiner, gefällter Kautschuk wird in einem Reagensglase mit 2 ccm reiner  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) versetzt und im Wasserbade auf  $50-60^\circ$  erwärmt, bis die Einw. vollkommen vorüber ist, dann wird noch 20 Minuten lang auf  $95-100^\circ$  erbitzt. Nun werden 10 ccm W. und 20 ccm NaOH-Lsg. (1 : 4) zugesetzt, vorsichtig gemischt und nochmals 10 ccm W. zugefügt. Darauf wird filtriert und das Filter ausgewaschen, bis das Waschw. farblos abläuft. Das Filtrat wird auf 250 ccm gebracht und ca. 100 ccm in ein Reagensglas von annähernd 120 ccm Fassungsvermögen gebracht. Diese 0,1 g Kautschuk in 250 ccm enthaltende Vergleichsfl. ist strohgelb gefärbt.

Zur Ausführung der Best. ist es erforderlich, wie bei den üblichen Methoden, die zu untersuchende Probe durch Extraktion mit Aceton, Pyridin u. alkoh. NaOH von organ. Beimengungen zu befreien. Von der so vorbereiteten Probe wird 0,1 g genau in der beschriebenen Weise mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) behandelt, mit den gleichen Mengen W. und NaOH versetzt, filtriert und das Filter ausgewaschen. Die so erhaltene Lsg. (oder wenn die Färbung sehr tief ist, nur die Hälfte derselben) wird in einem Reagensglase, das denselben Durchmesser hat, wie das Vergleichsrohr, mit W. unter beständigem Rühren versetzt, bis die Färbung mit der Färbung der Vergleichsfl. übereinstimmt, und dann das Volumen der Versuchslsg. gemessen.

Der Prozentgehalt der Probe an Kautschuk ( $P$ ) wird nach der Gleichung  $P = \frac{a V}{250}$  berechnet.  $V$  bedeutet das Volumen der Versuchslsg. bei dem Punkte, wo ihre Färbung mit der der Vergleichsfl. übereinstimmt,  $a$  ist gleich 100%, weniger dem prozentualen Gesamtverlust, den die Probe bei den vorangegangenen Extraktionen erlitten hat. Ist nur die Hälfte der Lsg. verd. worden, so ist das Resultat zu verdoppeln.

Die Resultate sind gut. Duplikatbest. stimmen in der Regel innerhalb 0,5% überein. Der Mineralgehalt der Proben kann aus der Differenz ermittelt werden. (The India Rubber Journal 30. 417—18. 9/10.)

ALEXANDER.

**Joseph Torrey**, *Ergänzende Notiz über die Bestimmung von Kautschuk*. (Vgl. das vorst. Ref.) Die Vergleichsfl. braucht nicht für jede Best. frisch bereitet zu werden. Vor direktem Sonnenlicht geschützt, ist sie ca. 10 Tage unverändert haltbar, verblasst aber dann und kann nicht mehr verwendet werden. Vf. weist sodann auf die Schwierigkeit der Probenahme hin u. empfiehlt, in wichtigen Fällen mehrere, voneinander unabhängige Best. auszuführen und das Mittel derselben zu nehmen. Nachdem es durch die angegebene Methode möglich geworden ist, den Kautschuk-



gehalt einer Probe innerhalb 1% in einfacher Weise zu bestimmen, hält es Vf. für erforderlich, daß eine ebenso einfache Methode für die Best. des Vulkanisationskoeffizienten aufgefunden wird. Vf. ist der Meinung, daß sich eine solche Methode nicht auf eine direkte S-Best., sondern auf die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks gründen müsse, und stellt Mitteilungen, die zur Lsg. dieses Problems dienen können, in Aussicht. Am Schluß beschreibt Vf. einen für die Extraktion von Kautschukproben besonders geeigneten Extraktionsapparat. (Im Original abgebildet.) (The India Rubber Journal 30. 467. 23/10.)

ALEXANDER.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 164605 vom 27/9. 1903. [1/11. 1905].

Arthur Edward Cattermole, Highgate, London, *Verfahren zur Aufbereitung von Erzen unter Anwendung von Öl und Wasser*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim Verrühren von zerkleinertem Erz in mit ganz geringen Ölmengen versetztem, angesäuertem oder alkal. gemachtem W. die metallischen Bestandteile des Gesteins mit einem feinen Überzug bedeckt werden, während die tauben Gesteinstelle, welche W. saugen, nahezu unbeeinflusst bleiben; infolgedessen ballen sich die metallhaltigen Erzbestandteile zu kleinen Kugeln zusammen. Diese können nunmehr infolge ihres größeren D., u. wenn dies nicht, so doch jedenfalls auf Grund ihres größeren Volumens auf beliebige mechanische Weise (durch Stromsichter od. dgl.) von der Gangart getrennt werden. Die Wrkg. des Öles wird bedeutend verstärkt, wenn das Öl vor dem Vermischen mit dem sauren, alkal. oder auch seifigen W. zur Emulsion gebracht wird, wozu sich beispielsweise W. mit einem kleinen Zusatz von Seife eignet. Das Erz kann auch als Erzbrei, d. h. mit W. verrührt, zugeführt werden, so daß das Öl nur mit durch W. zunächst angefeuchteten Erzteilchen in Berührung kommt. Ferner können dem Rührbade Stoffe, wie Reinerzpulver oder schon fertige Ölerzballen zugesetzt werden, deren physikalische Affinität zum Öl das Agglomerieren der metallhaltigen Erzteile und damit die B. der mit Öl überzogenen Erzballen unterstützt. Um das Öl nach Trennung der Erzballen von der Gangart wieder zu gewinnen, können die Ballen mit verstärkten Emulsionsmitteln behandelt werden, wobei das Abstreifen der Ölschichten durch Abreiben unterstützt werden kann. Die Verstärkung des Emulsionsmittels kann durch Vergrößerung seiner Menge oder der in Lsg. befindlichen Base oder beider bewirkt werden. Das Öl wird in verd. Emulsion zurückgewonnen und durch Absitzenlassen vom W. getrennt. Die abgeschöpfte oder konz. Ölflüssigkeit dient dann zur frischen Erzausbringung (vgl. auch Pat. 163750, S. 1297).

Kl. 1a. Nr. 165418 vom 14/6. 1903. [11/11. 1905].

William Jamieson u. Francis James Odling, Melbourne (Austral.), *Verfahren zur Aufbereitung von Zinkblende mit einem Ganggestein von geringer Säureempfindlichkeit*. Das Erz (Zinkblende) wird zunächst so fein gepulvert, daß Erz- und Gesteinsteilchen voneinander getrennt sind, worauf es in angefeuchtetem Zustand der Einw. von Chlor so lange ausgesetzt wird, bis die Oberfläche der Blendekörner angeätzt ist. Dadurch erlangen letztere die Eigenschaft, sich, wenn sie einer Schüttelbewegung ausgesetzt werden, in kleinen MM. zusammenzuballen, welche von den

anderen Teilen des Erzes und des Steines leicht mechanisch (auf Schüttelherden) geschieden werden können. Enthält das Erz *Bleiglanz*, so wird demselben vorteilhaft vor der Chlorbehandlung ein l. Sulfat (Zinksulfat, Glaubersalz) zugesetzt, um eine Einw. des Chlors auf den Bleiglanz zu verhindern. Das Chlor kann in Gasform oder in W. gel., auch in Form einer leicht zersetzlichen Chlorverb. angewandt werden.

Kl. 4g. Nr. 164215 vom 9/7. 1904. [2/11. 1905].

**Richard Fleischhauer**, Merseburg, *Düse für Bunsenbrenner*. Bei diesem Bunsenbrenner ist der Gasaustrittsschlitz in einer Aushöhlung des Düsenkörpers angebracht, und die Länge des Schlitzes wird durch einen unter der Düsenplatte gelagerten Schieber verändert; dieser ist nun so dicht unterhalb der konkaven Oberfläche des Düsenkörpers geführt, dafs er mit seiner Oberfläche oder oberen Mantelfläche die gewölbte Oberfläche des Düsenkörpers berührt oder schneidet. Durch diese Führung des Schiebers soll die Reibung des Gases beim Austritt aus der Düse auf das Mindestmafs beschränkt werden. Um die Reibung des Gases am Kopfende des Schiebers herabzumindern, kann das Kopfende abgeschrägt oder ausgehöhlt werden. Infolge des Umstandes, dafs der Gasstrom unabgelenkt und ohne Reibung ausströmen kann, verbreitert sich, nach Angabe der Patentschrift, das ausströmende Gas kegelförmig u. reißt infolgedessen die Luft kräftig mit sich fort.

Kl. 4g. Nr. 165 069 vom 26/4. 1905. [2/11. 1905].

**Julius Braunschild**, Paris, *Blaubrenner für flüssige Kohlenwasserstoffe*. Blaubrenner für fl. KW-stoffe sind u. a. auch so eingerichtet, dafs am oberen Innenrand eines Runddochtes oder eines rundgelegten Flachdochtes durch eine kleine Vergaserflamme Brennstoffdämpfe erzeugt werden, die hierauf durch einen zwischen der äußeren Seite des Dochtrohres u. einer Luftzuführungsröhre in die Höhe steigenden Luftstrom von der Außenseite des Dochtes fortgeblasen werden. Etwas weiter oben verbrennen dann die Brennstoffdämpfe mit Hilfe eines oder mehrerer aus einem Flammenteiler seitlich in dieselben eindringenden Luftstromes vollständig mit blauer Flamme. Dieselbe befindet sich aber in einem labilen Zustande, d. h. die Flamme gerät in pendelnde Bewegung, und die dadurch erzeugten Schwingungen zerstören rasch den etwa in die Flamme gehängten Glühkörper u. bringen außerdem einen unangenehmen brummenden Ton hervor. Dieses soll nun durch eine besondere Führung des aufsteigenden Brennstoffdampfstromes mittels Prellkappen u. dgl. vermieden werden, wodurch auch eine innige und von nachteiligen Stößen freie Vermischung der Brennstoffdämpfe mit Luft erzielt wird.

Kl. 38h. Nr. 163817 vom 15/5. 1904. [10/10. 1905].

**Karl Heinrich Wolman**, Idaweiche, O.-Schl., *Aus einem oder mehreren Salzen von Mineralsäuren bestehende Imprägnierflüssigkeit für Holz oder andere Faserstoffe*. Beim Imprägnieren von Holz mit Mineralsäuresalzen spalten einige wegen ihrer Neigung, basische Salze zu bilden, bei ihrer Einw. auf das Holz freie S. ab, die sehr ungünstig auf das Holz einwirkt und es oft in kurzer Zeit zerstört. Um dies zu vermeiden, werden den die genannten Salze enthaltenden Imprägnierflüssigkeiten Salze schwächerer organischer S. (z. B. *Ammoniumacetat* oder *Ammoniumformiat*) zugesetzt, infolgedessen die im Holz frei werdende Mineralsäuren durch die an die organische S. gebundene Basen sofort neutralisiert wird, während die Einw. der in Freiheit gesetzten organischen S. auf das Holz unbedeutend ist; zudem verdampft diese S., wenn es sich, wie bei Verwendung von Formiaten oder Acetaten, um Ameisen- und Essigsäure handelt, leicht aus dem Holze.



**Kl. 40 a. Nr. 163409** vom 8/8. 1903. [28/10. 1905].

**O. Fröhlich**, Berlin, *Verfahren zum Auslaugen von kupferhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen mittels Eisenchlorür- oder Ferrosulfatlösung unter gleichzeitiger Einführung von Luft in den Laugungsbehälter*. Um eine lebhaft einw. der in der Trübe aufsteigenden Luftblasen herbeizuführen und damit den Laugungsvorgang zu beschleunigen, wird die Trübe in dem Laugungsbehälter, an dessen Boden die Luft eingeblasen wird, mittels einer in einem senkrecht angeordneten Rohrstück sich schnell drehenden Schnecke im Kreislauf gehalten.

**Kl. 40 a. Nr. 163410** vom 18/11. 1904. [24/10. 1905].

**Ernst Enke**, Kattowitz, O.-S., *Verfahren der Sulfatisierung von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art durch Verschmelzen mit Sulfaten*. Nach dem neuen Verf. werden die Erze mit solchen Mengen von sauren Alkalisulfaten, besonders von Natriumdisulfat oder Eisensulfat oder Gemischen derselben gemischt, das die bei der Schmelzung Sulfate bildenden Basen die erforderliche Menge Schwefelsäure aus den zugefügten Schwefelsäureverb. erhalten. Dabei ist Gewicht darauf zu legen, das der Schmelzprozess bei *Luftabhaltung* stattfindet, und das die Temperatur so hoch getrieben wird, das die anfänglich gebildeten Eisensulfate sich dabei in Oxyde des Eisens und Schwefelsäure spalten, so das letztere im Entstehungszustande mit einer in der Schmelze vorhandenen, sulfatbildenden Base in Verbindung tritt, infolge dessen diese Schwefelsäure nicht verloren geht und entsprechend an Bisulfatzusatz gespart wird, während die Dissociationstemperatur der anderen Metallsulfate noch nicht erreicht wird, wodurch bei der späteren Auslaugung eine eisenfreie und an basischen Metallsulfaten möglichst geringhaltige Lsg. erreicht wird. Die Verwendung von Eisensulfat hat besonders den Zweck, das die auszulaugenden Schmelzen so mit Eisen angereichert werden, das der ausgelaugte Rückstand ein verkaufsfähiges *Eisenrot* gibt. Neu an dessen Verf. ist, das der Schmelzprozess unter Luftabschluss stattfindet.

**Kl. 40 a. Nr. 163473** vom 3/4. 1904. [9/10. 1905].

(Für die diesem Patent zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität vom 6/5. 1903 auf Grund der franz. Anmeldung anerkannt worden.)

**Miranda Malzac**, Paris, *Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelmetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Metallhydroxyden*. Zur Entschwefelung der Schwefelminerale von Kupfer, Silber, Zink, Kadmium, Nickel u. Kobalt unter gleichzeitiger Umwandlung in die ammoniaklöslichen Hydroxyde dieser Metalle werden die genannten Schwefelmetalle in feiner Zerteilung der gleichzeitigen Einw. von wss. Ammoniak und Luft ausgesetzt. In Ggw. der ammoniakalischen Lsg. zers. der Sauerstoff der Luft z. B. das Schwefelkupfer  $\text{Cu}_2\text{S}$  des Erzes, wobei entsprechend der Gleichung  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O} + \text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuOH} + \text{S} + \text{NH}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  der Schwefel in Freiheit gesetzt wird unter B. von Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , welches in dem vorhandenen wss. Ammoniak gel. und unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Hydroxyd verwandelt wird.

**Kl. 40 b. Nr. 163411** vom 22/11. 1904. [24/10. 1905].

**Alfons Mahlke**, Dresden-Plauen, *Verfahren zum Legieren verschieden schwerer Metalle*. Um verschieden schwere Metalle ohne durch Oxydation bewirkte Metallverluste zu legieren, werden Bruchstücke des leichteren Metalles zunächst auf dem Boden des Schmelztiegels, ohne das sie die Seitenwände des Tiegels berühren, aufgeschichtet und dann allseitig mit Bruchstücken des schweren Metalles bedeckt, worauf die Zwischenräume zwischen den Bruchstücken durch Übergießen mit einem vorher verflüssigten Teile des schweren Metalles ausgefüllt werden, behufs Erzielung

eines Abschlusses des leichteren Metalles von der äußeren Luft, worauf nach Hinzufügung des Restes des schweren Metalles die ganze M. eingeschmolzen wird.

**Kl. 40 c. Nr. 163412** vom 14/8. 1903. [20/10. 1905].

**Rudolf Mewes**, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallen oder Metalllegierungen aus ihren Oxyden, Carbonaten, Aluminaten und dergl. unter Beimischung von Kohle und einem geeigneten Flussmittel aus Halogenverbindungen.* Das neue Verf. gestaltet sich dadurch zu einem kontinuierlichen, dafs man das bei der feurigflüssigen Elektrolyse einer geeigneten Metallhalogenverb. frei werdende Halogen in einem mit dem elektrischen Ofen verbundenen Raum u. durch das dort befindliche, glühend erhaltene, aus Oxyden, Carbonaten, Aluminaten u. dergleichen Metallverb. und Kohle und Metallhaloid bestehende Gemisch leitet, so dafs das Halogen sich erst in diesem Ofenteil mit dem Metallradikal der benutzten glühenden Sauerstoffverb. vereinigen, u. der frei werdende Sauerstoff sich mit der beigemengten Kohle ebenfalls erst dort zu Kohlenoxyd, bezw. Kohlensäure verbinden kann, während das gebildete Metallhalogenid in den Elektrolysebehälter des Ofens fließt, um dort in Metall u. Halogen gespalten zu werden, welch' letzteres wieder in den mit den Metallverb. beschickten Teil des Ofens abzieht.

**Kl. 40 c. Nr. 163413** vom 20/1. 1904. [17/10. 1905].

**Eduard Haag**, Schöneberg b. Berlin, u. **Franz Glinicke**, Berlin, *Vorrichtung zur ununterbrochenen Verarbeitung von schmelzflüssigem Carnallit u. anderen Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle durch Elektrolyse.* Bei den diesem Zweck dienenden Elektrolyseuren, bei welchem für eine getrennte Abführung der ausgeschiedenen Metalle u. der gasförmigen Bestandteile gesorgt ist, wird nun noch der den Rückstand des Elektrolyten aufnehmende Behälter mit einem siphonartigen Ablauf versehen, um auch den Rückstand dauernd abführen zu können. Dabei ist der die schmelzflüssigen Zersetzungserzeugnisse der Elektrolyse aufnehmende trichterförmige Teil des Elektrolyseurs vorteilhaft einerseits oben mit einem seitlichen Überlaufrohr für das obenauf schwimmende Leichtmetall u. andererseits am Fußende mit Rillen versehen, durch welche der Rückstand des Elektrolyten in einen Sammelbehälter übertritt, aus dessen siphonartigem Überlauf er dann erst ununterbrochen abfließt.

**Kl. 40 c. Nr. 163448** vom 27/8. 1904. [14/10. 1905].

**Ganz & Co.**, Eisengießerei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., Ratibor, *Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen.* Diese Vorrichtung dient zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen mittels einer strömenden, bei der Elektrolyse von Alkalisalzen, besonders von Alkalichloriden, unter Anwendung eines Diaphragmas an der Anode erhaltenen, mithin insbesondere halogen-(chlor-)haltigen Salzlg., wobei die an der Kathode sich ansammelnden Umsetzungsprod. der Elektrolyse gesondert abgeleitet werden. Die Vorrichtung besteht aus einer durch einen falschen Boden in zwei ungleiche, eine obere größere und eine untere kleinere, Hälften geteilten Wanne, deren obere Hälfte zur Aufnahme des auszulaugenden Gutes und deren untere Hälfte der Elektrolyse dient. Der Elektrolyt strömt zunächst an den in der Nähe des echten Bodens angebrachten Anoden vorbei, sättigt sich dort mit Halogen und fließt dann an den die Kathoden enthaltenden röhrenförmigen und gleichsam einen Rost bildenden Diaphragmen vorbei hinauf in den über dem falschen Boden befindlichen Auslaugeraum. Die innerhalb der röhrenförmigen Diaphragmen gebildete Kathodenfl. wird gesondert abgeführt.