

## Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Meyerhoffer, *Über reziproke Salzpaare. IV. Ein Problem der Affinitätslehre.* Das System  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wird untersucht, nicht von Gesichtspunkten der Affinitätslehre oder des Massenwirkungsgesetzes, sondern von den der heterogenen Gleichgewichte aus. Bei höherer Temperatur ist  $\text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  das stabile System; der Bildungswärme und dem Prod. der Ionenkonzentrationen nach zu urteilen, sollte es auch bei tieferen Temperaturen das stabile sein, wie ein Vers. bestätigt: in dem System W.,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  zeigt sich nach viertägigem Rühren kein  $\text{BaSO}_4$ , in dem System W.,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  ist nach 4 Tagen alles  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{BaCO}_3$  verwandelt.

Betrachtet man  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  als unl., so existieren drei Lösungskurven mit den Bodenkörpern  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 aq. +  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Löslichkeit des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beträgt bei 25° 53,2%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , die des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  10,76%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . In dem Punkt, der das Gleichgewicht zwischen W.,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  darstellt, sind 53,1%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 0,023%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gel. Bei der Sättigung an  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthält die Lsg. 17,8%  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2,5\%$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ . In diesem monovarianten Punkt münden drei Kurven ein, von denen aber die mit den Bodenkörpern  $\text{BaSO}_4 + \text{BaCO}_3$  eine so geringe Löslichkeit repräsentiert, daß die Löslichkeitskurve  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  ganz kontinuierlich verläuft. Bei 80° enthält die mit  $\text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaSO}_4$  gesättigte Lsg. 15,33%  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 7,1\%$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ , bei 100° 13,6%  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 9,42\%$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Weder bei hoher, noch bei tiefer Temperatur existiert ein Doppelsalz. Unbequem festzulegen, wegen der Absorption durch die Ba-Salze, ist die „Kurve von GULDBERG-WAAGE“ in dem divarianten System  $\text{BaSO}_4 + \text{BaCO}_3$ . Es werden bei 25, 80 und 100° je zwei Punkte der Kurve festgelegt. Schliesslich werden die D.D. der Lsgg. bei 25° bestimmt und als Funktion des  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Gehaltes gezeichnet. Die D.D. der an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gesättigten Lsgg. verlaufen kontinuierlich; in dem die Sättigung an  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3 + \text{BaSO}_4$  darstellenden Punkt setzen sich die bloß an  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  gesättigten Lsgg. mit einem deutlichen Knick an.

Die Wrkgg. der verschiedenen Zusätze zu einer Lsg. werden beschrieben. Das Gesetz von GULDBERG-WAAGE ist nicht im Stande, ganz allgemein die Frage zu beantworten, was eintreten wird, wenn man bei irgendwelcher Temperatur variable Mengen von  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammenbringt, weil GULDBERG und WAAGE nur eine Kurve der Isotherme kannten. Ihr Gesetz gilt eingeständenermaßen nur für den Fall, daß  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  als Bodenkörper auftreten. Der Quotient  $\frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{\text{K}_2\text{SO}_4}$  ist im Gegensatz zu GULDBERG u. WAAGE von der Summe  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  abhängig; er steigt bei allen Temperaturen mit fallender Konzentration. Die Abweichungen von der Konstanz nehmen mit steigender Temperatur ab. GULDBERG u. WAAGE hatten meist noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht. Ob das Verhältnis  $\frac{\text{CCO}_2''}{\text{CSO}_4''}$  konstant ist, wie die Dissociationstheorie for-

dert, wird nicht bestimmt. Bei starker Verdünnung ist der Endwert  $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$  gleich dem Quotienten aus den Quadraten der Einzellöslichkeiten von  $BaCO_3$  und  $BaSO_4$  bei der betr. Temperatur, und müßte für alle Alkalisalze der gleiche sein. Bei  $TiCl + TiCNS$  u.  $PbJ_2 + PbSO_4$  ist die Übereinstimmung mit der Theorie sehr, bezw. ziemlich gut.

Die Polytherme wird besprochen. Das Stereogramm ist von aufsen mit dem des Systems  $K_2SO_4 + K_2CO_3 + H_2O$  identisch. Der Unterschied zwischen beiden Stereogrammen beruht auf einer nur im Inneren liegenden Fläche, der „GULDBERG-WAAGESchen Fläche“, die das Stereogramm in ein  $BaCO_3$ - und ein  $BaSO_4$ -Stück zerlegt. Die Fläche wird beschrieben.

Der Punkt, in dem die 4 festen Salze miteinander koexistieren können, wird gesucht. Ein solcher ist bisher noch in keinem System gefunden. Im vorliegenden müßte er bei tiefen Temperaturen liegen. Die Löslichkeit von  $K_2CO_3$  2aq. beträgt bei  $0^\circ$  51,2%  $K_2CO_3$ . Bei tieferer Temperatur bildet sich ein wasserreicheres Hydrat, dessen Umwandlungspunkt  $-6,8^\circ$ , dessen kryohydratischer Punkt  $-36,3^\circ$  ist. Ein zweites stabileres Kryohydrat scheint nicht vorzuliegen. Bei  $-36,3^\circ$  beträgt die Konzentration von  $K_2CO_3$  ca. 19%, die von  $K_2SO_4$  ca. 0,5%. Unter den jetzigen Umständen ist eine Koexistenz der 4 Salze ausgeschlossen; doch existiert vielleicht ein bei  $0^\circ$  stabiles höheres Hydrat; dann könnte bei tieferen Temperaturen noch eine reziproke Umwandlung eintreten.

Die kryohydratische Begrenzung der GULDBERG-WAAGESchen Fläche wird theoretisch diskutiert. Es gibt eine unterhalb  $0^\circ$  liegende Temperatur, bei der und unterhalb der  $BaSO_4$  neben keiner Lsg. mehr existieren kann.

Eine Diskussion der Vers. von GULDBERG-WAAGE zeigt, daß häufig eine Umkrustung des Bodenkörpers eingetreten ist, so daß das Gleichgewicht nicht erreicht werden konnte. Ihr Verf. hat die Tendenz, zu hohe  $BaSO_4$ -Werte finden zu lassen. Die Quotienten  $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$  zeigen eine deutliche und gesetzmäßige Variation,

der Wert steigt mit fallender Kaliumkonzentration. — Ebenso werden die Vers. von DULONG (1812) und von H. ROSE (1855) diskutiert. Die von DULONG angenommenen reaktionslosen Zwischenlsgg. existieren nicht. Der von ihm beobachtete Stillstand ist nur eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit; doch war ihm die Idee des Gleichgewichts geläufig, H. ROSE nicht. Dessen Analyseumethode ist fehlerhaft und führt zu unmöglichen Konsequenzen. Die üblichen Aufschlußmethoden für  $BaSO_4$  werden kritisch besprochen. Schmilzt man  $1BaSO_4 + 7K_2CO_3$ , so muß man beim Auswaschen eine Temperatur einhalten, bei der selbst in einer starken Verdünnung das Verhältnis  $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$  unter 6 bleibt. Verwendet man  $Na_2CO_3$ , so können sich die Verhältnisse durch Isomorphismus zwischen  $Na_2CO_3$  u.  $Na_2SO_4$  komplizieren. Bisher ist nicht entschieden, ob das Salzpaar  $BaCO_3 + K_2SO_4$  kongruent oder inkongruent schmilzt.

Vf. beschreibt ein Verf., kleine Mengen von  $K_2CO_3$  in viel  $BaCO_3 + K_2SO_4$  neben etwas  $BaSO_4$  mit Hilfe der Triadenlsg. nachzuweisen. So nennt Vf. gesättigte Lsgg. (ohne Bodenkörper) der beiden stabilen Gruppen von 3 Salzen; z. B. im vorliegenden Fall eine gesättigte Lsg. von  $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ . Vf. arbeitet bei seinen Analysen mit einer etwas  $K_2SO_4$ -ärmeren Lsg. bei  $25^\circ$  u. findet, durch Titration des  $K_2CO_3$ , daß sich seine Lösung bei der Berührung mit geschm.  $BaCO_3 + K_2SO_4$  ändert, an  $K_2CO_3$  reicher wird, daß somit  $BaCO_3 + K_2SO_4$  inkongruent schmelzen,  $BaSO_4$  abscheiden (ca. 6% des Ba). Eine kongruente Schmelze war zu erwarten. Ein festes Gemisch von  $BaCO_3 + K_2SO_4$  war in

3 Jahren unverändert geblieben, in einem solchen von  $\text{BaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$  waren ca. 13%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verschwunden. Die Analyse des Gemenges der 4 festen Salze durch die ungesättigte Triadenlg. arbeitet auf einige Prozente genau. Welches Salz sich beim inkongruenten Schmelzen zuerst ausscheidet ( $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ist mit der Triadenlg. nicht festzustellen, sondern nur thermometrisch oder durch Analyse des oberen und unteren Teils der Schmelze.

Die Arbeit von MALAGUTI (1857) hat die Verhältnisse wenig geklärt; seine Gesetzmäßigkeiten sind nicht stichhaltig. Das Auftreten von instabilen Ba-Salzen und Absorptions- u. Übersättigungserscheinungen können das Bild trüben; solche Anomalitäten haben MALAGUTI, ROSE und der Vf. beobachtet. Vielleicht existiert ein labiles  $\text{BaCO}_3$ , bei dem die Konzentration in bezug auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gröfser sein würde als beim stabilen Salz. — Die Verschiebung des Isothermenbildes durch Zusatz fremder Kaliumsalze oder  $\text{BaCl}_2$  wird diskutiert. Bei Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  zu einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. fällt durchaus nicht immer  $\text{BaCO}_3 + \text{BaSO}_4$  aus. Bei früheren Verss. über fraktionierte Fällung [DEBUS (1853), MORRIS (1882)] sind kaum Gleichgewichte erreicht. Wertvollere Arbeiten stammen von HORSTMANN (1880), CHESNEAU (1890), PAUL, KÜSTER und FNDLAY. Bei der niedrigen Geschwindigkeit der Rkk. ist häufig der Weg, den die Rk. nimmt, wichtiger als das definitive Gleichgewicht.

Die früheren vom Standpunkt der Affinitätslehre unternommenen Unterss. sind unfruchtbar verlaufen. Erst die Emanzipation von diesem unfruchtbaren Begriff schaffte Klarheit. (Z. f. physik. Ch. 53. 513—603. 7/11. [19/2. und 19/7.] Berlin-Wilmersdorf.)  
W. A. ROTH-Berlin.

**Norman R. Campbell**, *Eine Nullmethode der Messung kleiner Ionisationen*. Die vom Vf. erfolgreich angewandte Methode der Messung freiwilliger Ionisationen beruht auf dem Ausgleich eines Stromes, der durch das ionisierte Gas geht, gegen den Strom, der durch ein konstantes Luftvolumen geht, dessen Druck man ändern kann u. das man durch eine konstante Menge Uran ionisiert. Das Gefäß, in dem die unbekannte Ionisation gemessen werden soll, und der nach seinem Gasdruck geeichte, auf entgegengesetztes Potential geladene Kompensator werden mit einem Elektroskop verbunden. Die unbekannte Ionisation wird gemessen durch Beobachtung des Druckes in dem Kompensator, wenn die Summe der Ströme durch die beiden Glasgefäße gleich Null ist, wenn also das Elektroskop keinen Ausschlag zeigt. Die Vorteile der Methode sind folgende: 1. Nach der Eichung muß wenig Sorgfalt auf die Isolation verwendet werden, weil sich das Potential der Elektroden niemals bemerkenswert über Null erhebt. 2. Nur die Kapazität des Kompensators muß gemessen werden, weil alle Ströme in absol. Einheiten ausgedrückt werden können. 3. Die große Empfindlichkeit des Wilsonelektroskops nahe am Nullpunkt und die rasche und sichere Beobachtung. 4. Alle Vorteile der Nullmethoden beim Auffinden kleiner Schwankungen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 132. Oktober. [1/5.]\* Trinity College.)  
LEIMBACH.

**H. L. Cooke**, *Versuche über durchdringende Strahlung*. Die durchdringende Strahlung ist innerhalb von Gebäuden ungefähr 25% gröfser als auferhalb auf dem Dache. Die Ionisation ist nahezu dieselbe wie auf dem Dache, wenn man das Gefäß auf einem Grasplatz und über einem Teich aufhängt. Untertauchen des Gefäßes zu einer beträchtlichen Tiefe in einen Quellwasserbehälter reduziert den Verlust um ca. 12%, während die Reduktion nicht so beträchtlich ist, wenn der App. auf der Oberfläche schwimmt. Vergräbt man den App. ca. 1 Fuß unter die Erde, so unterscheidet sich die Ionisation nicht sehr von der bei den Verss. auf

dem Dache. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 160—64. 25/10. [Mai.] MC GILL  
Univ. EMANUEL-College.) LEIMBACH.

**Heinrich Mache** und **Stefan Meyer**, *Über die Radioaktivität österreichischer Thermen*. Aufser den für Gastein, Karlsbad etc. beobachteten Zahlen (cf. S. 377 u. 1215) werden Zahlen für Rohitsch-Sauerbrunn und Pistyan (Ungarn) mitgeteilt. Die Zahlen für das ungarische Bad sind von derselben Gröfsenordnung wie die der schwächeren Karlsbader u. Marienbader Quellen. Für einen bestimmten Thermalquellenkomplex sind im ganzen die kälteren Quellen radioaktiver als die heifsen. In gasarmen Quellen enthält das gleiche Volumen Quellgas mehr Emanation als das W.; der Unterschied wächst mit der Temperatur des W. Beides folgt aus dem Absorptionsgesetz der Gase. (Absorptionskoeffizient der Ra-Emanation für W. von 0, 20, 40 u. 60° 0,52, 0,27, 0,16 und 0,12.) Die gasreichen Quellen ergeben Verhältniszahlen, die keinem Gleichgewichtszustand entsprechen. Der Abfall stimmt stets innerhalb der Versuchsfehler mit dem für Ra gefundenen überein. — Im Gasteiner Reifsacherit findet sich das Ra stellenweise in der gröfsten natürlichen, bisher bekannten Konzentration. Uran ist weder im Reifsacherit, noch in irgend einem Mineral der Umgebung von Gastein gefunden worden. Vergleicht man die pro g Substanz in einer Sekunde unterhaltenen Sättigungsströme von RaBr<sub>2</sub> und Pecherzlg.; so kommt man zu dem überraschenden Resultat, dafs bei völliger Ausbeutung schon 430 kg Pecherz 1 g reines RaCl<sub>2</sub> liefern müfsten. — Es ist zu wünschen, dafs die Angaben über Radioaktivität in absolutem Mafs gemacht werden, so dafs sie miteinander vergleichbar werden. (Physikalische Ztschr. 6. 692—700. 26/10. [18/7.] Phys. Inst. Univ. Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

**Th. Tommasina**, *Die Radioaktivität der Lava des letzten Vesuvausbruches (1904)*. Die Messungen des Vfs. haben mehr qualitativen Charakter. Bei allen Lavastücken von den Ausbrüchen des Vesuvus im September 1904 wird schwache Radioaktivität nachgewiesen. (Physikalische Ztschr. 6. 707—8. 26/10. [12/9.] Genf.) W. A. ROTH-Berlin.

## Anorganische Chemie.

**A. Gutbier**, *Atomgewicht des Tellurs. II*. Vf. berichtet über eine Neubestimmung des At.-Gew. von Te, welches einer besonderen Reinigungsmethode von ihm in Gemeinschaft mit **W. Wagenknecht** unterworfen worden war.

**I. Reinigungsmethoden**. Aus dem Ausgangsmaterial (95%<sub>ig</sub> Tellur) wurde das Te durch SO<sub>2</sub> abgeschieden und bei niederer Temperatur getrocknet. Dieses Präparat wurde in Verbrennungsröhren in Mengen von 57 g eingedrückt u. durch zwei Asbestpfropfen in der von KÖTHNER beschriebenen Weise im Vakuum destilliert. Um es von den auch jetzt noch vorhandenen Verunreinigungen zu befreien, mußte es in salzartige Verb. übergeführt werden; hierzu wurde Tellursäure und das basische Tellurnitrat gewählt. Die Überführung in die erstere Verb. geschah nach der von GUTBIER u. FLURY ausgearbeiteten Methode unter Vermeidung eines Überschusses von CrO<sub>3</sub> (Z. f. anorg. Ch. 32. 96; C. 1902. II. 879). Die durch Einengen abgeschiedene Tellursäure wurde nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade mit h. W. möglichst gel., die Lsg. filtriert, in Pt-Schalen kristallisieren gelassen, u. die Kristalle 10mal aus wenig W. umkristallisiert. So gereinigte Kristalle lösten sich völlig in h. W. Schliesslich wurde die Tellursäure in das Dioxyd übergeführt, das sich in warmer HCl ohne Entw. von Cl löste. Der andere Teil des destillierten Te wurde nach dem Verf. von KÖTHNER in basisches Tellurnitrat übergeführt.

Beide gereinigte Präparate wurden in HCl-saurer Lsg. mit H<sub>2</sub>S gefällt. Hierbei entsteht, wie Vf. mit Flury gezeigt hat, TeS<sub>2</sub>, wahrscheinlich als Gemenge, aus dem sich S bis auf einen Rückstand von 1,18—1,2% entfernen läßt. Zur Entscheidung, ob dieser S an ein Element, welches Affinität zum Te besitzt, gebunden sei, stellte Vf. Tellur-Schwefel dar. Dieser wurde im Soxlethapparat lange Zeit mit CS<sub>2</sub> extrahiert, der bleibende Rückstand getrocknet. Um hieraus reines Te zu gewinnen, unterwarf der Vf. das Präparat der fraktionierten Dest. im Vakuum und erhielt bei diesem 14mal angewandten Verf. reines, S-freies Te. Hierbei wurde noch bei der zwölften Dest. ein feiner, weißer Beschlag beobachtet, dessen chemische Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. Das Endprod. bestand aus schmalen, metallischglänzenden Stücken, in denen Verunreinigungen nicht nachzuweisen waren.

II. Analysenmaterial. Dieses Te wurde wieder in basisches Nitrat und letzteres durch vorsichtiges Erhitzen in poröses, leicht zerreibliches Dioxyd übergeführt, welches sich als chemisch rein erwies.

III. Zunächst wurde nun das Dioxyd nach der Methode von STAUDENMAIER im H<sub>2</sub>-Strom unter Beimischung von Ag und Quarzsand reduziert. Hierbei erhielt Vf. in 5 Best. At.-Geww. von 127,55—127,65. Als zweite Methode verwandte Vf. die von ihm u. seinen Schülern ausgearbeitete mit Hydrazin an. Er modifizierte sie jedoch dahin, daß er das Chlorhydrat benutzte und dessen Wrkg. erst bei gewöhnlicher und dann ganz allmählich gesteigerter Temperatur vor sich gehen ließ. Das abgeschiedene Te wurde im NEUBAUERSchen Pt-Tiegel gesammelt und im H<sub>2</sub>-Strom unter Anwendung eines aus einem Wägegglas besonders hergestellten App. getrocknet. In drei verschiedentlich kontrollierten Bestst. erhielt Vf. die Zahlen 127,62, 127,67, 127,55. Als Mittel aller Verss. ergibt sich das At.-Gew. 127,6 für Te. Es ist trotz der angewandten Reinigungsmethode nicht geändert worden. (LIEBIGS Ann. 342. 266—82. 25/10. [11/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Henri Moissan, *Über einige Reaktionen der Alkali- und Erdalkalihydrüre.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1902. I. 568. 708; II. 1354; 1903. I. 863; II. 338. 481; 1905. II. 29.) Nachzutragen ist folgendes. Trockenem Cyan reagiert mit den Alkalihydrüren bei gewöhnlicher Temperatur energisch unter B. von Cyanid und Cyanwasserstoff: C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + KH = KCN + HCN. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 289—322. Nov.) DÜSTERBEHN.

Otto Ruff u. Otto Johannsen, *Die Siedepunkte der Alkalimetalle.* Um zwischen den von CARNELLEY und CARLETON WILLIAMS (J. Chem. Soc. London 35. 563; C. 79. 593) sowie von PERMAN (J. Chem. Soc. London 55. 326; C. 89. II. 20) für die Kpp. von Kalium und Natrium angegebenen, abweichenden Werten entscheiden zu können, u. um auch die Kpp. der übrigen Alkalimetalle zu bestimmen, wurden die einzelnen Metalle direkt in einem geschlossenen schmiedeeisernen App. destilliert, da sie, entgegen früheren Angaben, Fe bei ihrem Kp. nicht angreifen. Betreffs der Beschreibung des App. muß auf das Original verwiesen werden. Die Temperatur der Dämpfe wurde mittels eines Platin-Platinrhodiumthermoelementes gemessen.

Das benötigte Lithium wurde in größerer Menge in einem MUTHMANN'schen Elektrolysiergefäß (LIEBIGS Ann. 320. 244; C. 1902. I. 703) dargestellt, indem gleiche Teile LiCl und KCl mittels des Lichtbogens eingeschmolzen und elektrolysiert wurden. Als Anode diente ein Retortengraphitstab, als Kathode zwei Eisendrähte, an denen sich das geschmolzene Li abschied und beständig abgeschöpft werden konnte. Die Schmelze wurde von Zeit zu Zeit durch reines LiCl ergänzt.

Zu jeder Best. des Kp. wurde die schmiedeeiserne Retorte mit wenigstens 25 bis

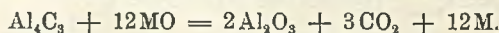
35 g des betreffenden Metalls beschickt u. die Temperatur der abziehenden Dämpfe von 15 zu 15 Sek. beobachtet. Es ergab sich als Kp. bei 760 mm Druck für *Cäsium* 670°, für *Rubidium* 696°, für *Kalium* 757,5°, für *Natrium* 877,5°. Der Kp. des *Lithiums* war nicht zu bestimmen, da sogar die Retorte schmolz, ohne dafs ein Verdampfen des Li stattfand. Er liegt jedenfalls erst oberhalb 1400°.

Trägt man in ein Koordinatensystem die At.-Geww. der Alkalimetalle als Abszissen die Kpp. als Ordinaten ein, so erhält man eine Kurve, die vom Cs über Rb, K und Na zum Li immer stärker ansteigt und der Schmelzkurve ganz ähnlich ist, jedoch nicht gestattet, die Siedetemperaturen durch eine einfache mathematische Formel als Funktion des At.-Gew. darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3601 bis 3604. 11/11. [26/10.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

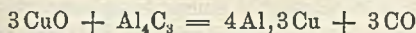
HÄHN.

**John Norman Pring**, *Die Reduktion von Metalloxyden durch Aluminiumcarbid*. Obwohl man durch Reduktion des Aluminiumoxyds durch Kohle bei Ggw. anderer Metalle Aluminiumlegierungen darstellen kann, gelingt die Gewinnung des reinen Metalls auf diesem Wege nicht, sondern man erhält fast ausschließlich Aluminiumcarbid. Vf. versucht, durch das Studium letzterer Verb. den metallurgischen Prozess aufzuklären. Die Gewinnung des Carbids geschah nach MOISSAN im elektrischen Ofen. Um gute Ausbeuten zu erzielen, muß das Al in kleinen Stücken angewandt werden u. darf nicht zu schnell erhitzt werden. Es wurden immer 10—20% unverändertes Aluminium zurück erhalten. Dasselbe enthält, wenn es im Ofen bei Ggw. von CO erkaltet, Carbidkristalle; andernfalls erhält man reines Metall. Stets wurden beträchtliche Mengen  $Al_2O_3$  erhalten. Die B. des Carbids scheint nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:  $3CO + 6Al = Al_2O_3 + Al_4C_3$ . Das zur Rk. nötige CO stammt anscheinend aus der Kohlensäure, die von den Kalksteinblöcken abgegeben und an den Elektroden reduziert wird. Die Reindarst. des Carbids geschieht am bequemsten durch Extraktion mit Natronlauge unter 13°, die das Metall schnell löst.

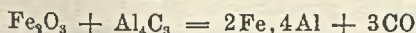
Aluminiumcarbid reagiert bei Rotglut langsam mit Kupferoxyd und Bleioxyd. Bei etwas höherer Temperatur tritt plötzlich Rk. unter Inkandeszenz ein. Es entwickelt sich  $CO_2$  u. wenig CO. Das Prod. konnte nicht zu einem Barren zusammenschmolzen werden. Die Rk. findet folgendermaßen statt:



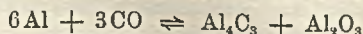
Als geeignetstes Flufsmittel erwies sich Kryolith. So konnte Blei, Kupfer u. Wismut erhalten werden. Aus Eisenoxyd und Aluminiumoxyd konnte kein Metall erhalten werden. Vielleicht entsteht Al; dasselbe, reagiert aber bei der hohen Temperatur mit dem Kryolith weiter. Bei höheren Temperaturen entstehen Legierungen bis zu 28% Al, während nach der Gleichung:



36% Al zu erwarten wären. Dies erklärt sich wahrscheinlich durch Verflüchtigung von Al. Beim Eisen entstehen entsprechend der Gleichung:



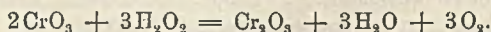
Legierungen mit 49,6% Al. Bei Ggw. von geschmolzenem Fe konnten über 90% des Aluminiums aus dem Carbid gewonnen werden. Bei hohen Temperaturen kann demnach  $Al_2O_3$  durch Kohle reduziert werden. Die Gleichung:



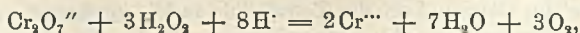
verläuft bei verhältnismäßig niedriger Temperatur von links nach rechts, wird aber bei hohen Temperaturen anscheinend umgekehrt. (Proceedings Chem. Soc. 21. 230)

**E. H. Riesenfeld**, *Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd*. (Nach Verss. von Kutsch und Ohl.) Fügt man zu einer sauren Chromsäurelösung wenige Tropfen  $H_2O_2$ , so wird die Chromsäure direkt zu Chromoxydsalz reduziert; gibt man umgekehrt wenige Tropfen einer Chromsäurelsg. zu einer sauren Lösung von  $H_2O_2$ , so tritt zunächst intensive Blaufärbung ein, die dann erst unter O-Entw. in grüne Chromoxydverb. übergeht. Die bei beiden Rkk. freiwerdenden O-Mengen sind nicht gleich (vergl. auch BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 25; C. 89. I. 181 u. 276), je größer der Überschuss an  $H_2O_2$  bisher genommen wurde, desto größer war auch die Menge des gefundenen O. Vf. unternahm im früher beschriebenen Zersetzungsapparat (S. 103) Vers., bei denen von vornherein ein Überschuss von  $H_2O_2$  angewandt wurde; als Sperrfl. für O diente mit O bei der betreffenden Temperatur gesättigtes W., die Konstanz der Temperatur wurde trotz der frei werdenden Reaktionswärme (bis zu einer Schwankung von 0,02°) durch Rühren und ständigen Zufluss von k. W. erreicht. Zur tropfenweisen Zugabe der einen Fl. zur andern wurde nebenstehender *Tropftrichter* (Fig. 53), angewendet. In *B* kamen 10 ccm Chromsäure-, bezw.  $H_2O_2$ -Lsg., die bei Öffnung von *D* (während *C* geschlossen blieb) tropfenweise zu der im Erlenmeyerkolben im Überschuss befindlichen zweiten Fl. zuliefen. *A* enthielt 10 ccm W. zum Nachspülen der in *B* hängen gebliebenen Tröpfchen. — Bei Verss. mit überschüssiger  $H_2O_2$  wurde das Zersetzungsgefäß innen mit Paraffin überzogen, da  $H_2O_2$ -Lsgg. sich beim Schütteln an Glaswänden zersetzen.

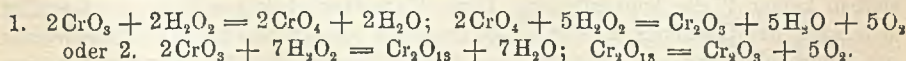
Die Versuche, die nur mit verd. Lsgg. (0,1—0,01-n.  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  von 10%) übereinstimmende Resultate gaben, zeigten, dass in saurer Lsg. bei einem Überschuss von Chromsäure ihre Zers. durch  $H_2O_2$ , ähnlich wie die von  $KMnO_4$ , nach der Formel verläuft:



(1 Atom O aus dem  $Cr_2O_3$  u. 1 Atom aus dem  $H_2O_2$  treten zu molekularem O zusammen):



bei einem Überschuss von  $H_2O_2$  (8—600 facher) aber für 1 Atom Cr 5 Atome O in Freiheit gesetzt werden.



Um zwischen diesen Möglichkeiten (1. u. 2.) zu entscheiden, d. h. die Frage, ob das Zwischenprod. nochmals mit dem  $H_2O_2$  in Rk. tritt oder nicht, zersetzte Vf. die möglichen Zwischenprodd., die *Überchromsäuren*, bezw. ihre Salze,  $K_3CrO_8$  u.  $CrO_4 \cdot 3NH_3$  (vergl. WIEDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2178; C. **97**. II. 997; RIESENFELD, WOHLERS und KUTSCH, S. 103) in saurer Lösung für sich allein und andererseits bei Gegenwart eines großen Überschusses an  $H_2O_2$ , bei dessen Mitwirkung

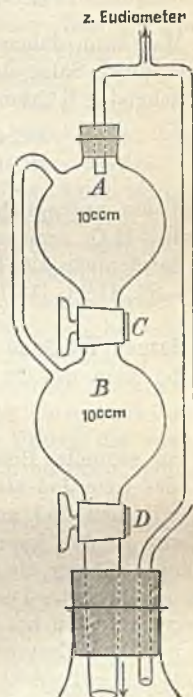
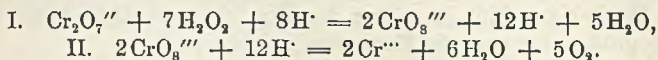
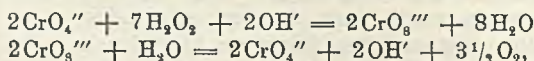


Fig. 53.

an der Zers. die doppelte Menge O in Freiheit gesetzt werden mußte. Das Resultat war, daß das  $H_2O_2$  sich nicht an der Rk. beteiligt, u. daß diese Rk. nach Schema 2. erfolgt unter hauptsächlichlicher Zwischenbildung der Überchromsäure  $H_3CrO_8$ . Diese ist es, welche, wie man bei der Auflösung ihrer Salze in Säuren direkt beobachten kann, die Blaufärbung der Lsg. hervorruft; bei ihrer Reduktion zu Chromoxydsalz werden alsdann für 1 Atom Cr 5 Atome O frei. Ein kleines Minus an dem O-Durchschnitt rührt vielleicht von einer gleichzeitigen geringen Zwischenbildung der Überchromsäure  $H_3CrO_7$  her, welche, wie ihre Salze, auch intensiv blau gefärbt ist u. bei Zers. auf 1 Atom Cr nur 4 Atome O abgibt. — Die Rk. erfolgt hier also in mindestens 2 Stufen:



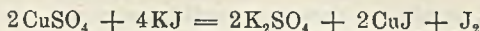
Man kann daher auch annehmen, daß in alkal. Lsg. sich zunächst die schon dargestellten Salze der Überchromsäure  $H_3CrO_8$  bilden, die sich aber bei nicht ausreichender Kühlung, ohne sich abzuscheiden, spontan weiter zers. zu Chromat:



wobei die anfänglich vorhandene Chromatmenge immer wieder regeneriert wird, bis alles  $H_2O_2$  zers. ist, so daß sich das Chromat, wie BERTHELOT fand, bei dieser Rk. tatsächlich als typischer „Katalysator“ verhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3578—86. 11/11. [18/10.] Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab. philos. Abt.) BLOCH.

**James Wallace Walker u. Mary Violette Dover, Die Jodide des Kupfers.**

Bei der Best. des Cu als Cuprojodid nach der Gleichung:



soll zur schnellen Beendigung der Rk. so viel überschüssiges KJ zugesetzt werden, daß das freie Jod als  $KJ_2$  in Lsg. geht. Andernfalls wird angenommen, daß das Jod mit dem CuJ ausgefällt wird, und daß dasselbe mit Thiosulfat aus dem Nd. entfernt werden kann, so daß die Genauigkeit der Analyse von der Schnelligkeit abhängt, mit der die Gleichung  $2Cu'' + 4J' \rightleftharpoons 2CuJ + J_2$  ihren Gleichgewichtsstand erreicht. Die Vf. finden nun, daß diese Annahme nicht richtig ist, und untersuchen den bei KJ-Mangel entstehenden Nd. näher. Sie finden, daß dieser Nd. im festen Zustande völlig homogen ist und eine Verb.  $J \cdot CuJ_2$  darstellt, die dem Typus  $KJ_3$  entspricht. Hiernach sollte man annehmen, daß auch ein höheres *Polyjodid*, nämlich  $CuJ_3$ , existieren müßte. Dies scheint bei  $80^\circ$  in wss. Lsg. auch der Fall zu sein, aber beim Abkühlen wird  $CuJ_2$  zurückgebildet.

Wenn man die tiefrote Lsg. des Tetrajodids in W. genügend verd. u. mit CuJ schüttelt, so erhält man eine blaugrüne Lsg. von  $CuJ_2$ . Die Grenze der Existenz dieser Verb. in wss. Lsg. bei  $24^\circ$  liegt bei etwa 0,1%. Die Lsg. von 0,104% gibt schon eine Jodrk. mit Stärke; die von 0,8% enthält Polyjodid. Die Lsg. läßt sich in keiner Weise konzentrieren. Diese Unbeständigkeit von Cuprojodid erklärt sich nach der Gleichung  $(x-2)CuJ + CuJ_x \rightleftharpoons (x-1)CuJ_2$ , aus der Unlöslichkeit des Cuprojodids und der Existenz eines Polyjodids nach dem Massenwirkungsgesetz. Trotzdem ist Cuprojodid in Lsg. beständiger als die Polyjodide, da seine Lsg. an Ä. u.  $CCl_4$  kein Jod abgibt, während dies die Polyjodide tun. Behandelt man das gefällte Tetrajodid mit A., so geht anscheinend ein Polyjodid,  $CuJ_3$ , in Lsg. und kann beim Verdunsten in Form von schwarzen Kristallen erhalten werden. Behandelt man CuJ mit einer alkoh. Jodleg., so entsteht wahrscheinlich ein Polyjodid,  $CuJ_{11}$ , das jedoch nicht in fester Form rein erhalten werden konnte. In keinem



Falle bildet der Nd. eine Mischung von Jodid mit freiem Jod, vielmehr scheinen stets Mischungen zahlreicher Polyjodide vorzuliegen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 232; J. Chem. Soc. London 87. 1584—92. MC GILL Univ. MACDONALD. Chem. and Mining Building.) POSNER.

M. Hume Bedford, *Columbate*. (*Niobate*.) Die bisher beschriebenen *Niobate der Alkalimetalle* zeigen ein sehr schwankendes Verhältnis zwischen Base u. Säure. So hat z. B. von *Natriumnioboten* ROSE die 4 Salze  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ , HERMANN das Salz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Das letztere Salz ist durch Einw. von überschüssigem NaOH auf Kaliumniobiumoxyfluorid dargestellt worden. Bei Wiederholung des HERMANN'schen Vers. erhielt Vf. ein in gut ausgebildeten Kristallen kristallisierendes, in W. vollkommen l. und sehr beständiges *Natriumnioibat*, dessen Zus. der Formel  $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Durch Ausfällen einer h. Lsg. dieses Salzes mit verd.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. wurde als dicker, weißer Nd. ein *Bariumnioibat* von der Zus.  $7\text{BaO} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  erhalten, bei dem also das Verhältnis des basischen Oxyds zum sauren Oxyde gleichfalls 7 : 6 ist. Analog konnte ein *Silbernioibat*,  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und ein *Zinknioibat*,  $7\text{ZnO} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  gewonnen werden.

ROSE hat das erste der von ihm beschriebenen Natriumniobate durch Schmelzen von Nioboxyd mit NaOH im Silbertiegel, Auswaschen des überschüssigen NaOH u. zweimalige Kristallisation aus W. dargestellt. Nach dieser Methode erhielt Vf. ein Na-Salz, dessen Zus. sich als identisch erwies mit dem aus Kaliumniobiumoxyfluorid gewonnenen Salze. Nach der Methode zur Darst. des 2. ROSE'schen Salzes (lang andauerndes Schmelzen von Nioboxyd mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) wurde ein Natriumnioibat erhalten, das sich nur durch einen etwas größeren Kristallwassergehalt ( $36\text{H}_2\text{O}$ ) von dem aus Kaliumniobiumoxyfluorid dargestellten unterschied. Vf. schließt daraus, daß das Salz, in dem das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 7 : 6$  ist, das einzige existierende Natriumnioibat ist, und hält es für wahrscheinlich, daß eine Unters. der verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Kaliumniobate zu einem entsprechenden Ergebnis führen würde.

Bei Verss. zur Darst. von den Phosphorwolframat analoge Niobowolframat ergab sich, daß sich nach bekannten Methoden die *Trennung von Niob- und Wolframsäure* nicht durchführen läßt. Vf. empfiehlt für diesen Zweck die folgende Methode. Eine gewogene Menge des Oxydgemisches wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (nicht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , weil die K-Salze leichter l. sind) geschmolzen. Die Schmelze wird in 150 ccm W. gelöst und die Lsg. mit Magnesiagemisch im Überschufs versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird der Nd. abfiltriert, 5—6 mal mit dem Fällungsmittel ausgewaschen getrocknet und verascht. Der Rückst. wird mit  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen, mit W. ausgekocht, abfiltriert, ausgewaschen, verascht und als Nioboxyd gewogen. Die Differenz ist Wolframoxyd.

Eine Lsg., die unbekannte Mengen Niob- und Wolframsäure enthält, wird mit Mercuronitratlsg. und dann in geringem Überschufs mit  $\text{HNO}_3$  versetzt. Darauf wird frisch gefälltes  $\text{HgO}$  zugefügt und die Lsg. 5 Minuten lang gekocht. Sobald sich der Nd. abgesetzt hat, wird er abfiltriert, mit sd. W. ausgewaschen, getrocknet, verascht und gewogen. Das so erhaltene Gemisch von Niob- und Wolframoxyd wird nach der beschriebenen Methode getrennt. Die Methode gibt sehr gute Resultate und ist wahrscheinlich auch bei der Trennung von Tantal- und Wolframsäure anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1216—21. Okt. Univ. of Pennsylv. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

## Organische Chemie.

Heinrich Goldschmidt, *Reaktionskinetische Studien über Prozesse der organischen Chemie.* (Z. f. Elektrochemie II. 729—33. 27/10. [2/6.\*] Christiania. — C. 1905. II. 749.)  
LEIMBACH.

N. Schoorl und L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung von Jodoform unter dem Einfluß von Licht und Luft.* Wie S. 1623 die Zers. von  $\text{CHCl}_3$ , so hat Vf. jetzt die Zers. von Jodoform unter der Einw. von Licht und Luft untersucht und ist dabei zu folgendem Ergebnis gelangt: Die Luftzers. von  $\text{CHJ}_3$  ist ein Oxydationsprozeß, liefert in jedem Fall, ob viel oder wenig Sauerstoff anwesend ist, dieselben Oxydationsprodd. Jod, CO und  $\text{CO}_2$ , (keinen KW-stoff) und verläuft zu  $\frac{1}{5}$  nach der Gleichung:  $2\text{CHJ}_3 + 5\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ , zu  $\frac{4}{5}$  nach der Gleichung:  $2\text{CHJ}_3 + 3\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ . Dafs auch bei einem Überschuß von Sauerstoff CO auftritt, rührt wahrscheinlich von dem Zerfall des wohl nach der Gleichung:  $\text{CHJ}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COJ}_2 + \text{HJ}$  gebildeten  $\text{COJ}_2$  in CO und  $\text{J}_2$  her, und dafs bei einer ungenügenden Menge Sauerstoff nur Jod und kein HJ auftritt, muß mit der leichten Oxydierbarkeit des HJ erklärt werden. Ein weiterer Umstand, durch den die Oxydation des  $\text{CHJ}_3$  unter der Einw. des Lichtes nicht ganz vergleichbar mit der des  $\text{CHCl}_3$  wird, ist die Verschiedenheit der Dampfspannung, die bei Jodoform kleiner ist als bei Chloroform und so den Oxydationsprozeß, der doch wahrscheinlich in der Dampfphase in erster Linie vor sich geht, begünstigt, u. bei wenig oder viel Sauerstoff gleichförmig verlaufen läßt. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 897—904. 4/11. [Juli.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.)  
LEIMBACH.

R. F. Weinland u. Karl Schmid, *Bemerkung zu unserer Mitteilung über eine Darstellungsweise von Halogenalkylen.* Die Vf. hatten S. 302 mitgeteilt, dafs man Alkylhalogenide aus Dialkylsulfaten und Alkalihalogeniden in wss. Lsg., bezw. die Chloride u. Bromide auch durch Erhitzen von trockenen Gemischen der Reagenzien darstellen kann. Sie haben inzwischen gefunden, dafs die B. von *Methylchlorid* aus festem  $\text{NaCl}$  u.  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  bereits 1835 von DUMAS (Ann. Chim. Phys. [2] 58. 36) beschrieben worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3696. 11/11. [19/10.])  
STELZNER.

L. W. Winkler, *Die Darstellung reinen Äthylalkohols.* Aus käuflichem „absolutem Alkohol“ entfernt man den darin enthaltenen Aldehyd zweckmäfsig durch mehrtäges Stehenlassen über fein verteiltem Silberoxyd (wenige g pro l.), welches ihn zu Essigsäure oxydiert. Letztere wird durch gleichzeitig zugesetztes Alkalihydroxyd (1—2 g) gebunden. Die Entfernung des W. (1—2%) geschieht durch mehrstündiges Erwärmen und schließliche Dest. über groben Feilspänen von metallischem Calcium (20 g pro l.). Der so erhaltene, ca. 99,9%ige A. wird nochmals vorsichtig mit wenig Ca (einige g pro l.) destilliert. Die detaillierten Vorschriften müssen im Original eingesehen werden. Der Vorzug der Verwendung des Ca vor der des Na bei der Entwässerung besteht darin, dafs sich das gebildete Calciumhydroxyd oder -oxyd als fast unl. in absolutem A. in verschiedener Form, je nach dessen Wassergehalt abscheidet, während sich das Ca in wasserfreiem A. fast vollständig löst. Das Fortschreiten der Rk. kann also hier augenscheinlich verfolgt werden.

Vf. bestimmte sehr genau bei verschiedenen Temperaturen die D.D. des gereinigten A., die sich nach nochmaliger Dest. über Ca als konstant erwiesen. Aus den

erhaltenen Werten leitete er folgende Interpolationsformel ab, welche die Dichte des reinen A. bezogen auf luftleeren Raum und auf W. von 4° zwischen 0 u. 30° angibt:  $D_{0-30} = 0,80629 - 0,000838 \cdot t - 0,0000004 \cdot t^2$ . Aus dieser Formel berechnet sich die D. unter obigen Bedingungen nach Tabelle I. Als Kpp. des gereinigten

Tabelle I.

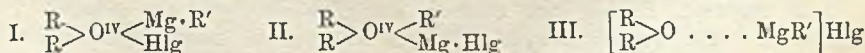
Bei t°	Nach Vfs. Verss.	Nach MENDELEJEFF
0	0,80629	0,80625
5	0,80209	0,80207
10	0,79787	0,79788
15	0,79363	0,79367
20	0,78937	0,78945
25	0,78509	0,78522
30	0,78079	0,78096

Tabelle II.

Druck	Kp.
740,0 mm	77,69°
745,0 "	77,86°
750,0 "	78,03°
755,0 "	78,20°
760,0 "	78,37°
765,0 "	78,54°

A. ergaben sich die in der Tabelle II angegebenen Werte: Die bisherigen Angaben über die *Hygroskopizität* des wasserfreien A. sind stark übertrieben, da 200 cem A., die eine Viertelstunde in einem unbedeckten Becherglase stehen blieben, nicht einmal 0,1% W. angezogen hatten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3612—16. 11/11. [25/10.] Budapest. Univ.-Lab. des Prof. C. v. THAN.) HAHN.

W. Tschelinzew, *Über die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Grignard-Baeyersche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion*. Die GRIGNARDSche Methode liefert bekanntlich nicht die eigentlichen Alkylmagnesiumsalze, R·Mg·Hlg, sondern Additionsprodd. derselben mit Ä., aus welchen der letztere nur unter gleichzeitiger Zerstörung des gesamten Komplexes zu entfernen ist. Nach dem sich auf die katalytische Wrkg. der tertiären Amine gründenden Verf. des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146) kann man dagegen die „individuellen“ Alkylmagnesiumsalze gewinnen und diese alsbald durch Zufügen der äquimolekularen Menge Ä. in die GRIGNARDSchen Doppelverb. überführen. — An Stelle der ursprünglichen Ansicht GRIGNARDS, das in diesen Doppelverb. der Ä. als „Kristalläther“ vorhanden sei, ist später (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1201; C. 1902. I. 997) die BAEYER-VILLIGERSche Auffassung getreten, die annimmt, das man es hier mit Oxoniumsalzen vom Typus I. zu tun habe. Weiterhin ist dann auch Formel II. in Betracht gezogen worden, u. schließlich wäre auch im Sinne der WERNERSchen Theorie die Formel III. möglich. —



Der Vf. hat sich nun bemüht, zwischen diesen Möglichkeiten durch die thermochemische Best. der *Bildungswärme der ätherhaltigen Alkylmagnesiumsalze* aus den Komponenten eine Entscheidung zu treffen, u. schließt aus seinen Resultaten, das die Oxoniumtheorie hier den Vorzug verdient.

Wegen der Zesetzlichkeit der Präparate wurde das Versuchsmaterial in der kalorimetrischen Kammer selbst dargestellt, und zwar aus  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{40}$  Grammatom Magnesiumpulver, ca.  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Alkyljodid, 4—8 Mol.-Gew. Lösungsmittel (Bzl. oder Bzn.) u. 5 Tropfen ( $\frac{1}{1200}$  Grammmol.) Dimethylanilin, das als Katalysator fungierte. — Die Umsetzung trat durchgängig in Bzl. leichter ein als in Bzn. (oder Hexan), wobei wohl der Umstand von wesentlichem Einfluss ist, das in diesem Falle nach Zugabe des Ä. eine wirkliche Lsg. entsteht, während sich in den anderen Fällen zwei miteinander nicht mischbare Schichten bilden. — Von den *Alkyljodiden* reagierte das *Methylderivat* so langsam, das es für die Versuchsbedingungen des

Vfs. nicht anwendbar war; mit *Äthyljodid* liefs sich die Rk. wenigstens in Bzl. quantitativ durchführen; *n-Propyl-* u. *i-Amyljodid* wirkten sowohl in Bzl. als auch in Bzn. leicht u. rasch ein, während *i-Butyljodid* sich etwa wie die *Äthylverb.* verhielt. — Der Vf. arbeitete anfangs mit der silbernen kalorimetrischen Kammer von BERTHELOT, ersetzte sie aber später durch ein cylindrisches Glasgefäfs, an welchem ein gläsernes Schlangenrohr herabliefs, das in einer cylindrischen Erweiterung mit langer Ableitungsröhre endigte. Die Kammer war mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen; durch die eine der Öffnungen wurde der Platinrührer, durch die andere mit Hilfe eines Tropftrichters der Ä. von bekannter Temperatur eingeführt. Der Vers. selbst wurde in einem Wasserkalorimeter angestellt, welches aus einem vergoldeten Messingcylinder von 700 ccm Inhalt bestand; die Temperatur konnte mit Hilfe eines in  $\frac{1}{60}^{\circ}$  geteilten Thermometers auf  $0,002^{\circ}$  genau bestimmt werden. Während der Dauer der Rk. wurde das W. des Kalorimeters ständig mittels eines mechanisch bewegten, vergoldeten Messingrührers durchgemischt. Solange die Hauptrk. im Gange war (gewöhnlich 4—8 Min.) wurden aller 30 Sek. Temperaturablesungen vorgenommen; dann begann die Temperatur zu sinken, u. nach weiteren 5 Min. durfte die Umsetzung als beendet gelten. — Bezüglich der Berechnung und aller weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen u. hier nur noch hinzugefügt, dafs die Resultate so gut miteinander übereinstimmten, dafs sie selbst in kleineren Einzelheiten (Kilojoulen) zusammengestellt werden konnten.

Das Ergebnis war, dafs die Vereinigung der Alkylmagnesiumsalze mit Ä. von beträchtlicher Wärmeentw. begleitet ist, und zwar:

a)	in Bzl. bei Anwendung von	<i>Äthyljodid</i>	. . . .	12,7 Kal.
	„ Bzl. „	„ „	<i>i-Propyljodid</i>	. . . . 12,6 „
	„ Bzl. „	„ „	<i>i-Butyljodid</i>	. . . . 13,3 „
	„ Bzl. „	„ „	<i>i-Amyljodid</i>	. . . . 12,5 „
b)	„ Bzn. „	„ „	<i>i-Propyljodid</i>	. . . . 12,2 „
	„ Bzn. „	„ „	<i>i-Amyljodid</i>	. . . . 12,0 „

Die GRIGNARDSche Rk. setzt sich mithin aus 2 Phasen zusammen: 1. B. der Alkylmagnesiumsalze, 2. Verb. derselben mit Ä. — Die Vereinigung dieser beiden für sich existenzfähigen Bestandteile vollzieht sich ganz ähnlich wie eine selbständige chemische Rk. — eine Tatsache, die sehr zu Gunsten der Oxoniumformel (vgl. AHRENS, STAPLER, S. 1523) spricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3664—73. 11/11. [21/4.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

J. F. Snyver, *Beitrag zum Studium der Umwandlungen der isomeren Trithioaldehyde.* Die Trithioaldehyde existieren zumeist in einer niedriger schm., labileren ( $\alpha$ -) und einer höher schm., stabileren ( $\beta$ -)Modifikation, von denen nach der bisherigen Annahme unter der Einw. von Katalysatoren wohl die  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Verb. überführbar ist, nicht aber umgekehrt. Vf. zeigt, dafs beim Trithioacetaldehyd die Rk. nur unter katalytischem Einflufs verläuft u. zu einem stark nach der Seite der  $\beta$ -Verb. verschobenen Gleichgewicht führt; aromatische  $\alpha$ -Trithioaldehyde wandeln sich leichter u. vollständig in die  $\beta$ -Verbb. um als aliphatische,  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd und  $\alpha$ -Trithioanisaldehyd schon ohne Katalysatoren.

I.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioacetaldehyd. Die Darst. der beiden Modifikationen erfolgt durch Einleiten von  $H_2S$  in eine salzsaure Lsg. von Acetaldehyd, wobei als Zwischenprodd. Oxmerkaptane entstehen; es bildet sich um so mehr  $\beta$ -Verb., je höher die Konzentration der HCl und die Temperatur ist. Beim Sättigen einer Lsg. von Acetaldehyd in verd. HCl (doppelt normal) bei  $-15^{\circ}$  entsteht neben unvollständig geschwefelten Prodd. die  $\alpha$ -Verb., die durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton bis zum konstanten F.  $100-101^{\circ}$  gereinigt werden mufs. Die  $\beta$ -Verb. erhält man

fast rein aus konz., salzsaurer Lsg., am besten aus den Rückständen von der Darst. der  $\alpha$ -Verb.; F. 125–126°. — Die Zus. eines Gemisches der beiden Isomeren kann mittels Lösungsmitteln nicht betimmt werden, da die Löslichkeit der 2 Modifikationen annähernd die gleiche ist:

100 g Lösungsmittel lösen bei 25°	$\alpha$	$\beta$	100 g Lösungsmittel lösen bei 25°	$\alpha$	$\beta$
Äther . . . . .	15,58 g	13,67 g	Chloroform . . . . .	57,59 g	51,22 g
Äthylalkohol . . . . .	3,86 „	3,97 „	Schwefelkohlenstoff . . . . .	25,50 „	20,75 „
Methylalkohol . . . . .	4,04 „	3,89 „	Benzol . . . . .	36,40 „	26,98 „
Aceton . . . . .	20,96 „	18,31 „	Essigester . . . . .	17,52 „	15,48 „

Vf. bestimmt daher für jedes Mischungsverhältnis den Anfang und das Ende des Erstarrens und konstruiert die Schmelzpunktskurve (vergl. Original). Eine Mischung von 60%  $\alpha$ -Verb. und 40%  $\beta$ -Verb. erstarrt vollständig bei 76–75,3°.

A. Umwandlung im geschm. Zustand. 1. Ohne Katalysator:  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd verändert sich bei 24-stdg. Erhitzen auf 106° oder sogar auf 140° nicht, ebensowenig beim Erhitzen in Bzl. auf 81° oder in Toluol auf 111°. Die eutektische Mischung der 2 Isomeren zeigt nach 30-stdg. Erhitzen auf 102° noch den früheren F. — 2. Mit Katalysatoren: Einleiten von Chlorwasserstoff in geschm.  $\alpha$ -Trithioacetaldehyd bei 106° bewirkt rapide Umwandlung in die  $\beta$ -Modifikation; die Rk. ist umkehrbar, da auch die  $\beta$ -Verb. bei 126° durch HCl zum geringen Teil in  $\alpha$ -Verb. übergeht. Das Gleichgewicht stellt sich beim einstündigen Einleiten von HCl sowohl in  $\alpha$ - als in  $\beta$ -Verb. bei einem Gehalt der Mischung von ca. 88%  $\beta$ -Verb. ein. Die  $\alpha$ -Verb. kann bei 126° wegen eintretender Zers. nicht mit HCl behandelt werden. — Jod verwandelt bei 106° 96% der  $\alpha$ -Verb. in die  $\beta$ -Verb.; bei mehrstündiger Einw. von 0,03 g J auf 1 g  $\alpha$ -Verb. bei 106° oder 1 g  $\beta$ -Verb. bei 126° erhält man ein Gemisch, das 96%  $\beta$ -Verb. enthält. Auch sehr geringe Quantitäten Jod (0,1%) bewirken eine, allerdings langsamere, Umsetzung. — Sehr intensiv wirkt Zinkchlorid, das bei 3-stdg. Einw. von 0,003 g auf je 1 g der beiden Modifikationen bei 106°, bezw. 126°, ein Gleichgewicht mit einem Gehalt der Mischung von 98%  $\beta$ -Verb. ergibt.

B. Umwandlung im festen Zustand. Mit 3% Jod homogen verschmolzen, geht die  $\alpha$ -Verb. bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die  $\beta$ -Verb. über, und zwar während 4 Monaten am Licht zu 95%, im Dunkeln zu 85%. — Mit wss. Salzsäure (D. 1,19) bei 35° geht die  $\alpha$ -Verb. zum größten Teil (nach 11 Tagen 97%) in die  $\beta$ -Verb. über, während letztere unverändert bleibt. — Konz. Schwefelsäure löst die beiden Formen unter Zers.; 75%ig.  $H_2SO_4$  führt die  $\alpha$ -Verb. unter Zers. zum größten Teil in die  $\beta$ -Verb. über, während letztere keine Änderung erleidet.

C. Umwandlung in Lösung. 1. Das Lösungsmittel wirkt zugleich als Katalysator: Mit Acetylchlorid, worin die beiden Modifikationen li. sind, stellt sich Gleichgewicht bei 15° nach 24 oder 48 Stdn. sowohl von der  $\alpha$ - als auch von der  $\beta$ -Verb. aus bei einem Gehalt der Mischung von 93%  $\beta$ -Verb. ein. — Äthyljodid gibt bei 40° nach 7 Tagen von beiden Isomeren aus ein Gleichgewicht mit 91%  $\beta$ -Verb. — 2. Der Katalysator wird der Lsg. zugefügt: Eine gesättigte Lsg. von Chlorwasserstoff in A. bewirkt bei 35° nach 48 Stunden Gleichgewicht bei 89%  $\beta$ -Verb.; Ggw. von W. (bei Anwendung von 95%ig. A.) ist ohne wesentlichen Einfluß. — Mit BECKMANN'Scher Mischung entsteht aus beiden Modifikationen bei 35° ein Gemisch mit 92%  $\beta$ -Verb.; katalytisch wirken in diesem Fall HCl und Acetylchlorid; Eg. und Essigsäureanhydrid beeinflussen die Rk. nur wenig. — Schwefelsäureanhydrid führt in Chlf. bei 15° Gleichgewicht bei einem Gehalt der Mischung

von 90%  $\beta$ -Modifikation herbei, ebenso Sulfurylchlorid in Chlf. bei 15°. — Jod bewirkt in Lsg. nur geringfügige Umwandlung.

II.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd. Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine alkoh. Lsg. von Benzaldehyd entsteht ein hochmolekulares Polymerisationsprod.;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd erhält man mit  $H_2S$  in salzsaurer Lsg., und zwar, wie bei Acetaldehyd, um so mehr  $\beta$ -Verb., je höher die Temperatur und die Konzentration der HCl ist. Zur Darst. der  $\alpha$ -Verb. fügt man bei  $-15^\circ$  100 ccm einer gesättigten Lsg. von HCl in A. zu einer Lsg. von 50 g Benzaldehyd in 200 ccm A. u. löst die sich abscheidenden Kristalle in sd. Bzl. Beim Abkühlen scheidet sich die  $\beta$ -Modifikation ab, während die ll.  $\alpha$ -Verb. durch A. gefällt wird; F. 166—167°; bei höherer Temperatur erfolgt Zers. — Den  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd erhält man am besten durch Erhitzen einer Lsg. des polymeren Thiobenzaldehyds mit etwas Jod; Kristalle mit 1 Mol. Bzl., F. 225—226° unter Zers.; l. in Xylol und Nitrobenzol. — Während die Feststellung der Zus. einer Mischung der beiden Isomeren mit Hilfe der Schmelzpunktskurve wegen der Zersetzlichkeit der beiden Körper beim Erhitzen nicht möglich ist, gelingt in diesem Fall die Trennung leicht durch Lösungsmittel. Die Löslichkeit der  $\beta$ -Verb. ist im Gegensatz zu der  $\alpha$ -Verb. sehr gering:

100 g Lösungsmittel lösen bei 25°	$\alpha$	$\beta$	100 g Lösungsmittel lösen bei 25°	$\alpha$	$\beta$
Äther . . . . .	1,09 g	0,37 g	Chloroform . . . . .	11,11 g	0,20 g
Äthylalkohol . . . . .	0,20 „	0,04 „	Schwefelkohlenstoff . . . . .	5,81 „	0,22 „
Methylalkohol . . . . .	0,17 „	0,04 „	Benzol . . . . .	6,08 „	0,014 „
Aceton . . . . .	2,45 „	1,12 „	Essigester . . . . .	2,05 „	0,93 „

Man erhitzt das betreffende Gemisch mit Bzl. u. bestimmt die gelöste  $\alpha$ -Verb.

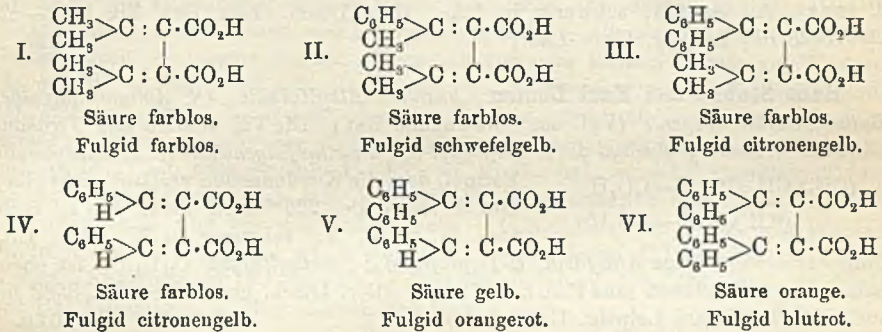
Umwandlung ohne Katalysatoren.  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd geht beim Erwärmen über den F. zum geringen Teil in die  $\beta$ -Modifikation über; der größte Teil zers. sich. — In sd. Bzl. wandeln sich während 10 Stdn. 2,9% der  $\alpha$ -Verb. in die  $\beta$ -Verb. um, in sd. Toluol nach 6 Stdn. 17,4%; in höher sd. Mitteln, wie Xylol und Nitrobenzol, ist die Umwandlung noch beträchtlicher, aber von Zers. begleitet. Eine Best. der Reaktionsgeschwindigkeit in sd. Toluol zeigt, daß die Rk. intramolekular ist; für die Formel für monomolekulare Rkk.:  $K = \frac{1}{T} \log \frac{a}{a-x}$  ergibt sich  $K$  durchschnittlich = 0,029.

Umwandlung mit Katalysatoren. In Acetylchlorid gelöster  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd ist nach 5 Min. zu 95%, nach 24 Stdn. vollständig in die  $\beta$ -Verb. übergegangen. — BECKMANNsche Mischung wandelt während 48 Stdn. bei 35° 87,4%  $\alpha$ -Verb. in  $\beta$ -Verb. um. — Mit Schwefeltrioxyd in Chlf. erzielt man bei gewöhnlicher Temperatur nach 20 Stdn. eine völlige Umlagerung der  $\alpha$ -Modifikation. — Bei Jod, das ebenfalls eine rapide Umlagerung bewirkt, spielt das Lösungsmittel eine große Rolle; die Umwandlung von 0,5 g  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyd mit 0,01 g J in 15 ccm Lösungsmittel bei 35° betrug nach 91 Stdn. bei Chlf. 100%,  $CS_2$  77,6%, Toluol 59,5%, Bzl. 34,4%. — Feste  $\alpha$ -Verb. wird durch HCl (D. 1,19) während 24 Stdn. bei 35° zu 17,2% umgelagert; alkoh. HCl bewirkt, obwohl die  $\alpha$ -Verb. darin fast unl. ist, nach 24 Stdn. bei 35° eine Umwandlung von 94,9%, nach 40 Stdn. bei 40° vollständige Umlagerung. — 85%ig.  $H_2SO_4$  lagert die  $\alpha$ -Verb. nach 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur nur zu 4—5% um.

Aus dem Verhalten des  $\alpha$ -Trithiobenzaldehyds folgt, daß die Umwandlung in die  $\beta$ -Modifikation nicht umkehrbar ist, bzw. daß das Gleichgewicht zu nahe bei dem  $\beta$ -Isomeren liegt, um bestimmt werden zu können. Dies geht auch daraus

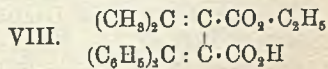
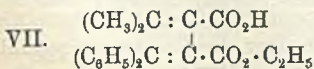
hervor, dafs die  $\beta$ -Verb. bei der gleichen Behandlung intakt bleibt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 377—403. Amsterdam. Lab. f. organ. Chemie.) BLOCH.

**Hans Stobbe**, *Die Farbe der „Fulgensäuren“ und „Fulgide“*. (7. Abhandlung über Butadienverbindungen.) Die in den früheren Abhandlungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2232 ff. 2465. 2656 ff.; C. 1904. II. 325 ff. 522 ff.) beschriebenen SS. leiten sich von der Butadien- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure nebenstehender Formel durch Eintritt von Alkyl- oder Arylresten in die Methylegruppen ab. Einige dieser SS. sind gelb bis orange gefärbt; die zugehörigen Anhydride zeigen noch tiefere Färbung (gelb, orange, rot bis violett) und insbesondere starken Kristallglanz. Vf. bezeichnet die bisher nicht bekannte Butadien- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure als „Fulgensäure“ und ihr Anhydrid als „Fulgid“. Den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Fulgensäuren und Fulgide bringt folgende Tabelle zur Anschauung:



Den Grund der Färbung bei den Fulgensäuren erblickt der Vf. in dem Vorhandensein der Äthylenradikale und der Carboxyle. Doch können diese beiden Gruppen allein die Farbe noch nicht hervorrufen; es bedarf dazu noch des Hinzutretens zweier ungesättigter Radikale (Phenyle). Bei den Fulgiden genügt schon der Eintritt eines Phenyls zur Hervorbringung der Farbe. Die aus den Fulgensäuren durch Reduktion hervorgehenden Butandicarbonsäuren und ebenso deren Anhydride sind durchgängig farblos. Man kann diese Verb. als Leukofulgensäuren und Leukofulgide bezeichnen.

Mit **Alfred Lenzner** wurde die  $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetramethylfulgensäure (s. oben Formel I.) bearbeitet. Sie entsteht in geringer Menge bei der Synthese der Terakonsäure aus Aceton u. Bernsteinsäureester. Zu ihrer Darst. geht man aber besser von *Terakonsäureester*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus und kondensiert diesen mit Aceton (durch Na-Äthylat). Die *Tetramethylfulgensäure* ist farblos und schm. bei  $230^\circ$  unter Zers.; wl. in Bzl., Chlf., Ä., leichter in A. und h. W. Beim Auflösen in Acetylchlorid wird die S. anhydriert zu *Tetramethylfulgid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , farblose Nadeln aus PAe., F.  $59,5^\circ$ , sehr beständig gegen h. W. — Durch Kondensation von Terakonsäureester mit *Benzophenon* erhielten die Vff. zunächst eine *Estersäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , deren Konstitution durch Formel VII. oder VIII. ausgedrückt ist, farb-



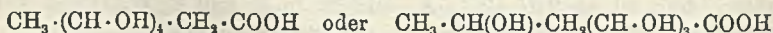
lose Prismen, F.  $137,5^\circ$ ; l. in A., Ä., Chlf. Durch Verseifung mit Barythydrat erhält man daraus die  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta,\delta$ -diphenylfulgensäure (Formel III.), farblose Kristalle, erweicht bei  $188^\circ$ , schm. bei  $201^\circ$  unter Zers. u. Gelbfärbung. —  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta,\delta$ -

*diphenylfulgid*,  $C_{20}H_{16}O_3$ , sechsseitige, citronengelbe Tafeln, F. 171,5°, ll. in Bzl., Chlf., schwerer in Ä.,  $CS_2$ . —  $\alpha, \alpha, \delta$ -Tetraphenylfulgensäure (Formel VI.) wurde aus *Diphenylitakonsäureester* u. *Benzophenon* gewonnen. Sie geht schon beim Kochen mit W. teilweise in das Anhydrid über. Das *Tetraphenylfulgid*,  $C_{20}H_{16}O_3$ , bildet blutrote, trikline Kristalle, F. 219°; beim Umkristallisieren aus Eg. verwandelt es sich in eine hellrote, rhombische Modifikation.

Mit **Robert Rose** und **Ferdinand Gademann** wurde die  $\alpha, \alpha, \delta$ -Trimethyl- $\delta$ -phenylfulgensäure (Formel II.) und ihr Anhydrid untersucht. Die S. erhält man aus  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenylitakonsäureester und Aceton in zwei stereoisomeren Formen, welche bei 208–210° und 221–223° schm. Die Tennung der SS. erfolgt durch Kristallisation der Ba-Salze. Die S. vom F. 208–210° kristallisiert aus konz., wss. Lsg. in farblosen Nadeln, aus verd. Lsg. in sechsseitigen Kristallen; ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, schwerer in Lg., swl. in k. W. —  $\alpha, \alpha, \delta$ -Trimethyl- $\delta$ -phenylfulgid,  $C_{15}H_{14}O_3$ , citronengelbe Nadeln aus PAe., F. 132–133°, sehr beständig gegen W., ll. in A., Ä., Aceton, schwerer in PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3673–82. 11/11. [28/10.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

**Hans Stobbe** und **Karl Leuner**, *Farblose Alkylfulgide*. (S. Abhandlung über *Butadienverbindungen*.) (Vgl. das vorstehende Ref.) Die Vff. stellten aus *Terakonsäureester* u. *Isobutyraldehyd* die  $\alpha$ -Isopropyl- $\delta, \delta$ -dimethylfulgensäure (s. nebenstehende Formel) dar; die Kondensation verläuft nicht glatt. Die S. schm. bei 226° unter Zers. Sie ist farblos. Ll. in Ä., A., schwerer in W., Bzl.,  $CS_2$ , Chlf. Das zugehörige Anhydrid,  $\alpha$ -Isopropyl- $\delta, \delta$ -dimethylfulgid,  $C_{11}H_{14}O_3$ , ist ebenfalls farblos; Blättchen (aus PAe.), F. 72°, ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3682 bis 3685. 11/11. [28/10.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

**H. Kiliani**, *Über Digitalonsäure*. Durch Oxydation der aus der Digitalose,  $C_7H_{14}O_6$ , gewonnenen *Digitalonsäure*,  $C_7H_{14}O_6$  (KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2116; 31. 2460; C. 92. II. 329; 98. II. 1133), zu Essigsäure war das V. einer  $CH_2$ -Gruppe in jener nachgewiesen. Der Vf. hat jetzt die Digitalonsäure zu einer *Trioxyadipinsäure* abbauen können, welche sich von der isomeren, aus Metasaccharin erhaltenen S. (S. 1088) wahrscheinlich durch die verschiedene Stellung der  $CH_2$ -Gruppe unterscheidet. Da die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin das  $CH_2$  in der  $\beta$ -Stellung enthält, dürfte bei der neuen S., sowie auch bei der Digitalonsäure, an dem  $\beta$ -C-Atom eine OH-Gruppe haften; das Gleiche folgt aus der leichten Laktonbildung der Digitalonsäure für das  $\gamma$ -C-Atom. Die B. von Essigsäure, nicht Propionsäure, bei der Oxydation weist auf eine OH-Gruppe am  $\epsilon$ -C-Atom. Da demnach das  $CH_2$  in der Digitalonsäure sehr wahrscheinlich die  $\alpha$ - oder  $\delta$ -Stellung einnimmt, so kommt ihr eine der beiden Konstitutionsformeln:



zu. Beide führen zu derselben Trioxyadipinsäure,  $COOH(CH \cdot OH)_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Digitalonsäurelaktone wurde 24 Std. mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,4) auf 35° erwärmt; die durch Neutralisieren mit  $CaCO_3$  erhaltene Ca-Salzlsg. wurde mit A. gefällt und durch Zerlegung des Nd. mit Oxalsäure u. Einengen des Ca-Oxalatfiltrats die *Trioxyadipinsäure*,  $C_6H_{10}O_7$ , als Sirup erhalten. Die über das Chininsalz gereinigte S. kristallisierte aus W. in derben Tafeln vom F. 123–124°; dreht stark nach links. *Chininsalz*,  $C_6H_{10}O_7 \cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$ . Aus langen Nadeln zusammengesetzte Warzen, F. 128–130°. —  $C_6H_8O_7 \cdot Zn + 4H_2O$ . Derbe Kristalle, zl. in W. —  $C_6H_8O_7 \cdot Cu + 4H_2O$ . Hellblaue Krusten von derben, vielfach verwachsenen Prismen,



zwl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3621—23. 11/11. [31/10.] Freiburg i. B. Med. Abteil. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

H. Kiliani und P. Loeffler, *Über Dioxyglutarsäuren*. Die Vff. beschreiben zwei  $\alpha,\beta$ -Dioxyglutarsäuren, von denen die eine aus Glutaconsäure, die andere aus Metasaccharopentose gewonnen wurde. — *Chininsalz der  $\alpha,\gamma$ -Dioxyglutarsäure* (aus Isosaccharin, S. 1087). Lange, seidenglänzende, zu Warzen vereinigte Nadeln, F. 162°. Kristallisiert mit 4 Mol. W. — *Chininsalz der l-Trioxyglutarsäure* (aus Arabinose). Warzen von kurzen Nadeln, F. 180°. Kristallisiert mit 5 Mol. W. — Durch Oxydation der *Glutaconsäure*,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , mit  $\text{KMnO}_4$  in fixalkal. Lsg., Eindampfen des Mn-Filtrats mit  $\text{HCl}$ , Ausziehen des Rückstandes mit A. und Fällung des Rückstandes der alkoh. Lsg. mit Ä. wird die  $\alpha,\beta$ -Dioxyglutarsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ , kristallinisch abgeschieden. Dieselbe S. entsteht in besserer Ausbeute beim Kochen der Glutaconsäure mit W. und Br und Isolierung über das Ca-Salz. Sie kristallisiert in sehr feinen Nadelchen oder derben Säulen, schm. bei F. 164° unter Aufschäumen und ist optisch-inaktiv. — *Chininsalz*. Seidenglänzende Nadelwarzen. — *Saures K-Salz*. Wäzchen von sehr kleinen Nadeln aus W. durch A. gefällt. — Bei 6—10-stdg. Erwärmen von *Metasaccharopentose* mit verd.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,2) und durch Isolierung über das Ca-Salz wurde eine  $\alpha,\beta$ -Dioxyglutarsäure erhalten, welche von der aus Glutaconsäure gewonnenen verschieden ist. Sie kristallisierte in Tafeln oder Nadeln, F. 156°, wl. in W.,  $[\alpha]_D = +11^\circ$  (annähernd). Die neutrale Alkalisalzlsg. gab mit Ag- und Pb-Salzen amorphe Ndd.; amorph waren das neutrale K- und Na-, Cu- und Zn-Salz. —  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{K}$ . Mkr. Säulen oder Warzen; ll. in W. und 50%ig. A., wl. in absol. A. — *Chininsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Nadelbüschel, F. 158—160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3624—26. 11/11 [31/10.] Freiburg i. B. Med. Abteil. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. VIII. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. I. 277; 14. I. 265; C. 1902. I. 1190; 1905. I. 1146.) Nitroblz. und Alkohole der Fettreihe. Im Sonnenlicht bildet Nitroblz. mit *Methylalkohol* 0,2, mit *Äthylalkohol* 6,8, mit *Propylalkohol* 8,5 u. mit *Isoamylalkohol* 6,6% Basen, als Chlorhydrat bestimmt. Außerdem liefs sich neben amorphen harzigen Substanzen stets *p-Aminophenol* nachweisen, ein Zeichen dafür, daß Nitroblz. durch die Alkohole stufenweise reduziert wird unter intermediärer B. von Phenylhydroxylamin, das leicht in *p-Aminophenol* übergeht. Immerhin verläuft die Reduktion energischer als bei Einw. aromatischer Aldehyde, da in diesem Falle (l. c.) mehr Zwischenprodd. auftreten. Unter den Basen herrschte das *Anilin* vor, außerdem wurden, mit Methyl-, Propyl-, bezw. Isoamylalkohol *Chinaldin*,  $\alpha,\beta$ -*Äthylmethylchinolin*, bezw.  $\alpha,\beta$ -*Isobutylisopropylchinolin* erhalten, ferner noch in allen 3 Fällen geringe Mengen einer basischen *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , sowie im Falle des Propylalkohols noch eine *Base*  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}$ .

Experimenteller Teil. Nitroblz. und Methylalkohol. Auch bei einer langen Insolation entstehen nur ganz geringe Mengen Basen, unter denen *Anilin* nachweisbar war. — Nitroblz. und Äthylalkohol. 960 ccm Nitroblz. in 2,4 l 98%igem A. wurden vom April—Mai bis Oktober 1904 dem Licht ausgesetzt, die vom A. und Nitroblz. befreite, saure Lsg. mit Ä. extrahiert und dann nach Zusatz von KOH mit Wasserdampf destilliert. Nachgewiesen wurden *p-Aminophenol*, identifiziert durch sein Dibenzoylprod., *Chinaldin*, identifiziert durch sein Pikrat, *Anilin* und eine *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus PAe. farblose dicke Lamellen, F. 70—71°, wl. in W.; reduziert FEHLINGSche Lsg., ihr Chlorhydrat reduziert sogleich Goldchlorid; gibt mit  $\text{PtCl}_4$  einen Nd., der beim Erhitzen sich schwärzt und mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 185°. Das *Acetylprod.*  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{NCOCH}_3$ , lange Nadeln, wl.

in W., schm., entgegen der früheren Angabe (l. c.), bei 178—179°; das aus der Base durch Benzoylchlorid bei Ggw. von KOH gewonnene *Benzoylprod.*  $C_6H_5O_2NCOC_6H_5$ , aus Methylalkohol rhombische Tafeln, unl. in Ä., schm. bei 192°. — Nitrobzl. und Propylalkohol. Dabei entstehen  $\alpha, \beta$ -*Äthylmethylechinolin*, identifiziert durch sein Pt-Derivat, F. 249°, und das *Pikrat*,  $C_{12}H_{13}NC_6H_3O_7N_3$ , F. 195° — die Base wurde noch durch Kondensation von Propionaldehyd und Anilin mit HCl nach DOEBNER und v. MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1714) dargestellt — ferner die *Verb.*  $C_{12}H_{15}ON$ , Öl von scharfem Chinolingeruch [Pt-Salz,  $(C_{12}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$ , gelbbraune Nadeln, F. 219°, und *Pikrat*  $C_{12}H_{16}ONC_6H_3O_7N_3$ , aus Methylalkohol rhombische Tafeln, F. 182—183°], die *Base*  $C_6H_7O_2N$  (nur in Spuren) u. *Anilin*. — Nitrobzl. und Isoamylalkohol. Isoliert wurden *p*-*Aminophenol*,  $\alpha, \beta$ -*Isobutylisopropylchinolin*. [*Pikrat*,  $C_{10}H_{21}NC_6H_3O_7N_3$ , gelbe breite Blättchen, F. 182—183°, u. Pt-Salz,  $(C_{10}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$ , F. 219°], *Anilin* und die *Verb.*  $C_8H_7O_2N$ .

Nitrobzl. und aromatische Aldehyde. Wie der Benzaldehyd (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. I. 265; C. 1905. I. 1146) verhielt sich nur der *Anisaldehyd*; *Vanillin*, *Piperonyl*, *Salicyl*- und *Zimtaldehyd* ergaben unter Verharzung nur die bezüglichlichen SS., *Furfurol* sogar nur Spuren von sauren Substanzen. *Ketone*, wie *Aceton* und *Acetophenon*, liessen das Nitrobzl. im Licht vollständig unverändert. — Die Trennung der Rk.-Prodd. geschah beim *Anisaldehyd* in der beim Benzaldehyd (l. c.) angegebenen Weise; die Ausbeuten entsprachen auch den früher erhaltenen, indem aus einem Gemisch von je 100 g Nitrobzl. u. *Anisaldehyd* bei  $4\frac{1}{2}$  monatlicher Belichtung 9 g Anissäure, 10 g andere Prodd. und bei 18 monatlicher 17,2 g S., bezw. 15 g andere Prodd. erhalten wurden. Ausser *Anissäure* wurden isoliert: *Anisoylanilid*,  $C_8H_5NH(COC_6H_4OCH_3)$ , F. 171°, eine *Verb.*, F. 184° in ganz geringen Mengen, *Dianisoylphenylhydroxylamin*,  $C_6H_5N(OCOC_6H_4OCH_3)(COC_6H_4OCH_3)$ , aus Methylalkohol farblose Prismen, F. 150°, eine *Verb.*, F. 208°, sowie schliesslich *o*-*Oxyazobzl.*, F. 81—82°, und *Azoxymbzl.*, F. 35—36°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 375—85. 15/10.\*) ROTH-Breslau.

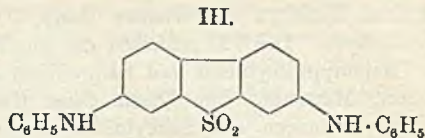
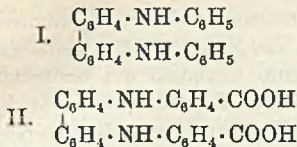
G. Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. (X. Mitteilung.) Vgl. vorst. Ref. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3813—24. 25/11. [1/11.] Bologna.) BLOCH.

H. O. Jones, *Die Abwesenheit von Isomeren in substituierten Ammoniumverbindungen*. Vf. ist zu der Ansicht gekommen, dass Stereoisomeren in der Reihe der substituierten Ammoniumverb. nicht existieren.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylbenzylmethylallylammonium, von WEDEKIND entdeckt, die bis jetzt für Stereoisomere, für die einzigen, gegolten haben, sind strukturverschieden. Die  $\beta$ -Verb. geht selbst beim Erhitzen ihrer Chlf.-Lsg. nicht in die  $\alpha$ -Verb. über, was Vf. erwarten zu können glaubte, wenn sich die  $\beta$ -Verb. wie die  $\alpha$ -Verb. verhielte u. partiell in Benzyljodid u. Methyläthylanilin dissociierte, aus denen die  $\alpha$ -Verb. in Chlf.-Lsg. entstanden ist. Das sogenannte  $\beta$ -Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid ist vielmehr identisch mit Phenylbenzyl dimethylammoniumjodid (vgl. C. 1904. I. 88. 438). (Proc. Cambridge Chem. Soc. 13. 169. 25/10. [15/7.] CLARE-College.) LEMBACH.

Victor Kadiera, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylamin*. Nach dem DRP. 106511 von DAHL & Co. in Barmen entstehen bei der Einw. von gewöhnlicher oder schwach rauchender  $H_2SO_4$  auf Diphenylamin eine schwefelfreie und eine schwefelhaltige Substanz. Vf. identifiziert diese Prodd. als Diphenylbenzidin und Diphenylbenzidinsulfon und stellt ersteres über Diphenylbenzidindicarbonensäure synthetisch dar.

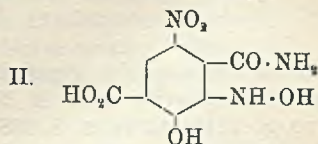
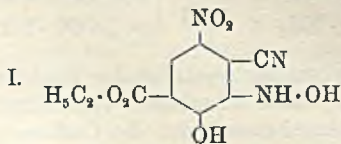
Experimenteller Teil. Man erwärmt 20 g Diphenylamin mit 20 g konz. und 60 g rauchender  $H_2SO_4$  (20%  $SO_4$ ) 12—15 Stdn. auf 80°, gießt auf Eis und kocht das mit verd.  $NH_3$  gereinigte Prod. mit Toluol, worin Diphenylbenzidin ll.

ist, während das Sulfon zurückbleibt. — *Diphenylbenzidin*,  $C_{24}H_{20}N_2$  = I. Weisse Blättchen (aus Toluol), F. 242°; ll. in sd. Essigsäure, wl. in A., Aceton und Bzl. In k. konz.  $H_2SO_4$  ist es farblos l.; die Lsg. wird bei starkem Erhitzen blau, dann schmutzig rotviolett, beim Erkalten wieder blau; mit etwas Salpeter färbt sie sich intensiv blau. Die hellgelbe Lsg. in Essigsäure wird mit  $K_2Cr_2O_7$  tiefblau, mit  $Fe_2Cl_3$  grünlichgelb. — *Diphenylbenzidinsulfon*,  $C_{24}H_{18}O_2N_2S$  = III. Gelbbraunes



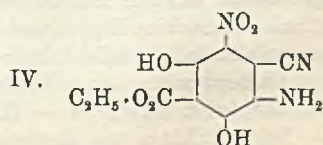
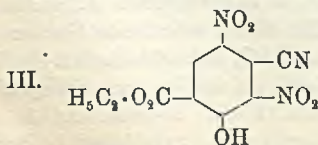
Pulver (aus Amylalkohol), schm. nicht unter 300°; ll. in Amylalkohol und Anilin mit schwach blauer Fluoreszenz, fast unl. in A., Ä., Bzl. In k. konz.  $H_2SO_4$  löst es sich mit schwachgrüner Farbe, die bei starkem Erhitzen in ein intensives Blau, dann in ein schmutziges, beim Erkalten bleibendes Blaugrau übergeht. Die schwefelsaure, bezw. essigsäure Lsg. verhält sich gegen Salpeter, bezw.  $K_2Cr_2O_7$  und  $Fe_2Cl_3$  wie Diphenylbenzidin. — *Diphenylbenzidindicarbonsäure*,  $C_{28}H_{20}O_4N_2$  = II. Entsteht aus o-Chlorbenzoesäure, Benzidin,  $K_2CO_3$  und Naturkupfer C in sd. Amylalkohol; feines, gelbgrünes Pulver (aus sd. A.), F. 278° (korr.) unter Zers.; ll. in Essigsäure und Pyridin, wl. in sd. A. und Aceton, unl. in Ä. und Bzl. Beim Erhitzen auf 285° entsteht unter  $CO_2$ -Entw. Diphenylbenzidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3575—78. 11/11. [18/10.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

W. Borsche und G. Gahrtz, *Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren*. VII. 3,5-Dinitrosalicylsäureäthylester und Cyankalium. Die aus 3,5-Dinitrosalicylsäureester u. Cyankalium entstehende Purpursäure, *Cyanhydroxylaminonitrooxybenzoesäureäthylester* der Formel I., ist bereits von BORSCHKE und BÖCKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1843; C. 1904. I. 1492, kurz beschrieben worden. Die Verb. zeichnet sich vor anderen Purpursäuren durch Beständigkeit aus. Sie kann aus A. kristallisiert werden und bildet dann rotbraune Blättchen, F. 186°. Beim Verreiben mit Anilin bildet sich eine *Anilinverb.*  $C_{16}H_{10}O_8N_4$ , rote Nadeln, F. 132 bis 133°, welche durch A. wieder zerlegt wird. Beim Kochen mit 10%ig. Kalilauge wird die Purpursäure verseift zu *4-Carbonamid-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxycybenzoesäure*,  $C_8H_7O_7N_3$  (Formel II.), welche aus ihrem K-Salz,  $K_2 \cdot C_8H_6O_7N_3 \cdot H_2O$ ,



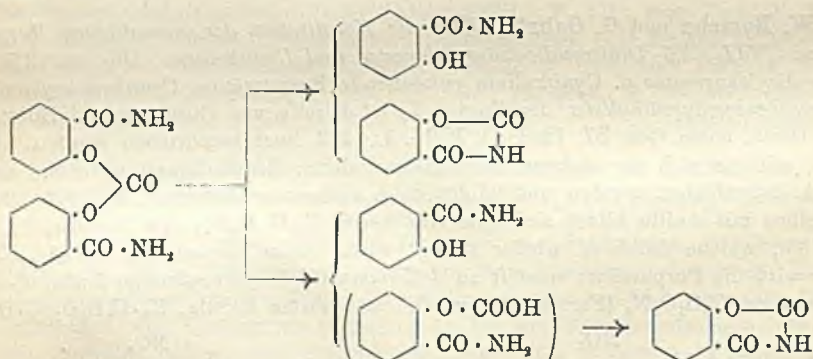
durch Phosphorsäure oder wss. schweflige S. abgeschieden wird; sie kristallisiert aus A. in roten Nadeln, F. 187—188°, wl. in Äther.

Wenn man die Purpursäure mit Salpetersäure (D. 1,25—1,40) oxydiert, so entsteht (neben anderen Produkten) *4-Cyan-3,5-dinitrosalicylsäureäthylester*,  $C_{10}H_7O_7N_3$  (Formel III.), dunkelrote Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 187°. Diese Verb. bildet ein  $NH_4$ -Salz der Zus.  $C_{10}H_{10}O_7N_4$  und eine Anilinverb. vom F. 162°.



Löst man die Purpursäure in k. konz.  $H_2SO_4$  und gießt dann in Eiswasser, so erhält man ein Umlagerungsprod., nämlich den 4-Cyan-3-amino-5-nitro-2,6-dioxybenzoesäureäthylester,  $C_{10}H_9O_5N_3$  (Formel IV.), braunrote Nadeln (aus A.), F. 199 bis  $200^\circ$ , dessen  $NH_4$ -Salz rote Nadeln der Zus.  $NH_4 \cdot C_{10}H_9O_5N_3$  bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3538—42. 11/11. [20/10.] Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

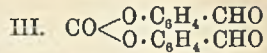
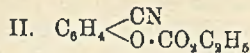
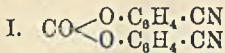
Alfred Einhorn und Gustav Haas, *Über die Carbonate des Salicylnitrils und Salicylaldehyds*. Die Vf. erhielten das aus Phosgen und Salicylamid in verd. NaOH neben Carbonylsalicylamid und Salicylnitril entstehende Carbonat des Salicylnitrils (EINHORN, METTLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3647; C. 1902. II. 1456) durch Einw. von Phosgen auf Salicylnitril in verd. NaOH. Vers., von diesem Körper über das Carbonat des Salicylamids zum Carbonat der Salicylsäure zu gelangen, blieben erfolglos; letzteres entsteht auch nicht durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von Salicylsäure in Sodalsg., Dicarbonat, Alkalilauge und Pyridinwasser oder durch Oxydation von Salicylaldehydcarbonat. Gegen A. verhält sich Salicylnitrilcarbonat analog dem Brenzkatechin- u. Pyrogallolcarbonat (vgl. EINHORN, LINDENBERG, LIEBIGs Ann. **300**. 135; C. **98**. I. 1020; EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 100; C. 1904. I. 582), indem es schon beim Eindunsten der alkoh. Lsg. in Salicylnitrilkohlensäureäthylester und Salicylnitril zerfällt. — Bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Salicylnitrilcarbonat entsteht wahrscheinlich vorübergehend das Carbonat des Amids, das aber entweder direkt oder unter intermediärer B. von Salicylamidkohlensäure in Carbonylsalicylamid und Salicylamid zerfällt:



Dieses Verhalten des hypothetischen Salicylamidcarbonats ist der Tendenz des O-Benzoylsalicylamids, sich in N-Benzoylsalicylamid umzulagern (vgl. EINHORN, SCHUPP, S. 1248; AUWERS, S. 1588), analog. Anscheinend sind die Carbonate der Salicylderivate um so labiler, je negativer der neben der OH-Gruppe sitzende Substituent ist; das stark negative Carboxyl bewirkt in allen Fällen, die die B. von Salicylsäurecarbonat erwarten lassen, die spontane Spaltung desselben in Salicylsäure und  $CO_2$ .

*Salicylnitrilcarbonat*,  $C_{15}H_9O_5N_3$  = I. Entsteht neben etwas Carbonylsalicylamid beim Schütteln einer Lsg. von Salicylnitril in 12%ig. NaOH mit Phosgentoluollsg.; weisse, verfilzte Nadeln (aus A.), F.  $116^\circ$ ; ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in Lg. Es gibt mit Eisenchloridlg. keine Farbenrk. Mit NaOH oder beim Kochen mit W. entsteht allmählich Salicylnitril; mit k. konz.  $H_2SO_4$  entsteht Carbonylsalicylamid und Salicylamid. Beim Erwärmen mit absol. A. erhält man *Salicylnitrilkohlensäureäthylester*,  $C_{10}H_9O_5N$  = II. Feine Nadeln, F.  $47^\circ$ ; ll. in A. und Ä., unl. in W. — Beim Einleiten von Phosgen in eine w. Lsg. von Salicylaldehyd in Pyridin

entsteht *Disalicylaldehyd*,  $C_{14}H_{10}O_3$ ; weisse Nadeln, F. 131°. In k. Pyridin tritt keine Rk. ein, ebensowenig in k. NaOH. In eine w. Lsg. von Salicylaldehyd in 12%ig. NaOH eingeleitet, gibt Phosgen *Salicylaldehydcarbonat*,  $C_{15}H_{10}O_5$  = III.



Beim Schütteln der alkal. Lsg. des Aldehyds mit Phosgentoluollsg. entsteht ausserdem eine Cl-haltige Verb. Das Carbonat bildet verfilzte, weisse Nadeln (aus Gasolin) oder grosse Rhomboeder (aus  $\text{CCl}_4$ ), F. 88–89°; sil. in Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., wl. in k. A., Sprit, Methylalkohol und Gasolin (1 : 100). Mit Chromsäure,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  etc. entsteht Salicylsäure, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Triacetat des Salicylaldehyds, mit Natriumdisulfit in wss. A. die Disulfitverb. des Salicylaldehyds. — *Dioxim*,  $C_{16}H_{12}O_5N_2$ , farblose Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 121–122°; ll. in Essigester, Sprit und Methylalkohol, wl. in Ä., swl. in Gasolin; l. in verd. NaOH mit gelber Farbe unter Spaltung in  $\text{CO}_2$  u. das Oxim des Salicylaldehyds. — *Bisphenylhydraxon*,  $C_{27}H_{22}O_5N_4$ , gelbe Blättchen (aus absol. A.), F. 179–180°; wl. in Bzl. und A. — Das Dihydraxon und Disemicarbazon konnten nicht erhalten werden; eine Lsg. des Carbonats in k. Sprit gibt mit Hydrazinsulfat oder salzsaurem Semicarbazid Dioxybenzalanilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3627–32. 28/10. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

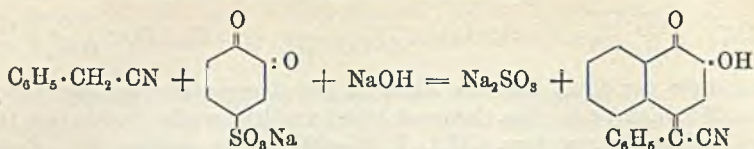
BLOCH.

**A. Heffter**, *Über die bei der Autoxydation des Eosins entstehenden Produkte* (vergl. GROS, Z. f. physik. Ch. 37. 191; C. 1901. I. 1349, JODLBAUER, TAPPEINER, S. 61). Eosinlsgg. bleichen im Dunkeln sehr langsam, am Licht aber sehr rasch unter B. von SS., welche den Rest des K-Salzes zerlegen unter Abscheidung von Tetra-bromfluorescefn. Bei Anwendung konzentrierter Lsg. wird dieser Nd. bald so dicht, dass er das weitere Eindringen der Lichtstrahlen verhindert. Seine Entstehung lässt sich durch Zusatz von Alkali verhindern; hierdurch wird die Rk. gleichzeitig erheblich beschleunigt u. rasch bis zur völligen Zers. des Farbstoffs durchgeführt. — Der Vf. exponierte unter Lufteinleiten eine 0,5%ige Eosinlsg., die 1% NaOH enthielt, dem Licht, bis die Fluoreszenz verschwunden war. Die dann nur schwach gelb gefärbte Lsg. gab keine Peroxydrkk. und färbte sich nicht mit  $\text{FeCl}_3$ ; sie enthielt *Bromwasserstoff*, *Kohlensäure*, *Phtalsäure* und *Oxalsäure* neben geringen Mengen öli-ger Substanzen. — Die Autoxydation hat demnach die beiden Dibromresorcingruppen völlig und auch den grösseren Teil des Phtalsäurerestes zerstört, da aus 30 g Eosin nur 1,1 g Phtalsäure (statt 6,96 g) erhalten wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3633–34. 11/11. [28/10.] Bern. Inst. f. medicin. Chem. u. Pharmakol. d. Univ.)

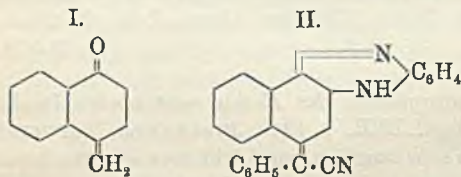
STELZNER.

**Franz Sachs u. Mario Craveri**, *Kondensationen mit 1,2-Naphtochinonsulfosäure-(4)* (*Ehrlich-Hertersche Reaktion*). Kondensationen der *1,2-Naphtochinonsulfosäure-(4)* (WITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3163) mit primären aromatischen Aminen sind von BÖNIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 25; C. 94. I. 426) beschrieben worden; bei dieser Rk. tritt nach BÖNIGER unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  der Aminrest an die Stelle der Sulfogruppe. In neuer Zeit haben EHRLICH u. HERTER (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 41. 379; C. 1904. II. 112; vgl. HERTER, *Journ. of experim. Medicine* 7. Nr. 1) zahlreiche Substanzen gefunden, die mit dem Na-Salz der Sulfosäure charakteristische Farbenrkk. geben. Um die Natur der nach dieser Rk. entstehenden Verbb. aufzuklären, haben die Vff. begonnen, sie systematisch zu untersuchen. Bei der zunächst studierten Einw. der Naphtochinonsulfosäure auf saure Methylenverb. werden intensiv gefärbte Kondensationsprodd. erhalten, welche analog den von

LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 916; C. 99. I. 1019) aus Methylenverb. und Naphthochinonderivaten gewonnenen zusammengesetzt sind. Die Rk. verläuft, z. B. für das Benzyleyanid, nach folgender Gleichung:



Die Formel erklärt die B. von Salzen durch Alkalien, die eines Phenylhydrazons und Monoalkyläthers, die Reduktion zum Hydrochinon etc. Die Grundsubstanz von der hypothetischen Form I. bezeichnen die Vff. als *1,4-Naphtochinon-4-methid*. — Beim Mischen einer wss. Lsg. des 1,2-naphtochinonsulfosauren Na mit einer natronalkal., alkoh. Lsg. von Benzylchlorid entsteht das *2-Oxy-1,4-naphtochinon-4-phenylcyanmethid* (s. Gleichung); gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 201°, ll. in w. Ä., Eg. u. Bzl., k. Aceton u. Chlf.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit NaOH rot; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist dunkelviolet. — *Phenylhydrazin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OH):C(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Kirschröte Schuppen aus Eg., F. 250°, wl. in A., Ä.;



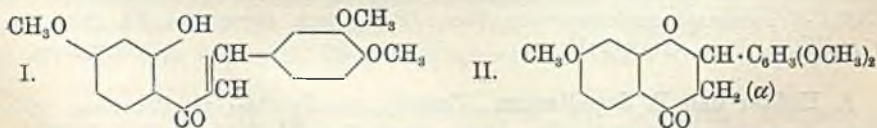
z. in w. Eg., Bzl., Aceton, swl. in Essigester, PAe., ll. in Chlf., CS<sub>2</sub>, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dunkelkirschroter, in Alkalien mit orangefelber Farbe. — *Äthyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O·(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):C(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch 8- bis 10stünd. Kochen der alkoh. Lsg. des Methids mit NaOH und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J dargestellt; gelbe Stäbchen aus A., F. 163—165°; ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., in w. A., w. Eg. und w. Ä., wl. in PAe. — *Methyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O·OCH<sub>3</sub>, aus dem Methid, Dimethylsulfat und NaOH gewonnen; gelbe Nadelchen aus Eg., Aceton oder Essigester, F. 190°, l. in w. A. u. Bzl., wl. in Ä. und Lg., ll. in Chlf. — Beim Kochen der Eg.-Lsg. des Methyläthers mit Zinkstaub entsteht das *2-Methoxy-4-cyanbenzylnaphtol(I)*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>)·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; sternförmige Nadeln oder kleine Prismen aus Eg., F. 195°, l. in Aceton, Essigester, Chlf., in der Wärme in W., A., Eg., Bzl. und Ä., wl. in PAe. Die natronalkal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen orange unter Abscheidung eines gelben Körpers; die wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine braungelbe Färbung. — Bei 1/2-stündigem Kochen der Eg.-Lsg. von 1 g Methids mit 10 g Acetanhydrid, 2 g Na-Acetat und Zinkstaub wird das *2-Methoxy-4-cyanbenzylnaphtol(I)-acetat*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(O·CO·CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erhalten; Prismen aus A., F. 167—168°, ll. in w. Eg., A., k. Aceton, Chlf., Bzl. u. Essigester, wl. in Ä., unl. in PAe. — Bei 1/2-stünd. Kochen von 1 g Methid in Eg.-Lsg. mit 25 g Acetanhydrid, 2,5 g Na-Acetat und Zinkstaub bildet sich das *1,2-Bisacetoxy-4-cyanbenzylnaphtalin*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>(O·COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Prismen aus A.; F. 153 bis 155°; ll. in w. A., Eg., Ä., in der Kälte in Aceton, Essigester, Bzl., Chlf., wl. in PAe. — Das Diacetat gibt bei 1/2-stünd. Kochen seiner alkoh. Lsg. mit NaOH im II-Strome das *4-Cyanbenzylnaphtohydrochinon(1,2)*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>·CH(CN)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Täfelchen oder rhomboedrische Würfel aus A., F. 235°; ll. in h. Ä. und Eg., k. Aceton und Essigester; wl. in Ä., Chlf., Bzl. und PAe.; färbt sich bei längerem Liegen braun. — Erhitzt man das Methid und das HCl-Salz des o-Phenylendiamins in A. unter Zusatz von Na-Acetat zum Sieden, so wird aus der von NaCl abfiltrierten Lsg. die *Verb. C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>* (II.) durch W. gefällt. Hellgelbe Nadelchen aus Eg., F. 223°; ll. in Aceton, Bzl. und Chlf.; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist dunkelbordeaux, in alkoh. Alkalien grün.

Aus 1,2-Napthochinonsulfosäure und p-Nitrobenzylcyanid wird das 2-Oxy-1,4-napthochinon-4,p-nitrophenylcyanmethid,  $C_{10}H_6O(OH):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ , erhalten. Gelbes Pulver aus Eg., F. 220°; ll. in w. A. u. Eg., wl. in Ä., unl. in PAe.; ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orangerot, in Alkalien permanganatfarben. — Methyläther,  $C_{18}H_{14}O_3N_2\cdot OCH_3$ . Stäbchen oder Nadeln aus Eg., F. 243°; ll. in w. A. u. Ä., in k. Essigester, Aceton und Chlf. — o-Phenylendiaminverb.,  $C_{24}H_{14}O_2N_4$ . Grüngelbe Stäbchen aus Eg., F. 212–214°; die Lsg. in alkoh. Alkalien ist blau.

Mit Malonsäureester gibt die Napthochinonsulfosäure das 2-Oxy-1,4-napthochinon-4-dicarboxäthylmethid,  $C_{10}H_6O(OH):C(CO_2C_2H_5)_2$ . Gelbe Stäbchen aus Essigsäure, F. 110–112° (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 264; C. 99. I. 604; F. 107 bis 108°); die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orangerot. — Das 2-Oxy-1,4-napthochinon-4-cyancarboxäthylmethid,  $C_{10}H_6O(OH):C(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ , aus der Sulfosäure und Cyanessigsäureester dargestellt, kristallisiert aus A. in gelben Stäbchen vom F. 130°; l. in A., Eg., Aceton, Chlf. u. Essigester; wl. in Ä., unl. in PAe.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist rotgelb. — Oxim,  $C_{10}H_6(O:N\cdot OH)(OH):C(CN)\cdot CO_2C_2H_5$ . Braungelbe verzweigte Stäbchen aus Essigsäure, F. 236°, l. in w. A., Eg., Ä., in k. Aceton, Essigester, wl. in Bzl., Chlf., unl. in PAe., swl. in h. W. mit gelber Farbe; die wss. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  braun gefärbt; die Lsg. in Alkalien ist braungelb. — o-Phenylendiaminverb.,  $C_{24}H_{16}O_2N_4$ . Gelbe Büschel aus Essigsäure, F. 156–159°; l. in A., Ä., Bzl., Essigester. — Das aus der Sulfosäure und Malonitril gewonnene 2-Oxy-1,4-napthochinon-4-dicyanmethid,  $C_{10}H_6O(OH):C(CN)_2$ , wird aus A. in gelben, bei 213° schm. Nadelchen erhalten; ll. in k. Bzl., unl. in PAe., sonst zl.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist dunkelrotgelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3685–96. 11/11. [27/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

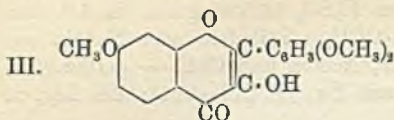
Carl Goldschmidt, *Über eine neue Klasse von Riechstoffen*. Vf. macht auf die Verwendung der höheren Homologen des Methylisoxazols als Riechstoffe aufmerksam. (Pharm. Centr.-H. 46. 866. 9/11.) BLOCH.

St. v. Kostanecki und S. Nitkowski, *Zur Synthese des Fisetins*. An Stelle des seinerzeit von v. KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 784; C. 1904. I. 1157) als Ausgangsmaterial für den künstlichen Aufbau des Fisetins benutzten Resacetophenonmonoäthyläthers verwendet man besser das entspr. Methylderivat, das Päonol,  $(CH_3CO)^1C_6H_3(OH)^2(OCH_3)^4$ , welches aus Resacetophenon und Dimethylsulfat leicht darstellbar ist. — Bei der Paarung dieses Äthers mit Veratrumaldehyd,  $C_6H_3(OCH_3)_4(CHO)^1$ , nach dem Verf. von EMLIEWICZ und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 696; C. 98. I. 1185) entsteht das 2'-Oxy-3,4,4'-trimethoxychalkon (I.), welches identisch ist mit dem Trimethyläther des aus Butea frondosa von PERKIN (J. Chem. Soc. London 85. 1459; C. 1904. II. 451)



isolierten Butefins. — Acetylverb.,  $C_{20}H_{20}O_6$ . Hellgelbe Nadelchen aus verd. A.; F. 90°. — Zur Umwandlung in 3,3',4'-Trimethoxyflavanon (II.) kocht man Verb. I. 2 Stdn. mit A. + verd. HCl, fällt mit W. und laugt den entstandenen Nd. mit A. aus, wobei die Hauptmenge des noch unveränderten Chalkons ungelöst zurückbleibt. Zusammengewachsene Tafeln aus  $CS_2$ ; F. 120–121°. — Das  $\alpha$ -Isonitrosoderivat,  $C_{18}H_{17}O_8N$ , wurde durch Zufügen von Amylnitrit + konz. HCl zur h. alkoh.

Lsg. von II. gewonnen; Nadeln aus Bzl.; F. 183° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH gelblich; färbt Kobaltbeize gelb. — Geht durch Kochen mit Eg. + 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Abspaltung von Hydroxylamin in 3,3',4'-Trimethoxyflavonol (III.) über; hellgelbe Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 186°;

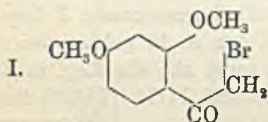


die alkoh. Lsg. fluoresziert grünlich; liefert beim Erwärmen mit NaOH ein wl. gelbes Na-Salz; färbt Tonerdebeize hellgelb; die gelbe Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresziert schwach grünlich. — Acetylverbindung,

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(O·COCH<sub>3</sub>). Nadeln aus verd. A.; F. 170°. — Verb. III. und deren Acetylverb. wandeln sich beim Kochen mit konz. HJ glatt in 3,3',4'-Trioxylflavonol (Fisetin), (HO)<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3587—89. 11/11. [18/10.] Bern. Univ.-Lab.)

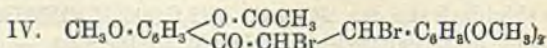
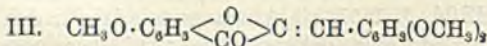
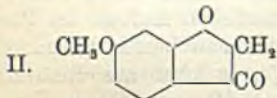
STELZNER.

A. Blom u. J. Tambor, *Über das 3-Methoxycumaranon*. Wegen der großen Bedeutung des Fisetols ( $\omega$ -Oxyresacetophenons), (HO)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OH, für die Chemie des Brasilins (vgl. FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1026; C. 99. I. 1132), versuchten Vff., zum Fisetoldimethyläther, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>2,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OH, auf folgendem Wege zu gelangen: Im Gegensatz zum Chloracetylchlorid wirkt Bromacetyl bromid, Br·CH<sub>2</sub>·CO·Br, auf Resorcindimethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>1,3</sup>,



in CS<sub>2</sub> bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> leicht ein, und zwar unter B. von  $\omega$ -Bromresacetophenondimethyläther (I.). Nadelchen aus verd. A.; F. 102°. — Als diese Verb. jedoch mit K-Acetat 2 Stdn. gekocht wurde, tauschte sie wider Erwarten das Halogenatom nicht gegen ·O·COCH<sub>3</sub>, bezw. ·OH aus,

sondern gng unter Ringschluss in 3-Methoxycumaranon (II.) über. Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 125°; die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresziert nach einigem Stehen hellgrün. — Wie alle Cumarone lässt sich auch diese Verb. mit Aldehyden zu Oxindogeniden paaren. Bei 24-stdg. Einw. von Veratrumaldehyd und alkoh. NaOH ergab sie das 3,3',4'-Trimethoxybenzalcumaranon (III.); hellgelbe Nadelchen aus viel A.; F. 189°; färbt sich mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot u. geht mit orangeroter Farbe in Lsg.



— Das gleiche Oxindogenid wurde dann wie folgt synthetisiert: Das im voranstehenden Ref. beschriebene 2'-Acetoxy-3,4,4'-trimethoxychalkon liefert mit Brom in CS<sub>2</sub> das Dibromid C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (IV.); zu Rosetten gruppierte Nadelchen aus Chlf. + Lg.; zers. sich bei 122° unter Gasentw. u. geht bei der Einw. von alkoh. KOH in 3,3',4'-Trimethoxybenzalcumaranon über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3589—92. 11/11. [18/10.] Bern. Univ.-Lab.)

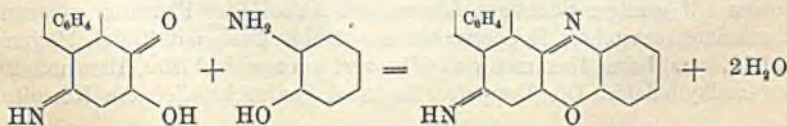
STELZNER.

A. Heffter und R. Capellmann, *Versuche zur Synthese des Mezcalins*. Die frühere Vermutung HEFFTERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3011; C. 1901. II. 1018), dass Mezcalin, der Hauptbestandteil der mexikanischen Cactee Echinocactus Lewinii, ein 3,4,5-Trimethoxybenzylamin, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, sei, hat sich nicht bestätigt. — Synthetisch konnte diese Base durch Reduktion von Trimethyläthergallussäurenitril oder (besser) Trimethyläthergallusaldoxim gewonnen werden. — Das Nitril (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CN entstand beim Erhitzen von Trimethyläthergallussäure mit Rhodanblei (Verf. von KRÜSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1766); Nadeln aus verd.

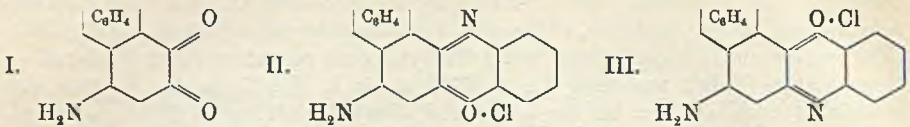


A.; F. 95°; ll. in A., Ä., swl. in h. W.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotgelb; bei der Reduktion mit Na + A. war die Ausbeute an Base nur gering, da die Hauptmenge des Nitrils verseift u. gleichzeitig auch HCN abgespalten wurde. — Den *Trimethyläthergallusalkohol*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH, erhielten Vff. nach MARX (LIEBIGS Ann. 264. 252) durch Reduktion von Trimethyläthergallusamid, das sie aus Gallamid u. Dimethylsulfat bereiteten, mit Na-Amalgam als gelbliches Öl; die Oxydation des Alkohols mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte den *Trimethyläthergallusaldehyd*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CHO, neben einem roten, durch wenig Methylalkohol zu entfernenden Farbstoff. — Der Aldehyd (Tafeln aus verd. A.; F. 77°; wl. in h. W.; ll. in A., Ä.) läßt sich vorteilhaft auch aus den bei der Darst. des Alkohols abfallenden Nebenprodd. gewinnen. — In größerer Menge enthalten diese das *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzil*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, das aus A. in Nadeln kristallisiert u. sich analog wie Benzil (JOURDAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 659) mittels KCN, A. und Soda in Aldehyd + S. (F. 169°) spalten läßt. — Das Hexamethoxybenzil bildet mit Hydroxylamin zwei stereoisomere *Monoxime* C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N, die mittels Bzl. trennbar sind: *α-Derivat*, Nadeln aus verd. A.; F. 158°; unl. in Bzl. — *β-Derivat*, verfilzte Nadelchen aus verd. A.; F. 138°; l. in Bzl. — *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzoin*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, scheidet sich als mikrokristallin. Nd. ab, wenn man nach beendigter Reduktion des Trimethyläthergallamids aus dem Filtrat vom Hexamethoxybenzil durch Erwärmen den A. austreibt; weitere Mengen kann man durch Einleiten von Luft in die durch Ausäthern von Trimethyläthergallusalkohol befreite Fl. gewinnen. Nadeln aus A.; F. 215°; ll. in h. A., wl. in Ä., Eg.; unl. in W.; Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau. — Liefert mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 150° das *Diacetat* C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>; besenförmig gruppierte Nadelchen aus A.; F. 190°; die tiefblaue Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt sich allmählich grün, dann gelb. — Ähnlich wie Hydrobenzoin (AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1776) läßt sich auch das Hexamethoxyderivat mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eg. zum Aldehyd oxydieren. — Das *Trimethyläthergallusaldoxim*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH:N·OH, konnte nur in einer Form erhalten werden: Nadeln aus verd. A.; F. 91°; ll. in Ä., A., wl. in W.; HCl-Gas fällt aus der äth. Lsg. das Chlorhydrat in Nadeln. — Die Reduktion des Oxims zum *3,4,5-Trimethoxybenzylamin*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, wurde nach GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 3232) in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit 2 1/2 %ig. Na-Amalgam bei 50° durchgeführt. Die freie Base ist ein stark alkal. reagierendes, in W., A. u. Ä. ll. Öl. Ihr Chlorhydrat ist ebenfalls all., während das Sulfat (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O in W. nur mäfsig, in A. unl. Nadeln bildet. — Pt-Salz, (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N·HCl)<sub>2</sub>·PtCl<sub>4</sub>. Goldgelbe Nadeln aus W.; F. 197°. — Bei 2-stdg. Erwärmen mit CH<sub>3</sub>J, KOH und CH<sub>3</sub>·OH ging die Base in *Trimethyltrimethoxybenzylammoniumjodid*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·J, über. Dicke Platten aus W.; F. 218°; ll. in A.; 100 Tle. W. von 26° lösen 11,76 Tle. — Pt-Salz, (C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N·HCl)<sub>2</sub>·PtCl<sub>4</sub>. Goldgelbe Nadeln; F. 215°; swl. in W. — Im Gegensatz zu dem eben beschriebenen quar-tären Jodid schm. das isomere *Methylmezcalinjodmethylat* bei 225°, u. 100 Tle. W. von 26° lösen nur 1,83 Tle. desselben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3634—40. 11/11. [28/10.] Bern. Inst. f. medicin. Chem. u. Pharmakol. d. Univ.) STELZNER.

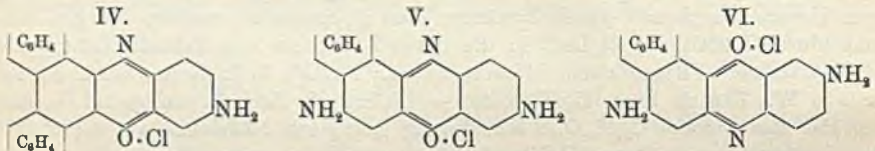
F. Kehrman, *Über Azoxoniumverbindungen*. (III. Mitteilung; Fortsetzung von S. 1351.) Die *Kondensation des Oxynaphtochinonimids mit o-Aminophenol* ist früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 355; C. 95. I. 784) durch die Gleichung:



interpretiert worden; auf Grund der neueren Erfahrungen ist jedoch anzunehmen, daß das „Oxynaphtochinonimid“ hierbei tautomer als 4-Amino-1,2-naphtochinon (I.) reagiert und die Umsetzung mit o-Aminophenol dann unter Hinzunahme eines Mol. HCl zu den beiden isomeren Oxoniumsalzen II. und III., dem 6-Amino- und dem 9-Aminonaphtophenazoxoniumchlorid, geführt hat.



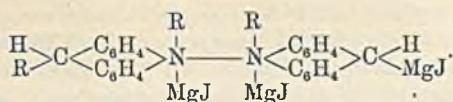
Gemeinsam mit O. Nydegger hat Vf. jetzt das o-Oxy-p-phenylendiamin mit einigen o-Chinonen kondensiert. Mit Phenanthrenchinon entsteht hierbei (allerdings wenig glatt) das violette 3-Aminophenanthraphenazoxoniumchlorid (IV.). — Kocht man o-Oxy-p-phenylendiaminchlorhydrat 9 Stdn. mit 4-Amino-1,2-naphtochinon in A. u. vermischt dann die erhaltete, dunkelblaue, rot fluoreszierende Fl. mit dem gleichen Vol. stark verd. HCl, so fällt ein Gemenge von 3,6-Diaminonaphtophenazoxoniumchlorid (V.) mit schwarzen, unl. MM. aus, die Zersetzungsprodd. des gleichzeitig entstehenden 3,9-Diaminonaphtophenazoxoniumchlorids (VI.) darstellen dürften. Ex-



trahiert man den Nd. wiederholt mit sehr verd. HCl, so bleiben letztere zurück; das Chlorid V. kristallisiert schließlichs aus A. in metallgrünen Nadelchen, die bei 130° wasserfrei werden; wl. in HCl und k. W., leichter in h. W. mit violetter Farbe und dunkelroter Fluoreszenz. Die blaue alkoh. Lsg. fluoresziert sehr stark rot; die rotbraune Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird auf Zusatz von wenig W. gelb, nach starkem Verdünnen oder teilweisem Neutralisieren violett (Übergang des dreisäurigen Salzes in das zweisäurige, in welchem die NH<sub>2</sub>-Gruppe des Benzolkerns und der vierwertige Sauerstoff abgesättigt sind, und schließlichs in das einsäurige Oxoniumsalz mit 2 freien NH<sub>2</sub>-Gruppen). — Der Farbstoff V. ist das einfachste „Nilblau“ und ferner als Muttersubstanz zahlreicher anderer Oxazinfarbstoffe von Wichtigkeit; seine wss. Lsg. färbt tannierte Baumwolle schön blauviolett; die gegen Seifen sehr widerstandsfähige, aber nur mäfsig lichtechte Färbung ist deutlich röter als die Nuance des Tanninlacks vom LAUTHSchen Violett. — Mit 4-Anilino-β-naphtochinon liefert o-Amino-p-phenylendiamin ein grünblaues Phenylderivat von V., das 3-Amino-6-anilinonaphtophenazoxoniumchlorid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3604—7. 11/11. [12/10.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Alfred Senier, Percy Corlett Austin u. Rosalinde Clarke, *Die Einwirkung von Magnesiumalkylhaloiden auf Akridine*. Es gelang in der vorliegenden Arbeit, die GRIGNARDSche Rk. auf die Akridingruppe auszudehnen. Der nebenher gemachte Versuch, das Mg durch Ca zu ersetzen, mißlang dagegen. Es ist nötig, für die vorliegenden Verss. als Lösungsmittel an Stelle von reinem Ä. ein Gemisch von diesem mit weniger flüchtigen Äthern, wie Anisol oder Phenetol, zu benutzen. Im allgemeinen entstehen Doppelverb. aus 2 Mol. Base mit 3 Mol. Magnesiumalkylhaloid, nur beim Hexamethylakridin verbindet sich 1 Mol. Base mit 2 Mol. Magnesiumalkylhaloid. Die Doppelverb. haben wahrscheinlich die Konstitution:



*Diakridintrimagnesiumäthyljodid*,  $\text{C}_{82}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Braune Kristalle. — *Diakridintrimagnesiumisobutyljodid*,  $\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Dunkelbraune Kristalle. — *Di-5-methylakridintrimagnesiummethyljodid*,  $\text{C}_{81}\text{H}_{81}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Gelbe Kristalle. — *Di-5-methylakridintrimagnesiumäthyljodid*,  $\text{C}_{84}\text{H}_{87}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Gelbe Kristalle. — *Di-5-methylakridintrimagnesiumisobutyljodid*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Gelbe Kristalle. — *Hexamethylakridindimagnesiummethyljodid*,  $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_2$ . Dunkelrote Verb. — *Di-β-naphthakridintrimagnesiumäthyljodid*,  $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Gelbe Kristalle. — *Di-β-naphthakridintrimagnesiumisobutyljodid*,  $\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{J}_3\text{Mg}_3$ . Gelbe Kristalle. (Proceedings Chem. Soc. 21. 227; J. Chem. Soc. London 87. 1469—74. Oktober. Galway. Queens College.)

POSNER.

W. Baczyński u. S. Niementowski, *Dioxyakridon und seine Derivate*. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 350—52. — C. 1905. II. 1263.)

BLOCH.

Fr. Kutscher, *Oxydation der Nucleinsäuren mit Calciumpermanganat. Zur Abwehr*. Vf. betont, dafs seine in Gemeinschaft mit Schenk und Seemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 455; Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 309; C. 1905. I. 681. 1658) angestellten Oxydationsvers. BURIANS Anforderungen (S. 687) entsprechen, da die benutzte Thymusnucleinsäure die beiden Purinbasen Xanthin und Hypoxanthin bei der Hydrolyse liefert. Die bei der Permanganatoxydation gebildete Oxalsäure und der Harnstoff brauchen nicht auf intermediär entstandene Harnsäure bezogen zu werden, sondern gehen aus dem Thymin und Cytosin hervor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 305—6. 21/10. [13/9].)

NEUBERG.

## Physiologische Chemie.

Helbig, *Seebohnen*. Bräunlichrote bis gelbrote oder braune, dicke Bohnen; Nabel und innere Schale sind grau oder schwarz; der hellgelbe Inhalt erscheint im Bruche weifs und wird, angesäuert, durch Jodtinktur gebläut. Es sind Samen von *Canavalia rhusiosperma* (oder *mato colorado*) aus Prätoria auf Portorico. Sie, wie andere *Canavaliaarten*, enthalten vermutlich das Glucosid *Kathartin* und gelten als Abtreibemittel, sind aber nicht ohne giftige Nebenwirkung. — *Kathartin* findet seit 1834 als BRANDEISScher *Kathartinkaffee* Verwendung und sollte der abführende oder kolikerzeugende Bestandteil der Sennesblätter sein, sich auch in *Cytisus*-, *Anagyris*-, *Coronillaarten* finden. Seine Beziehungen zu *Kathartinsäure*, *Kathartogensäure* und *Kathartomannit* sind noch streitig. (Pharm. Centr.-H. 46. 865—66. 9/11.)

BLOCH.

E. Riehm, *Beobachtungen an isolierten Blättern*. Vf. untersuchte Regeneration u. Wachstum unter verschiedenen Bedingungen bei *Cardamine pratensis*. Um die Einwirkung des osmotischen Druckes auf die B. von Knospen festzustellen, kultivierte Vf. Blättchen dieser Pflanze auf verschiedenen Konzentrationen KNORScher Nährlsg. Es werden solche von 2,5—0,1% benutzt, ferner Leitungswasser und destilliertes W. In der 2,5% ig. Lsg. gingen die Blättchen zu Grunde, auch in der 2% ig. hielten sich nur 2 besonders grofse Blättchen und bildeten kleine Sprosse u. Wurzeln. In den anderen Kulturen zeigten sich die ersten Sprofsanlagen nach 2 Tagen. Nach weiteren 2 Tagen konnte man das erste Blättchen erkennen. Am vierten Tage traten ausserdem die ersten Wurzeln auf. In der Weiterentwicklung

dieser Anlagen zeigten sich je nach der Konzentration Unterschiede. In den Lsgg. von 1,5—1% bildeten die angelegten Knospen nur 3—4 Blättchen aus. Am kräftigsten war die Sprossentfaltung in 0,2- und 0,1% ig. Lsg. Die Wurzelentwicklung war im Leitungswasser und im destillierten W. sehr stark. Je höher die Konzentration war, um so geringer war die Wurzelentwicklung. Ähnliche Verss. stellte Vf. mit anderen Salzlsgg. ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  etc.) an. Das Resultat war ein ähnliches. Während die Kardamineblättchen auf einer  $\text{KNO}_3$ -Lsg. von 0,5 Äquivalent noch Knospen bildeten, aus denen sich Sprosse und Wurzeln entwickelten, gingen sie in einer Kochsalzlsg. von 0,07 Äquivalent nach einigen Tagen zu Grunde. — Auf  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  zeigen die Blättchen nach 2 Tagen kleine Höcker, am dritten Tage erkennt man die ersten Wurzeln. Erst nach 2 Wochen kommen die Sprosse zur Entw. Anders war das Verhalten auf  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , das hier dem mit Leitungswasser beobachteten entsprach. Allgemein verlief auf alkal. Lsgg. die Wurzelbildung n., dagegen war die Sprossbildung gehemmt. Auf Zuckerlsgg. verhielten sich die Regenerationserscheinungen wie auf W. In höheren Konzentrationen (1% und mehr) verhielt sich die Sprossbildung, wie auf alkal. Lsgg. — Durch den osmotischen Druck einer Salpeterlsg. von 0,07 Äquivalent wird die Wurzelbildung völlig unterdrückt. — Bei O-Mangel entstanden keine Wurzeln, wohl aber Sprosse. — Die Einw. des Lichtes und der Temperatur auf die Regeneration war gering. — Zum Schlufs teilt Vf. Beobachtungen über das Wachstum isolierter Blätter mit, u. zwar unter dem Einfluß von Lsgg., von Verletzungen, Anästhetics, Temperaturänderungen, Änderungen der Lichtintensität, des Luftdruckes und der Wasserzufuhr. Benutzt wurden zu letzteren Versuchen verschiedene Pflanzen (Beta vulgaris etc.). (Z. f. Naturw. 77. 281—314. 5/9. Halle. Botan. Inst.) **ABDERHALDEN.**

**Joh. C. Hemmeter**, *Sind die proteolytischen und milchgerinnenden Wirkungen des Magen- und Pankreassaftes durch ein und dasselbe Enzym hervorgebracht?* Vf. kann die namentlich von PAWLOW aufgestellte Ansicht von der Identität des Pepsins und Labs nach seinen Verss. nicht teilen; zum mindesten kann man sie als noch nicht endgültig bewiesen ansehen. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei besondere Enzyme. (Berl. klin. Wchschr. 42. 14—20. 30/10. Festnummer für CARL ANTON EWALD. Baltimore.) **PROSKAUER.**

**V. Diamare**, *Zur vergleichenden Physiologie des Pankreas. Versuche über die Totalexstirpation des Pankreas und weiteres über die Glykolyse bei Selachiern.* In Fortsetzung früherer Verss. (S. 147) exstirpierte Vf. Scyllium catulus u. canicula die Pankreasdrüse. Nach 10 Stdn. starben alle operierten Tiere. Zucker war im Blut nicht auffindbar. Widerstandsfähiger erwiesen sich Torpedo ocellata u. marmorata. Auch hier liefs sich im Blut nach Pankreasexstirpation kein Zucker nachweisen. Es ist möglich, daß der reiche Harnstoffgehalt des Blutes den Nachweis des Zuckers erschwert. (Centr.-Bl. f. Physiol. 19. 545—49. 4/11.) **ABDERHALDEN.**

**Gustav Emanuel**, *Über die Wirkung des Ammoniaks auf den Nerven.* Ammoniak wirkt auf den Stamm peripherer, centrifugaler u. centripetaler Kaltblüter- u. Warmblüternerven nicht erregend. Es ist geeignet, in kürzester Zeit die Reizleitung aller dieser Nerven reizlos zu unterbrechen. (Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1905. 482—92. 10/11. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) **ABDERHALDEN.**

**Manfred Bial**, *Zur Frage nach der Verwertung des Glucosamins im Tierkörper.* Bei den nach ZUNTZ glykogenfrei gemachten Kaninchen liefs sich durch subkutane Injektion von Glucosamin eine Ausnutzung desselben in praktisch in Betracht kommender Stärke nicht erzielen. Die im Albuminmolekül vorgebildete Kohle-

hydratgruppe, das Glucosamin, hat offenbar keinen großen physiologischen Wert im Sinne der Oxydationsfähigkeit, auch unter Bedingungen, unter denen eine große Gier des Organismus nach Kohlehydraten besteht. Sollte das Eiweiß also eine Rolle bei der Zuckerbildung spielen, so dürften wohl andere Bestandteile des Moleküls dafür in Betracht kommen, als gerade die Gruppe, die vielleicht von vornherein am meisten dazu prädestiniert erscheinen möchte. (Berl. klin. Wechschr. 42. 67—68. 30/10. Festnummer für CARL ANTON EWALD. Kissingen.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer und G. Busck, *Über die Wirkungen von Fluoresceïn und Fluoresceinderivaten im Lichte und Dunkeln*. Die Verss. wurden aufser mit Fluoresceïn, mit den Di-, Tetrahalogenderivaten, sowie mit solchen Derivaten, die verschiedenartige Halogene im Molekül enthielten, und zwar an niederen Organismen (Paramäcien, Rhizopoden, Flagellaten), an Kalt- und Warmblütern angestellt. Wie bei den niederen einzelligen Individuen waren auch bei den hochentwickelten Organismen die Wrkkg. von Fluoresceïnatrium und seiner fluoreszierenden Derivate im Lichte andere, als im Dunkeln (photodynamische Rk.). Die Giftigkeit der untersuchten Stoffe war eine sehr geringe, sie nahm zu mit der Anzahl der substituierten H-Atome, sowie der Art der Substitution (vom Cl zum Br zum J). Örtliche Wrkkg. wurden nur bei subkutaner Injektion größerer Mengen u. höherer Konzentrationen beobachtet. Für Fische war die toxische Dosis im Dunkeln für Fluoresceïnatrium, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetraiodfluoresceïn 0,07% (Lsg. im Brunnenwasser), für Tetrachlortetrabromfluoresceïn-Na 0,01%, für Tetrachlortetraiodfluoresceïn 0,005%. Im Hellen (zerstreutes Tageslicht) bedingten viel geringere Mengen den Tod. Außerdem zeigte sich im Lichte eine viel intensivere Abstoßung von Epithel an den Schwanz- und den Seitenflossen als im Dunkeln. Für Mäuse war die tödliche Dosis im Hellen u. im Dunkeln annähernd die gleiche. Subkutan injizierte Dosen, nur halb so groß als die toxische, riefen im Lichte Erscheinungen hervor, die im Dunkeln nie zu beobachten waren (Nekrose der Ohren, partieller Haaransfall am Kopf und Rücken mit oder ohne Hautnekrosen). Subkutane und intravenöse Injektionen von Fluoresceïn-Na und den untersuchten Derivaten von 0,1 g pro kg Tier wurden von den im Dunkeln gehaltenen Kaninchen ohne Auftreten merkbarer Vergiftungsercheinungen gut vertragen. Mit Phloxin und Rose bengale injizierte Tiere verweigerten mehrere Tage die Nahrungsaufnahme und wiesen Haut- und Schleimhautfärbungen (Plasmafärbung) auf. Belichtung nach der Injektion bewirkte Erzeugung von Ödemen und Nekrosen. Der Farbstoff liefs sich nach den Injektionen im Blute 24 Stunden, bei Rose bengale bis 36 Stunden nachweisen.

Die Farbstoffausscheidung erfolgte teils im Harne, teils in den Fäces, u. dauerte lange an. An der Ausscheidung durch den Darm ist die Galle stark beteiligt; diese enthielt noch 7 Tage nach der Injektion reichliche Mengen von Farbstoff. Bei der Fütterung per os waren dieselben meist als Leukokörper vorhanden. Die enthaarten, belichteten und injizierten Tiere gingen öfters noch nach mehreren Wochen ziemlich plötzlich zu Grunde, ohne vorhergehende Erscheinungen des Krankseins. Auch beim Menschen wirken diese Verb. nach ihrer Resorption photodynamisch, wie die Verss. von PRIME, der große Dosen von Eosin (bis 3,5 g pro Tag) per os gegen Epilepsie gab, zeigten. Die dabei beobachteten Erscheinungen sind nicht auf den Luftzutritt, wie PRIME annimmt, zurückzuführen, sondern auf die Wrkg. des Lichtes. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Therap. 15. 263 bis 278. Sep. v. Vff. Pharmakol. Inst. München.) PROSKAUER.

## Medizinische Chemie.

**Ernst Harmsen**, *Die Schwefelkohlenstoffvergiftung im Fabrikbetriebe. Die Verhütung der CS<sub>2</sub>-Vergiftung im Fabrikbetriebe.* Akute CS<sub>2</sub>-Vergiftungen sind nach den Ermittlungen des Vf. im Fabrikbetriebe selten u. meist die Folge besonderer Unglücksfälle. Die akute Vergiftung erfolgt entweder per os (Verwechslung mit Genußmitteln, Selbstmord) oder durch Einatmung besonders konz. CS<sub>2</sub>-Dämpfe (Platzen eines Behälters, Versagen der Ventilation etc.). Chronische Vergiftungen kommen fast ausschließlich in der Gummiindustrie vor bei der Kaltvulkanisation des Kautschuks infolge der Einatmung von CS<sub>2</sub>. Die dabei entstehenden Krankheitsbilder sind sehr mannigfaltig; sie werden vom Vf. beschrieben, ebenso die Diagnose derselben. Es ist erwiesen, daß für die Entstehung der chronischen Vergiftung ausschließlich die Dämpfe des CS<sub>2</sub> selbst in Betracht kommen; anderen konkurrierenden Einww. (Chlorschwefel, Bzn., H<sub>2</sub>S etc.) kommt nur eine untergeordnete Rolle zu, wengleich besonders die Dämpfe des Bzn. nicht als unschädlich anzusehen sind. Da ferner der reine, von üblem Geruch befreite CS<sub>2</sub> ebenso schädlich ist, wie der ungereinigte, so ist der üble Geruch des CS<sub>2</sub> ein wertvoller Indikator, der sofort die Gefahr anzeigt. CS<sub>2</sub> ist ein Blutgift, indem er eine Abnahme der roten Blutkörperchen u. des Hämoglobingehaltes nebst Leukozytose bewirkt. Beim Menschen sind histologische Blutunterss. in Vergiftungsfällen bisher negativ verlaufen. Vf. geht näher auf die Wrkgg. des CS<sub>2</sub> ein.

Ein Ersatz des CS<sub>2</sub> in der Technik durch andere weniger gefährliche Mittel ist zur Zeit nicht möglich. Die gewerbhygienischen Maßregeln müssen daher erstreben: a) Das Eindringen der CS<sub>2</sub>-Dämpfe in die Arbeitsräume zu verhüten, b) die Arbeiter vor der Wrkg. etwa eindringender Dämpfe nach Möglichkeit zu schützen. Wie dies zu geschehen hat, führt Vf. näher aus. Die reichsgesetzlichen Bestst. vom 1. März 1902 haben sich bis jetzt allem Anscheine nach gut bewährt; vielleicht empfiehlt sich eine Ergänzung dieser Bestst. im Sinne der vom Vf. gemachten Vorschläge. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **30**. 422—44. Hamburg-Eppendorf. Neues allgem. Krankenh.) PROSKAUER.

**Fritz Frank und A. Zahn**, *Kautschukscheiben für Flaschenverschlüsse.* POND, ein englischer Arzt, hat die in Kautschukscheiben für Flaschenverschlüsse enthaltenen Antimonverb. als die Ursache schwerer Gesundheitsschädigungen hingestellt (vgl. auch BODE, S. 973). Nachdem der eine der Vff. schon vorher (Gummi-Ztg. **19**. 954) gegen diese Angaben polemisiert hatte, veröffentlichten Vff. die Resultate einer Reihe von Verss., aus denen zweifellos die Unschädlichkeit des in Flaschenscheiben enthaltenen Goldschwefels hervorgeht. Durch 1%ig. HCl, 1%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. und durch W. konnte auch bei 400-stündiger Einw. bei 40—50° kein Sb aus den Flaschenscheiben herausgelöst werden, und erst bei 200-stündigem Kochen mit 5%iger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gelang es, aus 5 Verschlussringen, die durchschnittlich je 0,7825 g wogen und 4,62% Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> enthielten, 0,002 g Sb herauszulösen. Da POND 3 g Sb als für den Menschen noch zulässige Gabe bezeichnet, ist es unmöglich, daß vom menschlichen Organismus aus Flaschenscheibenresten, die mit den Getränken zugeführt werden könnten, Sb in einer die Gesundheit beeinträchtigenden Menge aufgenommen wird. (Gummi-Ztg. Dresden. **19**. 1009—10. 18/8.) ALEXANDER.

**C. Virchow**, *Über die vermeintliche Löslichkeit des Antimons der roten Flaschenscheiben in Wasser.* (Als weitere Abwehr der Pondschen Behauptungen.) Da die für den Sachverständigen von vornherein als unzutreffend sich kennzeichnenden Be-

hauptungen PONDs (vgl. das vorst. Ref.) durch die Verbreitung, die sie in Tageszeiten gefunden haben, eine gewisse Beunruhigung der öffentlichen Meinung hervorgerufen haben, hat auch Vf. die Materie einer experimentellen Prüfung unterzogen. Bei seinen Verss. legte Vf. den Schwerpunkt auf die Feststellung der Gewichtsabnahme, die Flaschenscheiben (neue und gebrauchte) bei der Behandlung mit W., sowie mit Selterwasser erleiden. Die erhaltenen Resultate zeigen unzweideutig, daß guter (roter) Gummi gegen schwache Agenzien, um die es sich bei den in Frage kommenden Trinkfl. (Bier, Selterwasser, Milch) nur handelt, vollkommen widerstandsfähig ist. Die Prüfung der Fl. auf Sb ergab in allen Fällen ein vollkommen negatives Resultat. (Gummi-Ztg. Dresden. 20. 3—4. Charlottenburg. Chem.-mkr. Lab.)

ALEXANDER.

E. v. Leyden und F. Blumenthal, *Zur Beurteilung infektiöser Prozesse aus der Bestimmung der Chloride, des Stickstoffs und der flüchtigen Fettsäuren*. Wie bereits SALKOWSKI gezeigt hat, fanden auch Vff., daß die Rekonvaleszenz bei fieberhaften Erkrankungen mit der Vermehrung der Chloride beginnt; ihre Menge erreicht nach den vorliegenden Unterss. der Vff. ihre volle Norm wieder, wenn die N- u. die Chlorauscheidung sich im Gleichgewichte befinden. Bei der Pneumonie ist die vermehrte Ausscheidung der flüchtigen Fettsäuren ein besserer Indikator für die beginnende Resorption des pneumonischen Exsudats, als die Vermehrung des N und der Chloride. Man wird also für eine echte Rekonvaleszenz bei der Pneumonie verlangen, daß sich bald ein Chlor- und N-Gleichgewicht einstellt und daß die Ausscheidung von flüchtigen Fettsäuren nach einem starken Anstieg zur Norm zurückkehrt; man wird die Resorption des Exsudats in dem Moment für beendet erklären dürfen, in dem die Menge der flüchtigen Fettsäuren wieder die n. geworden ist. Stellt sich nämlich ein metapneumonisches Exsudat ein, so werden die Chloride wieder retiniert, und von einer vermehrten Ausscheidung von flüchtigen Fettsäuren ist keine Rede. (Berl. klin. Wchschr. 42. III—IV. 30/10. Festnummer für CARL ANTON EWALD. Berlin.)

PROSKAUER.

H. Senator, *Neue Untersuchungen über die Beschaffenheit des Harns und den Stoffwechsel im Tetanus*. Im Tetanus kann der Eiweißzerfall trotz hoher Fiebertemperaturen nicht gesteigert, sondern sogar stark herabgesetzt sein. Jedenfalls scheint der Stoffwechsel im fieberhaften Tetanus sich von dem Verhalten in anderen fieberhaften Krankheiten zu unterscheiden, wenigstens was den Eiweißzerfall betrifft. Der Harn-N zeigte sich bei den vom Vf. untersuchten Fällen in n. Grenzen, was schon VANINI, NESTI und MARCHETTI angaben, dagegen unter dem n. Verhältnis bei den von JAKSCH u. GRÜNBERGER mitgeteilten Fällen. Der  $\text{NH}_3\text{-N}$  war bei den Unterss. von JAKSCH vermindert, wurde aber in n. oder diese kaum überschreitenden Grenzen von VANINI u. dem Vf. gefunden. (Berl. klin. Wchschr. 42. 1—3. 30/10. Festnummer für CARL ANTON EWALD. Berlin.)

PROSKAUER.

### Analytische Chemie.

Carlo Formenti, *Analyse des Aluminiums und seiner hauptsächlichsten Legierungen*. (Vgl. Vf., L'alluminio, 1899, Hoepli.) Vf. bespricht zunächst die Probe-nahme, die Best. der D. mittels Pyknometers, die des Al, Si, Fe, Cu, Na, C, Pb, N, S, P, As etc. im Handelsaluminium. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. selbst gefundenen Zahlen in Handelsprodd., die, bis auf Probe 3 und 10, aus der Fabrik Neuhausen stammten:

	Gegenstand	D	Si	Fe	Al
1	Platte . . . . .	2,72	0,88	0,34	98,78
2	Platte . . . . .	2,71	0,59	0,43	98,98
3	Dicker Draht . . . . .	2,73	1,17	0,50	98,33
4	Platte . . . . .	2,71	0,74	0,40	98,86
5	Platte . . . . .	2,70	0,295	0,595	99,11
6	Schale . . . . .	2,69	0,103	0,316	99,581
7	Platte . . . . .	2,70	0,32	0,624	99,06
8	Tiegel . . . . .	2,70	0,35	0,37	99,28
9	Dicker Draht . . . . .	2,70	0,29	0,36	99,35
10	Platte . . . . .	2,70	0,40	0,22	99,381

Bei der Prüfung des Aluminiums auf Anwendung für Küchenzwecke, stellt Vf. besondere praktische Verss. an, insbesondere über die Verteilung des Si in der M., da die Anhäufung dieses an einzelnen Stellen die Dauerhaftigkeit des Prod. beeinträchtigt (vgl. auch Vf. S. 565).

II. Analyse der Aluminiumlegierungen. a) Aluminiumbronze. *Goldbronze* von Neuhausen enthält neben Cu 3—5% Al; *Stahlbronze* 8,5 Al und 1 Si; die Marke PB 8,5 Al u. 2 Si; die Marke C (*Säurebronze*) 10 Al; Marke D (*Diamantbronze*) 10 Al und 2 Si. Aus der Aluminiumbronze mit 5% Al (88—92,5 Tle.), Zinn (7,5—10 Tle.) und Zink (6,2 Tle.) besteht das *Laschenmetall*, während sogen. *Herkulesmetall* Nr. 3 aus 50 Tln. Aluminiumbronze (2,5%) und 30 Tln. Zink zusammengesetzt ist. Zur Analyse werden 3—4 g Drehspäne mit verd. HNO<sub>3</sub> behandelt, die eingedampfte Lsg. wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit W. verd., das Si im Rückstand, das Cu im Filtrat elektrolytisch und das Al aus der Differenz, bezw. mit NH<sub>3</sub> bestimmt. b) Ferroaluminium. Analyse: s. LUNGE (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1905. 78). c) Aluminiummessing, d. h. gewöhnliches Messing mit Zusatz von Al. Man behandelt ebenfalls mit HNO<sub>3</sub>, zurück bleibt Sn, in der Lsg. bestimmt man elektrolytisch das Cu, fällt mit H<sub>2</sub>S das Zn und ermittelt im Filtrat Al und Fe. Hierhin gehört z. B. die *Aluman* genannte Legierung. d) Legierungen von Aluminium mit Nickel. *Argentan* enthält 7% Al, 70 Cu u. 23 Ni. e) Magnalium. Käufliches Magnalium enthält immer Si, Fe und auch Cu. 1 g Späne behandelt man mit dem Säuregemisch von OTIS-HANDY (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 1897. 54), zurück bleibt Si; im Filtrat fällt man das Cu mit H<sub>2</sub>S, füllt das Filtrat davon auf 300 ccm auf, kocht 100 ccm desselben zur Vertreibung von H<sub>2</sub>S auf u. bestimmt dann nach dem Erkalten das Fe volumetrisch. Die übrigen ebenfalls aufgekochten 200 ccm oxydiert man mit wenig Bromwasser, kühlt ab, neutralisiert mit NH<sub>3</sub>, fügt 30 ccm einer konz. Ammoniumacetatlg. hinzu und erhitzt. Im Filtrat des Al-Nd. fällt man das Mg mit Natriumphosphat. (Boll. Chim. Farm. 44. 661—75. Oktober.)  
ROTH-Breslau.

Ralph O. Smith, *Die elektrolytische Bestimmung von Quecksilber unter Anwendung einer rotierenden Anode*. Vf. hat Verss. ausgeführt, um die Geschwindigkeit zu ermitteln, in der sich *Quecksilber* elektrolytisch bei Anwendung einer rotierenden Anode fallen läßt. Es zeigte sich, daß aus einer Merkuronitratlg. 0,25 g Hg in 8 Minuten niedergeschlagen werden können, während zur Fällung von 0,5 g Hg 10 Minuten genügen. Auch eine Alkalisulfidlg. (vgl. SMITH, „Elektrochemical Analysis“ 1902. S. 74) eignet sich sehr gut als Elektrolyt für die schnelle Best. von Hg. 0,26 g Hg werden in 20 Minuten vollkommen gefällt. Bei der Best. von Hg in Zinnober verfährt Vf. folgendermaßen: 0,3—0,5 g des Erzes werden mit 20 ccm Na<sub>2</sub>S (D. 1,06) in einem kleinen Becherglas zum Sieden erhitzt. Der ungelöste Rückstand wird absetzen gelassen und die überstehende Fl. in eine gewogene



Platinschale filtriert. Die Gangart wird noch zweimal mit 10—20 ccm  $\text{Na}_2\text{S}$  (je nach der angewandten Menge Erz) in gleicher Weise behandelt und sodann zuerst durch Dekantation mit h. W., dann auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat gegen Lakmus neutral reagiert. Die so erhaltene Lsg. wird elektrolysiert (rotierende Anode, 6—7 Volt,  $\text{N.D.}_{100}$ . 6—6,5 Ampères). Die Methode nimmt im ganzen nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$  Stunde Zeit in Anspruch, während die übliche Methode der Dest. mit Kalk sehr zeitraubend ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1270—75. Okt. Univ. of Pennsylv. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

ALEXANDER.

Alice L. Davison, *Die elektrolytische Bestimmung von Kadmium unter Anwendung einer rotierenden Anode*. Vf. hat die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich Kadmium aus einer Anzahl verschiedener Elektrolyte bei Anwendung einer rotierenden Anode elektrolytisch niederschlagen läßt. Es wurde der von EXNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 896; C. 1903. II. 1310) beschriebene App. und im allgemeinen die gleichen Versuchsbedingungen angewendet. Die Unterss. erstrecken sich auf folgende Elektrolyte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Natriumformiat, Ammoniumformiat, Natriumacetat, Ammoniumacetat, KCN, Ammoniumlaktat, Natriumlaktat, Ammoniumsuccinat und Natriumsuccinat. Die Resultate sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt, und es muß deshalb auf das Original verwiesen werden. Es werden sodann Versuchsbedingungen angegeben, bei denen sich Kadmium von Magnesium und von Eisen trennen läßt. Trennungen von Ni und von Co konnten nicht durchgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1275—87. Okt. Univ. of Pennsylv. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

ALEXANDER.

George Auchy, *Die Ätznatronmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl*. Vf. beschreibt Verss., aus denen hervorgeht, daß die von CRUGER und MILLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 675; C. 1904. II. 565) gegen die vom Vf. früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 215; C. 1903. I. 789) angegebene NaOH-Methode zur Best. von Molybdän im Stahl erhobenen Einwendungen unzutreffend sind. Die von den genannten Autoren beschriebene Methode hält Vf. noch nicht für einwandfrei. Vf. bespricht sodann die Modifikation seiner Methode, die anzuwenden sind, wenn neben Molybdän auch Vanadium oder Wolfram zugegen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1240—46. Okt. Lab. of HENRY DISSTON and Sons' Steel Works.)

ALEXANDER.

W. A. Puckner, *Bemerkungen über die Bestimmung von Kaffein*. Wenn eine wss. oder Chlf.-Lsg. von Kaffein bei Zimmertemperatur der Luft ausgesetzt wird, bis das Lösungsmittel verschwunden ist, und der Rückstand in einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator aufbewahrt wird, so wird dessen Gewicht schließlichs konstant u. stimmt nahezu mit dem Gewicht von Kaffein überein, das man bei  $95^\circ$  getrocknet hat, oder überschreitet es wenigstens nicht mit 0,3%. Wenn aus einer Chlf.-Lsg. des Kaffeins in niedriger Schale das Chlf. bei ca.  $55^\circ$  verdampft, zeigt der Rückstand, bei derselben Temperatur getrocknet, in 5—10 Stunden praktisch konstantes Gewicht u. stimmt mit dem bei  $95^\circ$  getrocknetem Kaffein überein. Der Verlust durch Verflüchtigung wird bei dieser Temperatur selten mehr als 0,0001 g in 24 Stunden betragen. Auch aus einer Flasche kann man das Chlf. ohne Kaffeinverlust abdestillieren. Der Rückstand erlangt dann nach 2—5stündigem Erwärmen auf  $95$  bis  $100^\circ$  konstantes Gewicht, ohne daß hierbei der Kaffeinverlust 0,0001 g in 24 Stdn. übersteigt, während er hier bei Benutzung einer weiten Schale zum Abdestillieren des Chlf. unter sonst gleichen Bedingungen 0,003—0,005 g in 24 Stunden beträgt. (Pharmaceut. Review 23. 305—9. Oktober.)

LEIMBACH.

W. A. Puckner, *Die Bestimmung von Acetanilid*. Aus zahlreichen Verss. zieht IX. 2.

Vf. die folgenden für die quantitative Best. von Acetanilid wichtigen Schlüsse: Acetanilid ist bei verhältnismäßig niedriger Temperatur recht flüchtig. Aus seiner äth. oder Chlf.-Lsg. kann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abgedampft und der Rückstand über  $H_2SO_4$  ohne Substanzverlust auf konstantes Gewicht gebracht werden. Wenn das Lösungsmittel aus einer Flasche abdestilliert u. der Rückstand bei 50—60° getrocknet wird, so ist der Verlust durch Verflüchtigung gering u. ein konstantes Gewicht praktisch in 12—24 Stunden erreicht. Bei 95° ist Acetanilid selbst in einer enghalsigen Flasche bemerkbar flüchtig. Der Rückstand, den man erhält, wenn man das Lösungsmittel aus einer Ä.- oder Chlf.-Lsg. vertreibt, ist nicht reines Acetanilid, und wenn man einem Verlust durch Verflüchtigung vorbeugt, sind die Resultate stets zu hoch. Durch einen Ausgleich der Fehler werden gut stimmende Resultate erhalten, wenn man die Flasche, aus der man das Chlf. abdestilliert hat, bis zur Kristallisation dreht und den Rückstand dann 2 Stunden bei ca. 95° trocknet. (Pharmaceut. Review 23. 302—4. Oktober.) LEIMBACH.

Erich Ewers, *Über die steueramtliche Vorschrift zum Nachweis des Stärkezuckers in Fruchtsäften*. Nach den Ausführungsbest. vom 18. Juni 1903 zum Zuckersteuergesetz tritt bei Ausfuhr von Fruchtsäften eine Rückvergütung der Zuckersteuer ein, wenn diese Säfte ohne Verwendung von Stärkezucker hergestellt sind. Zum Nachweis dieses Zusatzes dient die Polarisation der Säfte vor und nach der Inversion, „und zwar soll das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn für 100° Rechtsdrehung, welche sich aus der direkten Polarisation berechnet, die Linksdrehung der zu untersuchenden Lsg. nach der Inversion 28° oder weniger beträgt“. Vf. weist nach, daß diese Vorschrift zu starken Irrtümern führen kann, sobald erhebliche Mengen des Rohrzuckers durch Einw. der Fruchtsäure beim Kochen invertiert worden sind. Je nach der Höhe der Inversion können sowohl stärkezuckerfreie Fruchtsäfte als stärkezuckerhaltig erscheinen, wie umgekehrt. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß die direkte Polarisation wegen ihrer großen Schwankungen nicht als Grundlage zum Nachweise des Stärkezuckers brauchbar und an ihrer Stelle der Gesamtzucker einzusetzen ist. Eine brauchbare Vorschrift würde lauten: Zur Unters. der Fruchtsirupe ist zunächst eine Prüfung auf Invertzucker vorzunehmen. Falls über 2% Invertzucker gefunden werden, muß der Gesamtzucker gewichtsanalytisch ermittelt und das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn auf 100% Gesamtzucker, als Rohrzucker berechnet, die Linksdrehung einer invertierten Lsg. von 26,00 g Sirup auf 100 ccm im 200 mm Rohr polarisiert 28° oder weniger ergibt. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 374—78. 30/10. [25/9.\*] Magdeburg. Chem. Lab. ALBERTI & HEMPEL. Vortrag auf der 10. Hauptvers. des Verbandes selbst. öff. Chemiker Deutschlands.) Woy.

L. Blum und E. Fuld, *Über eine neue Methode der Labbestimmung und über das Verhalten des menschlichen Magenlaba unter normalen und pathologischen Zuständen*. Als Versuchsfl. wenden Vf. eine aus EKENBERG'schem Milchpulver hergestellte Emulsion an, indem sie 3 g davon mit der 9fachen Menge W. mischen, unter fortwährendem Umrühren 1 Min. lang auf 80° erwärmen, abkühlen und im Spitzglas stehen lassen; die Fl. wird auf einen  $CaCl_2$ -Gehalt von 4‰ gebracht, was den Zusatz von 2 ccm einer 20% ig.  $CaCl_2$ -Lsg. auf je 98 ccm Milch ausmacht. Die Fl. kann man nötigenfalls eine Zeit absitzen oder durch einen Spitzbeutel laufen lassen; sie besitzt die Eigenschaften einer guten Magermilch u. eignet sich auch als Testfl. zur Eichung von Lablsgg. für den landwirtschaftlichen Gebrauch. Die so dargestellte Milch ist möglichst bald nach dem Erkalten zu benutzen; bewahrt man sie auf, so ist es ratsam, das  $CaCl_2$  unmittelbar vor dem Gebrauch zuzusetzen.

Zu je 4,5 ccm der Milch werden 0,5 ccm des filtrierten Magensaftes oder der Verdünnungen des letzteren (mit destilliertem W.) hinzugesetzt. Die Proben bleiben bei einer konstanten Temperatur von 15° 2 Stdn. stehen und kommen hierauf auf 5 Minuten in ein Wasserbad von 37° (OSTWALDSches konstantes Wasserbad). Die niedrigste noch wirksame Verdünnung gibt nun ein Maß für die Labmenge. Der Eintritt der Labung ist sehr scharf, für die Grenzwerte vielleicht noch leichter erkennbar, als bei gewöhnlicher Milch. Bei Ggw. von freier HCl im Magensaft, bei der, wie bekannt, das Lab nie fehlt, kann man als untersten Verdünnungsgrad 1 : 1000 wählen; beim Fehlen derselben wird man sich durch einen Vorvers. einen annähernden Überblick über die Labmenge zu verschaffen suchen, indem man 3 Proben bei den Verdünnungen 1 : 10, 1 : 100, 1 : 1000 5 Min. lang bei 37° stehen läßt. Man kann dann nach der oben beschriebenen Methode den richtigen Wert bestimmen, wobei man mit der 4fach stärkeren Verdünnung, als der im Vorvers. noch wirksamen, beginnen kann. Bei Anwendung der MORGENROTHSchen Methode der Labbest. sind nämlich die unteren Grenzwerte mindestens 4mal höher, als bei der direkten Prüfung durch Stehenlassen bei 37°. Eine Neutralisation des Magensaftes ist nicht nötig, da es sich selbst in Fällen, wo geringere Verdünnungen (etwa 1 : 10) in Betracht kommen, oder der Magensaft direkt mit der Milch versetzt wird, um Säfte mit sehr geringen Aciditätswerten, die man unberücksichtigt lassen kann, handelt. Vff. teilen nach diesem Verf. bei n. Magensaft u. Säften von kranken Menschen erhaltene Labwerte mit; zugleich wurde die Gesamtacidität, die freie HCl und der Pepsingehalt nach METT bestimmt. Sie besprechen ferner u. a. das Verhalten der Fermente bezüglich ihrer diagnostischen Verwertung. Die Ggw. von Proferment (Prochymosin) im Magensaft ist nach den erhaltenen Unterss. sehr zweifelhaft. Dem Labferment kommt, was die Bewertung desselben für die Beurteilung der Erkrankung anlangt, gegenüber dem Pepsin keine besondere Stellung zu, dagegen ist der Grad der Abnahme der Fermente für die Beurteilung wichtig. Vor der Best. des Pepsins besitzt diejenige des Labs manche Vorteile, z. B. größere Genauigkeit, stärkere Empfindlichkeit. (Berl. klin. Wchschr. 42. 107—18. 30/10. Fest-Nr. für CARL ANTON EWALD.)

PROKKAUER.

**G. Benz, Zur Beurteilung von Paniermehl.** Paniermehl wird im Grofsbetriebe so hergestellt, dafs je nach der verlangten Qualität aus feinerem oder geringerem Weizenmehl Brote gebacken, diese in geeigneter Weise zerkleinert, die Bruchstücke getrocknet oder geröstet und gemahlen werden. Die Mahlung wird gewöhnlich nicht bis zur Feinheit des Mehles, sondern je nach Wunsch der Abnehmer nur bis zur feineren oder gröberen Grieskörnung durchgeführt. Zur Färbung werden zu dem Brotteige Farben zugegeben, meist rote, seltener gelbe. Dieser Farbstoffzusatz ist in letzter Zeit mehrfach beanstandet worden, nach Vfs. Ansicht völlig mit Unrecht, da hierbei keinerlei Täuschung beabsichtigt ist u. auch das gefärbte Paniermehl bei ungeeigneter Aufbewahrung ebenso unansehnlich wird, wie das ungefärbte. Neuerdings kommen Surrogate des Paniermehles in den Handel, u. zwar direkt gefärbte Gricse von Mais, Reis oder anderen Getreidearten, die einen Vorbereitungs- oder Veredelungsprozess nicht durchgemacht haben. Bei diesen ist die Färbung eine Täuschung. Vff. schlägt für den Begriff „Paniermehl“ folgende Definition vor: Paniermehl ist als ein ausschliesslich aus Weizenmehl durch Einteigen, Backen, Rösten (Trocknen) und Mahlen herzustellendes Erzeugnis aufzufassen. Farbstoffzusätze, die den Anforderungen des Gesetzes vom 5. Juli 1887 entsprechen, sind, insofern sie nicht in Verbindung mit einer entsprechenden Bezeichnung des Fabrikates eine Wesensverbesserung des gewöhnlichen Paniermehles vortäuschen sollen, zulässig. Die gefärbten Gricemehle (Mais-, Reis-, Hirse- etc. Gries) sind als solche zu bezeichnen.

Vf. gibt 13 Analysen von Paniermehlen verschiedener Feinheit. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 386—89. 30/10. [13/10.] Heilbronn.) Woy.

A. Ploetz, *Über die Wasseraufnahmefähigkeit der Gerste*. Eine durch Sinken im Kahne bavarische Ladung Gerste hatte beim Trocknen einen über 50% betragenden Wassergehalt ergeben. Da die Höhe dieser Wasseraufnahme angezweifelt worden ist, hat Vf. Gerste teils 8, teils 14 Tage lang in W. unter täglicher Erneuerung desselben eingelegt. Nach dieser Zeit zeigte die Probe 51,1—54,8% W. Auf Trockensubstanz umgerechnet zeigte sich ein Verlust von 0,7—4,1%, der wohl der stattgehabten Atmung zuzuschreiben ist. Der Luft- oder CO<sub>2</sub>-Gehalt des W. hatte auf die Trockensubstanzabnahme keinen Einfluss. (Wechschr. f. Brauerei 22. 637—38. 4/11. Berlin. Versuchs-Kornhaus.) Woy.

E. Salkowski, *Über die Gärungsprobe zum Nachweis von Zucker im Harn*. Vf. stellt den Satz auf, daß die sog. Gärungsprobe das sicherste Verf. zum Nachweis von Zucker im Harn direkt, ohne vorherige Vorbereitung, ist, weil es eine typische Eigenschaft des Traubenzuckers und einiger nahestehender Zuckerarten ist, unter der Einw. von Hefe in CO<sub>2</sub> u. A. zu zerfallen, während die am häufigsten gebrauchten Proben, die Reduktionsproben, auf einer nicht typischen Eigenschaft des Traubenzuckers beruhen. Durch die Gärungsprobe kann man einen n. Harn von dem gleichen, mit 0,1% Traubenzucker versetzten unterscheiden; der Geüßte wird dies sogar noch bei  $\frac{1}{30}$ % im stande sein. Zu 15 cem Harn im Reagensglas setzt man ein erbsengroßes Stück Pilsbierhefe (0,6—0,8 g), verteilt diese mittels Glasstabes und Umdrehen des Glases, füllt die Mischung in Gärungsröhrchen und schließt die Fl. durch Eingießen von Hg von der Luft ab. Dieser Hg-Verschluss ist für den Nachweis kleinerer Zuckermengen durchaus nötig. Die Röhrchen bleiben 20—22 Stdn. bei mäßig erhöhter Temp. stehen; diese sei nicht unter 30°, kann aber auch, wie es scheint, bis gegen 38° betragen. Man findet auch in Kontrollröhrchen, die kein Zucker enthalten, Gasblasen vor. Um zu entscheiden, ob diese von der Gärung des Zuckers oder von anderen Ursachen herrühren, soll man die Röhrchen auf 70° erhitzen, um die in der Fl. gel. CO<sub>2</sub> auszutreiben. Läßt man die Röhrchen wieder erkalten, so nimmt das Gasvolumen in beiden Röhren wieder ab, in der Kontrollröhre aber viel stärker. Das Gasvolumen in dem Röhrchen, das den vergorenen Harn enthält, ist jetzt bei Zimmertemperatur sogar meistens größer, als bei der Entnahme aus dem Thermostaten, erst am nächsten Tage etwa ebenso groß: die Absorption der ausgetriebenen CO<sub>2</sub> erfolgt nur langsam, im Gegensatz zur chemischen, die schneller vor sich geht.

Vf. stellt die Beweise für den eingangs aufgestellten Satz zusammen und entkräftet die Einwände, die PFLÜGER, SCHÖNDORF und WENZEL gegen die Probe erhoben hatten (PFLÜGERS Arch. 105. 121; C. 1905. I. 110), indem er einige Fehlerquellen bei deren Versuchen nachweist. Aus den Erörterungen folgt, daß jeder Gärungsvers., bei dessen Abschluss der Harn ammoniakalisch geworden ist, als misslungen zu verwerfen ist. CO<sub>2</sub>-Entw. bei nicht alkal. Rk. beweist unter allen Umständen gärungsfähigen Zucker. Fehlschläge sind nicht zu befürchten, wenn man 1. die Dauer des Vers. nicht über 20—22 Stunden ausdehnt, 2. bei Anstellung des Vers. dessen eingedenk ist, daß es sich bei den Gärverss. immerhin um einen Vers. mit bestimmten Mikroorganismen handelt, dessen möglichst isolierte Wrkg. man erwartet. Deshalb soll man nicht allein Sauberkeit auf die angewendeten Utensilien, sondern auch auf Materialien verwenden. Der Harn muß klar, von saurer, höchstens neutraler Rk. sein. In zweifelhaften Fällen erhitzt man den Harn im Kölbchen zum Sieden u. prüft, ob der Harn nicht dadurch alkal. Rk. angenommen hat. Ist dies der Fall, so säuere man ihn vorsichtig mit ganz verd. HCl eben an u.

treibe die  $\text{CO}_2$  durch Erhitzen bis zum Sieden aus. Die Rk. muß nach dem Kochen ganz schwach sauer sein. Statt der  $\text{HCl}$  kann man auch Weinsäure nehmen. Bereits ammoniakalisch gewordene Harne sind vorher zu kochen; dabei tritt meist saure Rk. ein; geschieht dies nicht, so säuert man ganz schwach an. Auf ein negatives Resultat ist aber kein Wert zu legen, da der Zucker bei der ammoniakalischen Gärung sehr schnell verschwindet. Harn mit Blut, Eiter, Eiweiß oder Albumose soll nicht mittels der Gärprobe untersucht werden. Ein Kontrollvers. mit derselben Hefe u. n. Harn von annähernd derselben Konzentration oder auch mit Hefe und W. allein ist selbstverständlich stets anzustellen. (Berl. klin. Wechschr. 42. 48—51. 30/10. Fest-Nr. für CARL ANTON EWALD. Berlin. Chem. Abtlg. des pathol. Inst.)

PROSKAUER.

Hugo Bauer, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Asphalte*. Bei dem KRAEMER-SARNOWschen App. (Die Chem. Ind. 26. 55; C. 1903. I. 599) verwendet Vf. statt der in dem ursprünglichen App. benutzten Bechergläser als Erhitzungs-bäder einen Glaskolben und eine mittels eines Ringes eingesetzte, bis nahe an den Boden desselben reichende starkwandige Eprouvette (von etwa 4 cm Durchmesser und 15 cm Länge), und zwar den Kolben als W.-, bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder Paraffinbad und die Eprouvette als Luftbad. In die Eprouvette paßt ein mit dreifacher Bohrung und einigen seitlichen Rillen versehener Korkstopfen von geringer Höhe. Die mittlere Bohrung dient zur Aufnahme des Thermometers (am besten mit unten cylindrischem Gefäß), die beiden anderen zur Aufnahme je eines Bestimmungsröhrchens, wodurch der App. die gleichzeitige Ausführung zweier Best. ermöglicht. Der Hauptbestandteil des App., das Bestimmungsröhrchen (von etwa 4 cm Durchmesser von 6—7 mm lichter Weite und etwa 15 cm Länge und besitzt dem Vorschlage von MARGOSCHES (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 277; C. 1905. I. 190) entsprechend zwei Marken: die eine ( $m_1$ ) 5 mm vom unteren Ende, die zweite ( $m_2$ ) von der ersten so weit entfernt, daß der von ihnen begrenzte Raum genau 5 g Quecksilber faßt. Um nun die durch KRAEMER-SARNOWs Vorschrift gegebenen Mengen genau einzuhalten, ist in das Röhrchen ein kleiner, gut passender und in demselben leicht verschiebbarer Kolben eingesetzt, dessen unterer Teil aus Leder, dessen Stange aus einem dünnen Metallstäbchen besteht und zwei seitliche Stifte  $s_1$   $s_2$  trägt, für die in der das obere Ende des Röhrchens verschließenden Metallkappe ein radialer Ausschnitt als Durchgangsöffnung vorgesehen ist. — Zur Vornahme einer Best. wird das Bestimmungsröhrchen, nachdem der Kolben mit Hilfe des Stiftes  $s_2$  auf die Marke  $m_2$  eingestellt wurde, umgekehrt und in senkrechter Stellung bis zur Marke  $m_1$  mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wird der in fl. (geschmolzenen) Zustande befindliche Asphalt aus einem kleinen Metallöffelchen eingegossen, und zwar derartig, daß über dem Rande des Röhrchens eine kleine Kuppe gebildet wird. Nach dem vollständigen Erkalten schneidet man mit einem Messer die über dem Röhrchenrande befindliche Asphaltkuppe ab, kehrt das Röhrchen wieder um und zieht den Kolben in die Höhe. Die weitere Durchführung des Verf. erfolgt dann in der bekannten von KRAEMER-SARNOW angegebenen Weise. Der Vorzug des abgeänderten App. — Bezugsquelle KAEHLER und MARTINI (Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf) Berlin — besteht darin, daß die zur Best. erforderliche Menge Hg im Bestimmungsröhrchen selbst gemessen wird, daß die Beschickung des Röhrchens im entgegengesetzten Sinne wie früher geschieht, und daß die Asphalt- oder Pechschicht immer die gleiche Höhe zeigt. Bei Kontrollvers. ergab ein und derselbe Asphalt Differenzen bis auf höchstens 1°. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 258—60. Novbr. Jaslo.)

ROTH-Breslau.

Louis Edgar Andés, *Prüfung harz- und ölsaurer Verbindungen für Herstel-*

lung von Leinölfirnissen und flüssigen Trockenmitteln. Zur Prüfung von Trockenmitteln löst man dieselben entweder a) in (nicht brechendem) Leinöl. Die gefällten harzsauren Metalloxyde lösen sich meist schon bei 15—18°, die geschmolzenen harzsauren Verbb. müssen bis auf 140°, die leinölsauren Verbb. meist über 140° erhitzt werden, um in Lsg. zu gehen; oder b) in Terpentinöl oder Bzn. u. vermischt dann die erhaltene Lsg. (f. Sikkativ) mit (nicht brechendem) Leinöl. Man löst in der Wärme oder aber verflüssigt zunächst die harz- oder leinölsauren Verbb. und vermischt mit Terpentinöl oder Bzn. Von den so gewonnenen Sikkativen fügt man 5—10% zum Leinöl. — Die Firnisproben bleiben 3—4 Tage in Flaschen im temperierten Raume stehen und werden dann auf Farbe, Transparenz (Klarheit), Konsistenz, Menge u. Beschaffenheit des entstandenen Nd. geprüft. Das beste Trockenmittel ist dasjenige, das wenig färbt, klar ist, nicht verdickt und die geringste Menge Nd. bildet. Bei der Vornahme der Trockenprobe werden die Glastafeln zunächst schräg gestellt (Trockendauer 5—15 Stunden) — das Abbleichen der dickeren Schicht und die Haut-, bezw. Faltenbildung am unteren Rande zeichnet ein gut trocknendes Prod. aus — und dann noch 8 Tage an einem vor Staub geschützten Ort senkrecht stehen gelassen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz Ind. 12. 261 bis 262. November.)

ROTH-Breslau.

### Technische Chemie.

A. Calmette, E. Boullanger und E. Rolants, *Beitrag zur Untersuchung der Reinigung der Abwässer von Städten und Industrien*. Vf. untersuchten das Verhalten erwählter Abwässer in den sogenannten Faulräumen (Septic tanks) und fanden die Menge des organischen C nach dem Aufenthalte darin stets stark vermindert; dagegen hatte der  $\text{NH}_3\text{-N}$  nach der Fäulnis sehr stark zugenommen. Der in Form organischer N-Verbb. vorhandene N nahm an Menge ab. Das Anwachsen des  $\text{NH}_3\text{-N}$  ist etwas geringer als die Abnahme des organischen N. Unterschiede in dem chemischen Verhalten der Abwässer, die in bedeckten und offenen Tanks behandelt waren, haben Vf. nicht feststellen können. (Ann. Inst. Pasteur 19. 529—40. Lille. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

O. Bauer, *Wärmebehandlung von Stahl in großen Massen*. Schreckt man ein kleines, einige g wiegendes Stück Kohlenstoffstahl, das vorher hoch erhitzt war, in W. ab, so besteht das Gefüge des Stahls nach dem Abschrecken vorwiegend aus *Martensit*. Wird ein großer Block desselben Stahls in der gleichen Weise behandelt, so kann der äußere Rand ebenfalls *Martensit* enthalten, dieser geht aber allmählich in *Troostit* über; nach der Blockmitte ist das Gefüge *sorbitt*ähnlich, und der Kern kann, wenn die Abmessungen des Blocks genügend groß waren, trotz der Abschreckung wohlausgebildeten *Perlit* enthalten. Festigkeitsverss. mit beiden Probestücken ergeben, entsprechend ihrem verschiedenen Gefüge, sehr verschiedene Werte. Man wird aber trotz dessen, bevor man an Verss. im Großen geht, erst mit kleinen Proben unter geeigneter Berücksichtigung der beim Großbetrieb so wesentlichen Faktoren der Masse und der Funktion der M., der Zeit, die für eine Bearbeitung des betreffenden Materials günstigsten Bedingungen feststellen. Einem Vortrage von JOHNS („Notizen über die Herst. und Wärmebehandlung von Stahl in großen Massen“, Iron and Steele Institute, Mai 1904) entnimmt Vf. Daten und Analysen über Erzeugung, Wärmebehandlung und Festigkeitseigenschaften von den verschiedensten Stahlerzeugnissen (Radreifen, Achsen, Wellen, Geschützmaterial u. dergl.), bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Stahl u. Eisen 25. 1245 bis 1249. 1/11.)

ROTH-Breslau.

Schmidtmann, *Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwässern in den Kampagnen 1902/03 und 1903/04.* (Vgl. S. 1519.) Das Verf., welches durch geeignete Behandlung der in Teichen geklärten WW. diese in eine solche Beschaffenheit versetzen soll, daß beim Vermischen des mit CaO geklärten Abwassers mit Flußwasser keine Trübung von CaCO<sub>3</sub> entsteht, wurde von den Sachverständigen der Kommission (GÜNTHER u. A. HERZFELD) als erfolglos bezeichnet. Es wird durch das Verf. das gesteckte Ziel, das im wesentlichen auf einer starken Durchlüftung des Abwassers in Gradierwerken beruht, nicht erreicht. Die Prüfungen der Anlagen in Stendal, Ochtmersleben und Brehna (vgl. S. 1519) wurden fortgesetzt. Die Abwasseranlage der Zuckerfabrik Helmsdorf, nach dem System AUG. PASCHEN in Cöthen angelegt, hat Ähnlichkeit mit der im Jahre 1901/02 (S. 1519) geprüften Groß-Osterhausener; ihre Wrkg. ist noch eine schwankende. Die Prüfung der Anlage wird fortgesetzt. Die Kosten des Betriebes werden als hohe bezeichnet. In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Reinigung von Abwässern aus Zuckerfabriken wird es allgemein als im Interesse der Zuckerfabriken liegend bezeichnet, die Abwassermengen zu verringern; Verss. nach dieser Richtung hin erstrebt, entweder das Diffusionsabwasserquantum durch Zurückführen auf die Batterie einzuschränken oder an Stelle des üblichen Saftgewinnungsverf. das Pressverf. zu setzen, bei dem diese Art Abwasser überhaupt wegfällt. Die Förderung derartiger Verss. betrachtet die staatliche Kommission als ihre Aufgabe, da eine einigermaßen praktische Lsg. der Abwasserfrage voraussichtlich nur in dieser Richtung zu finden sein dürfte. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 30. 351—55. Okt.)

PROSKAUER.

F. Schönfeld, *Beitrag zur Beurteilung diesjähriger Gersten.* Vf. teilt 26 Analysen diesjähriger Gersten mit. Hoher Eiweißgehalt, dunkle Farbe, niedriges Hektoliter- und Tausend-Körnergewicht und hier und da vorkommender Auswuchs, das sind die allgemeinen Kennzeichen für die Gersten dieses Jahres. Dagegen haben sie bei der Verarbeitung auf der Tenne gute Eigenschaften, keimen schnell an, besitzen gute Keimfähigkeit, wachsen gleichmäßig und bekommen gute Lsg. (Wchschr. f. Brauerei 22. 636—37. 4/11.)

WOY.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 164297 vom 2/8. 1904. [7/11. 1905].

Georges Imbert, Nürnberg, und Willy Kraft, Mülhausen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden.* Zur Darst. von wasserfreien Alkoholaten durch Auflösen von Alkalihydroxyden in den dazu geeigneten Alkoholen wird das bei der Rk. entstehende W. durch Zusatz von Calciumcarbid oder eines Gemisches von Calciumcarbid mit Calciumoxyd zers. oder gebunden. Bei Anwendung von Calciumoxyd allein erhält man ein hochprozentiges Alkoholat, dem man die letzten Reste W. durch Calciumcarbid vollständig entziehen kann. Die Beendigung der B. der wasserfreien Alkoholate läßt sich sehr leicht an dem Aufhören der Acetylenentw. erkennen. Ersetzt man das Calciumoxyd durch Strontium- oder Bariumoxyd, so erhält man keine reinen Alkali-alkoholate, sondern ein Gemisch von Alkali- und Strontium- oder Bariumalkoholat. Die wasserfreien Alkoholate werden aus den alkal. Lsgg. in fester Form gewonnen,

indem man von dem Erdalkalihydroxyd abfiltriert u. das Filtrat unter möglichstem Luftabschluss im Vakuum oder durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes zur Trockne dampft. Das Verf. ist anwendbar auf alle Alkohole, in denen sich die Alkalihydroxyde, ohne eine Zers. herbeizuführen, lösen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Calciumalkoholat*, *Natriummethylalkoholat* und *Calciumamylalkoholat*.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 164298 vom 20/9. 1904. [7/11. 1905].

Swigel Posternak, Paris, *Verfahren zur Herstellung löslicher saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungstoffen enthaltenen Phosphorverbindung*. Löst man ein unl. Salz der organischen Phosphorverb. in einer zur Lsg. gerade hinreichenden Menge Mineralsäure, bezw. starken organischen S., und vermischt hierauf die erhaltene Lsg. mit 1—2 Volumenteilen A., so erhält man eine Fällung, die zum kleinen Teil aus in W. l., in der Hauptsache aber aus wasserunl. Salzen der phosphororganischen S. besteht. Verwendet man zur Lsg. einen Überschuss an S., so verschiebt sich das Verhältnis zwischen dem l. und unl. Teil der Alkoholfällung wesentlich zu Gunsten des l. Anteils, bis endlich bei Anwendung eines gewissen Überschusses an S. die Fällung ausschließlich aus den zweifach sauren, in W. vollkommen l. Salzen der organischen Phosphorverb. besteht. Bei Verwendung einer noch größeren Menge an S. nimmt die Fällung wieder ab infolge B. von noch saureren (dreifach sauer), bereits in wss. Alkohol ll. Salzen. Der Säureüberschuss, welcher nötig ist, um die Alkoholfällung bei möglichst hoher Ausbeute gerade l. zu erhalten, ist schwankend je nach der Natur der zur Anwendung gelangenden S., bezw. der Natur der basischen Bestandteile des unl. Salzes. Das zweifach saure Calciumsalz ist ein blendend weißes Pulver, in W. ll.; die l. Magnesiumverb.,  $C_2H_5P_2O_6Mg$ , und die entsprechende Strontium-, sowie die Lithiumverb. sind ebenfalls weiße Pulver, das Mangansalz,  $C_2H_5P_2O_6Mn$ , ist schwach rosa gefärbt.

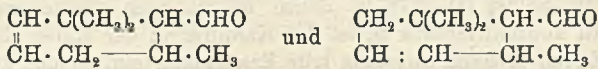
Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 164366 vom 19/4. 1904. [4/11. 1905].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen*. Es wurde gefunden, daß Lsgg. des Pseudojonons und seiner Homologen in wss. schwefiger S., oder in deren sauren Salzen nach Zusatz saurer Mittel allmählich in die Hydrate der Schwefligsäureverb. übergehen, die alsdann durch alkal. Mittel in Sulfit und das Hydrat des Pseudojonons oder seiner Homologen gespalten werden. Dabei nimmt eine der Doppelbindungen, an welche keine Addition von schwefiger S. stattfand, die Bestandteile des W. auf. Z. B. wird die Bisulfitverb. des *Pseudojonons* durch Behandeln mit sauren Mitteln umgewandelt in das in W. l. Hydrat der *Pseudojononhydrosulfosaure*, welches beim darauffolgenden Behandeln mit alkal. Mitteln ein dickflüssiges, schwach riechendes *Pseudojononhydrat* abscheidet, das um 180° bei 15 mm Druck siedet, u. dessen Semicarbazon bei ungefähr 130° schm. Beim öfteren Destillieren, selbst im Vakuum, findet allmählich teilweise Zers. des Öles unter Erniedrigung des Siedepunktes statt. Der Körper ist anscheinend isomer mit dem von COULIN nach einem anderen Verf. erhaltenen Pseudojononhydrat (vergl. die Patentschrift 143 724 [C. 1903. II. 473]). Die beschriebene Verb. kann auch erhalten werden, wenn man zunächst gemäß der Patentschrift 122 466 (C. 1901. II. 380) citralhydrosulfosaure Salze mit Aceton kondensiert u. die entstandenen pseudojononhydrosulfosauren Salze der Reihe nach mit sauren und mit alkal. Mitteln behandelt. Das Methylpseudojononhydrat ist ein dickfl. Öl,  $Kp_{16}$ , etwa 190°. Die Prodd. sollen zur Herst. von Riechstoffen dienen.



Kl. 12. Nr. 164505 vom 11/6. 1903. [7/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten cyclischen Aldehyd*. Durch die Kondensation des Isopropylidenacetessigesters mit Natriumacetessigester, nachfolgende Reduktion, Abspaltung von W. und Zersetzung erhält man eine Trimethylcyklohexencarbonsäure, bezw. ein Gemenge zweier solcher Säuren vom Kp. 140—142° bei 15 mm (vgl. *Patentschriften* 148 080, 148 206 u. 148 207; C. 1904. I. 328, 485 und 486). Aus jener Trimethylcyklohexencarbonsäure, bezw. dem Gemenge, welches in jener S. vorliegt, erhält man den Aldehyd, indem man beispielsweise das Kalksalz der S. mit der äquimolekularen Menge Ameisensäuren Kalks unter vermindertem Druck destilliert. Dieser Aldehyd, der wegen seiner nahen Beziehungen zum Cyclocitral *Pseudocyclocitral* genannt werden kann, ist ein gelbliches Öl von der Konsistenz des Cyclocitrals, das in der Kälte schwach kampferartig, in der Wärme stechend riecht und unter 12 mm Druck bei 76° siedet. Pseudocyclocitral besteht, trotz der Konstanz seines Kp., aus einem Gemenge von vermutlich zwei isomeren Aldehyden, deren Konstitution:



aus der Darstellungsweise folgt. Die Verschiedenheit vom Cyclocitral ergibt sich auch daraus, daß der Kp. des Pseudocyclocitrals bei gleichem Druck etwa 20° tiefer liegt als derjenige des Citrals; D<sup>15</sup> ist bei Pseudocyclocitral 0,929, bei Cyclocitral 0,959; auch im Geruch sind beide Aldehyde wesentlich verschieden voneinander; Cyclocitral riecht voll und süß, dabei an Carvon erinnernd; der Geruch des Pseudocyclocitrals dagegen ist, namentlich in der Wärme, scharf, stechend, dabei mehr an Kampfer als an Carvon erinnernd. Ferner liefert Pseudocyclocitral nur ein zähes, öliges Semicarbazon und öliges Oxim und Phenylhydrazon. An der Luft oxydiert sich Pseudocyclocitral zu einer halbfesten S.; die von den öligen Bestandteilen getrennten Kristalle schm. nach dem Umkristallisieren aus h. W. gegen 65°. Die hier entstandene S. kann somit weder mit der isomeren  $\alpha$ -Cyklogeraniumsäure (F. 106°), noch mit  $\beta$ -Cyklogeraniumsäure (F. 93—94°) identisch sein. Es wurde gefunden, daß das Pseudocyclocitral bei der Kondensation mit Aceton ein ungesättigtes Keton oder ein Gemenge zweier solcher liefert vom Kp.<sub>12</sub> 126 bis 128°, das unverd. nach Zedernholz, verd. aber intensiv nach Veilchen u. Teerosen riecht. Der Kp. des *Pseudocyclocitralydenacetons* ist nahe demjenigen des Jonons. Die beiden Ketone sind aber trotzdem voneinander verschieden, denn Pseudocyclocitralydenaceton gibt mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin zähe, ölige Verbb.; mit p-Bromphenylhydrazin entsteht ein Hydrazon, das ein hellgelbes, kristallinisches Pulver (aus A.), F. 127—129°, darstellt. Pseudocyclocitralydenaceton bildet sich auch, wenn Pseudocyclocitral mit Aceton, ohne Anwendung von Kondensationsmitteln im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt wird. In ähnlicher Weise kondensiert sich das Pseudocyclocitral auch mit anderen Ketonen und deren Derivaten. So erhält man aus Pseudocyclocitral und Methyläthylketon ein öliges Kondensationsprod., Kp.<sub>8</sub> 133—135°.

Kl. 12. Nr. 164506 vom 25/3. 1904. [7/11. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd*. Trägt man in die Lsg. von Schwefelnatrium unter mäßigem Erwärmen Formaldehyd ein, so wird dieser absorbiert, u. in einem bestimmten Punkte verschwindet das Schwefelnatrium völlig, so daß eine Probe der Lsg. Silber nicht mehr schwärzt. Die Konstitution der so

erhaltenen Verb. konnte noch nicht sicher ermittelt werden. Die Verb. enthält im Durchschnitt 51,5% Schwefel, kein Alkali und kein Kristallwasser; sie ist verschieden von Trithioformaldehyd und von Thiometalformaldehyd, denn ihr F. liegt bei 229°. Die Verb. ist unl. in Bzl. und in Schwefelkohlenstoff, ll. in Eg. Die Verb. ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel u. in der Kälte chemisch unwirksam, wird aber bei höheren Temperaturen, namentlich bei Ggw. von Alkalien, Sulfiten und anderen Salzen, leicht gespalten. Infolge dieses Verhaltens eignet sich die neue Verb. zum Fixieren von Sulfifarben durch Drucken und Dämpfen, da man z. B. die zunächst neutrale und haltbare Verb. bequem mit dem mechanisch verteilten Farbstoff aufdrucken kann, u. dann erst nach dem Drucken beim Dämpfprozefs das Schwefelalkali in statu nascendi lösend und fixierend wirkt.

**Kl. 12. Nr. 164507 vom 19/5. 1904. [8/11. 1905].**

**Albert Hesse, Berlin, Verfahren zur Reinigung von Kampfer.** Es wurde gefunden, daß *Kampfer* sich nicht nur in konz., sondern auch in verdünnterer Schwefelsäure ll., reiner *Kampfer* ist in 2—3 Gewichtsteilen 65%ig. Schwefelsäure glatt und klar l. Selbst 50—60%ig. Säure nimmt noch nennenswerte Mengen *Kampfer* auf. In konzentrierterer S. ist der *Kampfer* in der Kälte gleichfalls klar und ll., bei größeren Mengen Substanz tritt Erwärmung ein, welche zur teilweisen B. von Sulfoss. Veranlassung gibt. Aus den schwefelsauren Lsgg. läßt sich der *Kampfer* durch Verdünnen mit W. in Form eines feinpulverigen, weißen Nd. ausfällen, welcher die unangenehme Eigenschaft des kristallinischen *Kampfers*, beim Lagern zusammenzubacken, nicht oder doch in bedeutend vermindertem Maße zeigt. Durch Ausschütteln der schwefelsauren Lsgg. mit Lösungsmitteln, welche mit Schwefelsäure nicht mischbar sind, z. B. Petroläther, Bzl., Toluol u. dgl., läßt sich der *Kampfer* den schwefelsauren Lsgg. in kristallinischer Form wieder entziehen. Bei schwachem Erwärmen der schwefelsauren Lsgg. des *Kampfers* bleibt der größte Teil des *Kampfers* unverändert. Die im natürlichen, sowie im künstlichen *Kampfer* enthaltenen, bisher nur schwierig zu entfernenden Verunreinigungen (*Borneol*, *Isoborneol*, *Pinen*, *Kampfen*, *Terpenketone* etc.) sind in Schwefelsäure gar nicht oder nur swl. Bei längerer Einw. der Säure oder beim Erwärmen werden die ersteren beiden Körper in KW-stoffe u. W., die letzteren in Polymerisationsprodd. übergeführt, welche in bekannter Weise (Filtern, Dekantieren oder auch durch Ausschütteln mit Petroläther, Bzl. etc.) entfernt werden können. Das verschiedene Verhalten des *Kampfers* einerseits, der Nebenprodukte andererseits zu Schwefelsäure ermöglicht eine einfache Reinigung von natürlichem und künstlich dargestelltem *Kampfer*.

**Kl. 12. Nr. 164508 vom 8/12. 1904. [7/11. 1905].**

**Victor Veselý und Emil Votobek, Prag, Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthracen.** Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man der Lsg. von Rohanthracen in einem mit konz. Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure alle basischen Körper, darunter auch das äußerst schwach basische *Carbazol* u. seine Homologen, entziehen kann, während bekanntlich verd. Schwefelsäure nur Körper von ausgesprochen basischem Charakter, wie z. B. *Akridin*, aufzunehmen vermag. Das *Anthracen* bleibt dagegen bei dieser Operation unverändert in dem angewandten Lösungsmittel zurück. Nachdem man die Schwefelsäureschicht beseitigt hat, kann man das *Anthracen* aus dem Lösungsmittel in hochprozentigem, farblosem, kristallinischem Zustande erhalten. Man gewinnt z. B. durch 3 Minuten langes kräftiges Durchschütteln von 36%ig. Rohanthracen (12,8% *Carbazolgehalt*) mit h. Solventnaphtha und konz. Schwefelsäure

ein 84,2%ig. Anthracen (1,07% Carbazolgehalt), das durch einmaliges Umkristallisieren aus Rohlbzl. 95%ig. Anthracen liefert.

**Kl. 12o. Nr. 164610** vom 29/10. 1902. [10/11. 1905].

**Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid.** Es wurde gefunden, daß man aus *Formamid*, bezw. *Acetamid* u. *Formaldehyd* Kondensationsprodd. von folgender allgemeiner Zus. erhalten kann:  $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (OH)$ , wobei R den Rest der aliphatischen S. bedeutet, wenn man das betreffende Säureamid und den Formaldehyd ohne Anwendung eines Kondensationsmittels in der Wärme aufeinander einwirken läßt. Der Formaldehyd gelangt vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd zur Anwendung. Die Verbb. stellen sirupöse, wasserhelle, durchsichtige Fl. vor, die in W. und A. in jedem Verhältnis 1., hingegen in Ä. unl. sind; sie lassen sich weder unter n. Druck, noch im Vakuum unzers. destillieren. Die Verbb. spalten in wss. Lsg. erst beim Erwärmen Formaldehyd ab, beim Erhitzen mit Alkalien entwickeln sie vorzugsweise Ammoniak, beim Erhitzen mit SS. vorzugsweise Formaldehyd; sie sollen mit Rücksicht auf ihre antiseptische und harnsäurelösende Wrkg. als therapeutische Mittel Anwendung finden.

**Kl. 12o. Nr. 164611** vom 15/11. 1902. [10/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164610 vom 29/10. 1902; vorstehend.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid.** Es wurde gefunden, daß bei der Einw. des *Trioxymethylens* auf das *Formamid* oder *Acetamid* während längerer Zeit bei höherer Temperatur in sehr guter Ausbeute die Methylendisäureamide entstehen. Aus Trioxymethylen und Acetamid erhält man z. B. das *Methylendiacetamid*,  $CH_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ , welches bekanntlich bei der Einw. von wss. Formaldehydsgg. auf Acetamid nur in Spuren entsteht.

**Kl. 12o. Nr. 164612** vom 18/8. 1904. [10/11. 1905].

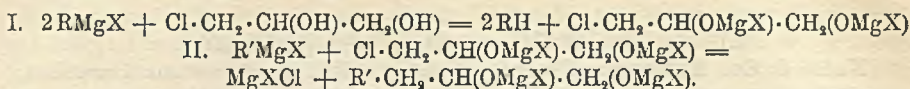
(Zus.-Pat. zu Nr. 160273 vom 6/11. 1903; vgl. C. 1905. I. 1488.)

**Arnold Voswinkel, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Thioharnstoffen.** Bei dem Verf. des Patents 160273 wird Tannin mit einer molekularen Menge Caramid oder Urethan mittels Formaldehyd glatt zu reinem Methylentannincarbamid, bezw. Carbaminsäureester kondensiert. Es ist nun weiter gefunden worden, daß in diesem Verf. Harnstoff durch Thioharnstoffe unter Erzielung neuer Methylenverbb. ersetzt werden kann. Die Kondensation geht hier etwas schwerer vor sich, man arbeitet daher zweckmäßig mit Kondensationsmitteln, wie wss. Salzsäure. *Methylentanninthioharnstoff*,  $C_{16}H_{14}O_9N_2S$ , aus *Tannin*, *Formaldehyd* u. *Thioharnstoff* ist ein lockeres, gelbbraunes Pulver, das sich beim Erhitzen auf 190—200° zers., ohne zu schm.; es ist unl. in Aceton, wl. in A., ll. in Alkalicarbonatlg. mit brauner Farbe; beim Aufbewahren entwickelt der Methylentanninthioharnstoff allmählich Schwefelwasserstoff. *Methylentanninthiosinamin* aus *Thiosinamin* ist ein hellbraunes Pulver ohne scharfen F., sein Geruch erinnert an Knoblauch. Ferner sind in der Patentschrift Methylentanninmethyl- und -äthylthioharnstoff erwähnt.

**Kl. 12o. Nr. 164883** vom 5/3. 1904. [16/11. 1905].

**Victor Grignard, Lyon (Frankr.), Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole.** Nach diesem Verf. läßt man organische Magnesiumverbb. von der allgemeinen Formel  $RMgX$  auf die Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken, wobei in vorstehender Formel R ein beliebiges einwertiges orga-

nisches Radikal und X ein beliebiges Halogen bedeutet; so reagiert z. B.  $\alpha$ -Monochlorhydrin mit magnesiumorganischen Verb. nach folgenden Gleichungen:



Die zuletzt formulierte Verb. gibt mit W. das Glykol  $\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ . Aus *Phenylmagnesiumbromid* u. *Glykolmonochlorhydrin* gewinnt man so *Phenyläthylalkohol*,  $\text{Kp}_{13}$ . 102°,  $\text{Kp}_{1750}$ . 219—221°, der bei der Oxydation mit Bichromat u. verd. Schwefelsäure wenig Aldehyd u. Phenylessigsäure gibt. Ferner ist in der Patentschrift die Darst. von *1-Phenyl-2,3-propandiol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$  (dicke Fl.,  $\text{Kp}_{12}$ . 163—165°,  $\text{D}^0$ . 1,1225,  $\text{D}^{25}$ . 1,1157;  $n_D$  1,55022) aus *Phenylmagnesiumbromid* und *Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin* ausführlich erläutert; *1-Phenyl-2,3-propandioldiacetat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , hat den  $\text{Kp}_{12}$ . 159—161°. Der primäre *p-Kresyläthylalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})^4$ , aus Glykolmonochlorhydrin u. der Magnesiumverb. des *p-Bromtoluols* ist eine leicht bewegliche, schwach riechende Fl.,  $\text{Kp}_{13}$ . 115—116°,  $\text{D}^0$ . 1,0119,  $\text{D}^{13}$ . 1,0028,  $n_D$  1,52985; sein Phenylurethan schm. bei 112°. Zur Darst. von primärem *p-Methoxyphenyläthylalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})^4$ , wird die Magnesiumverb. des *p-Bromanisols* verwendet; der A. schm. bei 22° und hat den  $\text{Kp}_{13}$ . 133—143°; sein Phenylurethan schm. bei 123—124°. Der primäre  $\alpha$ -*Naphtyläthylalkohol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ , aus *1-Bromnaphtalin* schm. bei 62° und hat den  $\text{Kp}_{14}$ . 182—183°; das Phenylurethan schmilzt bei 115°, der Essigsäureester hat den  $\text{Kp}_{12}$ . 183°. *Phenyl-1-butandiol-(3,4)*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ , aus Benzylmagnesiumchlorid ist eine dicke Fl.,  $\text{Kp}_{14}$ . 178—181°, ist schwer von geringen Mengen nebenbei entstehenden Dibenzyls zu trennen. *Isohexylglykol* [*Methyl-2-heptandiol-(6,7)*],  $(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , ist eine dicke Fl.,  $\text{Kp}_{12}$ . 133°,  $\text{D}^0$ . 0,9415,  $\text{D}^{12,2}$ . 0,9316,  $n_D$  1,45214. Bei der Ausführung des Verf. kann man die Rk. in mehrere Phasen zerlegen, indem man zunächst etwas weniger als die theoretische Menge Äthylmagnesiumchlorid gemäß Gleichung I. einwirken läßt u. dann erst die für die Rk. gemäß Gleichung II. erforderliche magnesiumorganische Verb. zufügt.

**Kl. 12o. Nr. 164884** vom 20/11. 1904. [11/11. 1905].

F. Henschke, Müncheberg (Mark). *Verfahren zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung*. Das Verf. besteht darin, daß man eine Mischung von *Eucalyptol* und *Formaldehyd* unter Zusatz eines Kondensationsmittel erwärmt. Als Kondensationsmittel werden am besten Laugen oder SS. verwendet. Nachdem man das Reaktionsprod. durch Ausschütteln mit W. von Lauge, bezw. S. u. Formaldehyd vollständig befreit hat, erhält man eine Fl., welche die Eigenschaft besitzt, im w. W. Formaldehyd abzuspalten. Das Prod. soll als dermatologisches Heilmittel Verwendung finden.

**Kl. 12o. Nr. 165280** vom 26/2. 1903. [14/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden*. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von *Aldehyden*, deren Derivaten u. analogen Verb. auf *hydroschweflige S.*, deren Salze u. Doppelsalze der Alkalien, alkal. Erden und der Metalle unter Wärmecntw. haltbare Verb. entstehen. Während bekanntlich Hydrosulfit schon in der Kälte stark reduzierende Wirkungen auf Indigosulfosäure, ammoniakal. Kupferlsg. etc. ausübt, zeigen die neuen Verb. unter diesen Umständen keine Einw. Die neuen Hydrosulfitverb. sind nicht nur in der Kälte haltbar, sondern sie sind auch gegen die Einw. der Wärme in der Weise unempfindlich, daß man ihre Lsgg. im Vakuum unzersetzt bis zur Trockne eindampfen kann.

Bei höherer Temperatur, z. B. beim Dämpfen, zerlegen sich diese Körper in glatter Weise in ihre Komponenten und dann kommt die kräftige Reduktionswirkung des Hydrosulfits voll zur Geltung. Am geeignetsten zeigten sich die Verbb. von *Zink-* und *Natrium-* oder *Calciumhydrosulfit* mit *Formaldehyd*, doch ergaben auch andere gesättigte Aldehyde, z. B. *Acetaldehyd* oder *Benzaldehyd*, Verbb., welche besonders im trockenen Zustande von befriedigender Haltbarkeit sind. Zur Darst. der Doppelverbb. kann man entweder von fertigen Hydrosulfiten ausgehen u. auf diese Aldehyde in genügender, event. auch überschüssiger Menge einwirken lassen oder man bringt auf Bisulfitverbb. von Aldehyden Zinkstaub und SS., bezw. letztere in ihrer Wirkung ersetzende Körper in der zur Reduktion des Bisulfits erforderlichen Menge zur Einw. Die Patentschrift enthält eine grössere Zahl ausführlicher Beispiele.

Kl. 12o. Nr. 165281 vom 23/4. 1904. [14/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158220 vom 11/12. 1903; C. 1905. I. 635.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines Bromdialkylacetamids der Formel**  $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_1 > CBr \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ , bezw.  $\begin{matrix} R \\ | \\ R_1 > CBr \cdot C < \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$ . Das Patent 158 220 betrifft die Darst. von Schlafmitteln folgender allgemeiner Zus.:  $\begin{matrix} R \\ | \\ R_1 > CBr \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ , bezw.  $\begin{matrix} R \\ | \\ R_1 > CBr \cdot C < \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$  wobei R u. R<sub>1</sub> das Äthyl- oder Propylradikal bedeuten. Es hat sich nun herausgestellt, dafs auch das *Methylpropylbromacetamid* eine gute hypnotische Wrkg. hat. Die Darst. ist analog derjenigen der Äthyl- und Propylverbb., z. B. durch Einw. von Ammoniak auf Methylpropylbromacetylchlorid. Das Prod. ist eine ölige Fl., in Chlf., Bzl. und Ä. ll., in W. und in Lg. wl. Das verwendete *Methylpropylacetylchlorid* stellt eine farblose, in W. unl., in den meisten organischen Lösungsmitteln ll. Fl. vor, die nicht unzers. sd. Das *Brommethylpropylacetylchlorid* ist eine gelbliche, ölige Fl., die in W. unl., in A., Ä., Bzl. sl. ist; sie läfst sich nicht ohne Zers. destillieren.

Kl. 12p. Nr. 163815 vom 26/3. 1901. [15/11. 1905].

**Heinrich Brat, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen.** Gemäfs Patent 121997 (C. 1901. II. 156) wird Leim in ein ll., wenig klebendes und nicht gelatinierendes Prod., *Gluton*, übergeführt. Es wurde nun gefunden, dafs sich dieses Prod. mit Vorteil zur Herst. organischer Silberverbb. verwenden läfst, da es die Fällung von Silbersalzen durch Alkalien verhindert. Fügt man zu einer Lsg. des oben genannten Umwandlungsprod. und von Silbernitrat die der Salpetersäuremenge des letzteren entsprechende Menge Alkali hinzu, so entsteht keine Fällung, sondern man erhält eine klare Lsg., aus welcher durch Fällen mit A. oder durch Dialyse u. nachfolgendes Eindampfen das neue Silberpräparat gewonnen werden kann. In 1%ig. Lsg. des Silberpräparats erzeugt Schwefelammonium eine braune Färbung, die Fl. bleibt klar; Salzsäure erzeugt nach einigem Stehen Opaleszenz, keine Fällung; Natronlauge verursacht keine Veränderung. Das Präparat ist auch in hochprozentigen Lsgg. therapeutisch verwendbar.

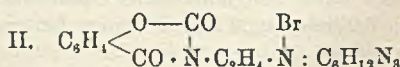
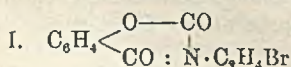
Kl. 12p. Nr. 164509 vom 19/2. 1904. [28/10. 1905].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Indigweifs.** Bei den wichtigsten Synthesen zur Darst. von künstlichem Indigo erhält man als Zwischenprod. Indoxyl, bezw. Indoxylsäure. Diese sind sowohl infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit, als auch wegen ihrer schlechten Küpeneigenschaften wenig zum direkten Färben geeignet. Man hat deshalb bisher diese Zwischenprodd. zunächst durch Oxydation in Indigo übergeführt, um daraus durch

Reduktion das zum Färben geeignete Indigweifs zu gewinnen. Dagegen ist es nicht gelungen, durch Oxydation von Indoxyl zum Indigweifs zu gelangen; stets erhält man die höhere Oxydationsstufe, nämlich Indigo. Es wurde nun gefunden, dafs sich deunoch eine Oxydation im gewünschten Sinne herbeiführen läfst, und zwar unter Anwendung von *Indigo* als Oxydationsmittel. Dabei wird gleichzeitig eine zweckentsprechende Reduktion des Indigos zu *Indigweifs* erreicht. Zur Ausführung des Verf. ist es nicht nötig, das Indoxyl, bezw. die Indoxylsäure als solche zu isolieren, sondern es eignet sich besonders zu diesem Zweck eine nach den gebräuchlichen Verf. dargestellte Indoxylschmelze. Man suspendiert demnach z. B. fein verteilten Indigo in fast bis zum Kochen erhitztem W. und gibt hierzu nach und nach die notwendige Menge jener Schmelze. Ferner ist nicht erforderlich, zuvor dargestellten Indigo zu verwenden, sondern man kann das *Indoxyl*, bezw. die *Indoxylsäure* einfach mit einer für ihre Oxydation zu Indigo unzureichenden Menge eines Oxydationsmittels behandeln, indem man z. B. in eine h. Lsg. der Schmelze eine beschränkte Menge Luftsauerstoff einführt. Ob hierbei intermediär entstehender Indigo oder das Oxydationsmittel direkt — oder beide nebeneinander — die Überführung der Indoxylverb. in Indigweifs bewirken, kann dahingestellt bleiben. Es hat sich ferner gezeigt, dafs geringe Mengen von Eisensalzen, Alkalisulfiten etc. die Reaktion zu beschleunigen imstande sind, wobei diese Substanzen wahrscheinlich in bekannter Weise als Sauerstoffüberträger wirken. Die in allen Fällen schliesslich entstandene alkal. Indigweifslg. wird von etwa vorhandenem Indigo abgesaugt und kann auf übliche Weise weiter verarbeitet werden.

Kl. 12<sub>p</sub>. Nr. 164510 vom 14/5. 1904. [28/10. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins*. Es wurde gefunden, dafs man durch die Einw. von Hexamethylentetramin auf Halogenalkylimide aromatischer SS., d. h. Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die Gruppe  $C_nH_{2n} \cdot X$  (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, wie z. B. Bromäthylphtalimid, Bromäthylcarbonylsalicylimid (I.) etc. zu neuen Ammoniumverbb. gelangt. Diese Körper sind wesentlich schwerer l. als die entsprechenden Ammoniumverbb. aus Halogenalkylen oder Halogenfettsäureestern mit Hexamethylentetramin. Infolge dieser relativ schweren Löslichkeit sind sie befähigt, bei interner Darreichung den Magen unzersetzt zu passieren und ihre desinfizierende Wrkg. erst im Darm zu entfalten. *Phtaliminoäthylhexamethylentetramoniumbromid* aus *Bromäthylphtalimid* und *Hexamethylentetramin* ist ein weisses, in W. wl. Pulver, das bei 180—182° unter Zers. schm. — *Jodäthylphtalimid* (F. 84°), welches durch Kochen des Chloräthylphtalimids (F. 79°) mit Jodkalium in alkoh. Lsg. erhalten werden kann, gibt mit Hexamethylentetramin *Phtaliminoäthylhexamethylentetramoniumjodid*, ein in W. wl., weisses Pulver, F. 161° unter Zers. — *Bromäthylcarbonylsalicylimid* (erhältlich durch die Einw. von Äthylbromid auf das Kaliumsalz des Carbonylsalicylimids) liefert mit



*Hexamethylentetramin* die Verb. der Formel II., ein in W. wl., weisses Pulver, das bei 175—176° unter Zers. schm.

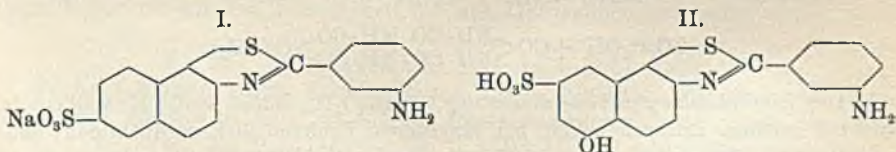
Kl. 12<sub>p</sub>. Nr. 164664 vom 22/3. 1904. [28/10. 1905].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten*. Es wurde gefunden, dafs man *Schwefel* und *Selen* in

kolloidalem Zustande in haltbarer, fester Form auf folgende Weise erhält: Man stellt nach irgend einer der bekannten Rkk. Schwefel oder Selen auf nassem Wege her, u. zwar bei Ggw. kolloidaler Substanzen. Als solche erwiesen sich besonders brauchbar *Eiweißkörper*, eiweißähnliche Substanzen sowie deren Spaltungs- und Abbauprod. Die Elemente Selen und Schwefel entstehen dabei in kolloidaler Form, bleiben aber so lange in Lsg., als diese nicht sauer reagiert. Aus der rohen Reaktionsmischung fällt man durch Ansäuern kolloidalen Schwefel u. Selen, filtriert den Nd., wäscht ihn und löst ihn wieder in W. unter Zusatz von äußerst geringen Mengen Alkali. Dies ist nötig, um anhaftende Spuren saurer Stoffe zu neutralisieren. Die so erhaltene neutrale Lsg. des gereinigten kolloidalen Schwefels und Selen kann event. noch der Dialyse unterworfen werden. Man gewinnt aus ihr kolloidalen Schwefel und Selen in fester Form, indem man sie unmittelbar eindampft oder mit A., einem Gemisch von A. u. Ä. oder Aceton bis zur Ausfällung versetzt. Der so hergestellte kolloidale Schwefel ist ein weißgraues, amorphes Prod., das sich in W. zu einer milchigen, im durchfallenden Licht bläulichen Fl. löst. Das kolloidale Selen ist eine rotbraune bis graue M., welche sich in W. zu einer blutroten, fluoreszierende Fl. löst. Die Präparate enthalten bis zu 95% Schwefel oder Selen; als Nebenbestandteile sind darin außer W. noch Reste der angewandten Eiweißsubstanzen enthalten. Die Präparate sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 165126 vom 14/5. 1904. [13/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe*. Das Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe besteht darin, daß man die Sulfosäuren der Benzylidenverbindungen und ihrer Analogen mit Alkali-polysulfiden, zweckmäßig in wss. Lsg., auf eine 160° nicht wesentlich übersteigende Temperatur erhitzt. Bei höheren Temperaturen entstehen Farbstoffe (vgl. Patentschrift 135 335; C. 1902. II. 1166). Aus 2,6-Naphtylaminsulfosäure und *m*-Nitrobenzaldehyd gewinnt man so eine Aminothiazolsulfosäure der Formel I., gelbe Nadeln, in k. W. zwl., in h. W. leichter l. — 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure und *m*-Nitrobenzaldehyd liefern die S. der Formel II., schwachgelbe Kristalle, wl. in



W.; die S. läßt sich sowohl mit Diazoverbb. zu Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen vereinigen, als auch selbst diazotieren und dann mit Farbstoffkomponenten kuppeln. Die Patentschrift enthält noch ausführliche Beispiele für die Darst. der Thiazolsulfosäure aus 2,8-Aminonaphtol-6-sulfosäure und Benzaldehyd sowie derjenigen aus 2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure.

Kl. 12p. Nr. 165127 vom 1/7. 1904. [13/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165126 vom 14/5. 1904; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe*. Durch das Hauptpatent 165 126 ist ein Verf. zur Darst. von Sulfosäuren der Thiazolreihe geschützt, welches darin besteht, daß man auf die aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine und deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprod. Alkali-

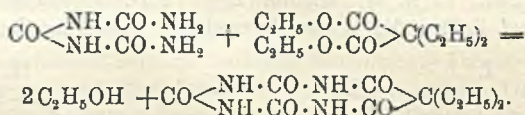
polysulfide einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß man in diesem Verf. an Stelle der Benzylidenverbb. mit gleichem Erfolge die entsprechenden Benzylderivate verwenden kann. Die betreffenden Benzylverbb. sind leicht erhältlich durch Einw. der entsprechenden Benzylhalogene auf die Sulfosäuren der aromatischen Amine und deren Derivate. So erhält man z. B. durch Erwärmen einer wss. Lsg. von *2,5-aminonaphthol-7-sulfosaurem Natrium* mit der äquivalenten Menge *p-Nitrobenzylchlorid* unter Zusatz von essigsäurem Natrium leicht und glatt die *2,5-Nitrobenzylaminonaphthol-7-sulfosäure*, die dann nach dem Verf. des Hauptpatents in die entsprechende Thiazolsulfosäure übergeführt werden kann.

**Kl. 12 p. Nr. 165222** vom 10/11. 1903. [14/11. 1905].  
(Zus.-Pat. zu Nr. 156384 vom 12/7. 1903; C. 1905. I. 58.)

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren*. Gemäß dem Hauptpatent werden *Dialkyliminobarbitursäuren* durch Einw. von Alkalialkoholaten auf Dialkylcyanessigester und Harnstoff dargestellt. Weitere Verss. haben nun ergeben, daß man als Kondensationsmittel an Stelle der Alkalialkoholate ebensogut Alkaliamid oder freie Alkalimetalle anwenden kann. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele.

**Kl. 12 p. Nr. 165224** vom 16/7. 1904. [14/11. 1905].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges.**, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff*. Malonsäureester und Alkylmalonsäureester geben bekanntlich mit Harnstoff ringförmige Kondensationsprodd., Barbitursäuren. Es wurde nun gefunden, daß man andersartige ringförmige Kondensationsprodd. erhält, wenn man *Dialkylmalonsäureester* mit *Carbonyldiharnstoff* kondensiert. Man führt diese Kondensation am zweckmäßigsten aus unter Benutzung von Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln, wie Natriumamid oder Natriummetall. Mit *Diäthylmalonsäureester* erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:



Der *Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ , bildet weiße Kristallnadeln, die bei raschem Erhitzen schm., bei langsamem Erhitzen sich verflüchtigen, ohne zu schm. Er ist unl. in A., kristallisiert aus h. W., ist ll. in Ätznatron. Durch Kochen mit 50%ig. Schwefelsäure läßt er sich nicht spalten.

**Kl. 12 p. Nr. 165225** vom 20/7. 1904. [8/11. 1905].  
(Zus.-Pat. zu Nr. 162280 vom 9/1. 1904; C. 1905. II. 725.)

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren*. Gemäß der Patentschrift 162280 entsteht aus dem bei 118° schm. Cyandiäthylacetylharnstoff durch Erhitzen mit konz. anorganischen Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) das bei 199° schm. Diäthylmalonsäureamid. Es wurde nun gefunden, daß bei längerem Erhitzen der Cyandialkylacetylharnstoffe mit konz. SS. sich unmittelbar die *Dialkylmalonylharnstoffe* (Dialkylbarbitursäuren) bilden. An Stelle der Sauerstoffsäuren kann man auch Salzsäure verwenden. In der Patentschrift ist die Überführung von *Cyandiäthylacetylharnstoff* in *Diäthylbarbitursäure* ausführlich erläutert.



Kl. 12 p. Nr. 165 226 vom 10/11. 1904. [14/11. 1905].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen  $\alpha, \beta$ -Dinaphtazins.** Nach A. WOHL und W. AUE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2443; C. 1901. II. 534) entsteht beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylamin mit Nitrobenzol u. Alkali keine Spur Naphtazin, sondern nur  $\alpha, \beta$ -Naphthophenazin. Auffallenderweise wird dagegen asymm.  $\alpha, \beta$ -Dinaphtazin in glatter Rk. gebildet, wenn man schm. Alkalien mit oder ohne Beihilfe von Oxydationsmitteln auf  $\beta$ -Naphthylamin einwirken läßt. Das  $\alpha, \beta$ -Dinaphtazin, gelbe Nadeln, F. 279°, ist deshalb besonders wertvoll, weil es beim Nitrieren und nachfolgenden Reduzieren Aminoverbb. liefert, deren Diazoderivate zur Darst. von Azofarbstoffen geeignet sind. Schon die Kombination mit R-Salz hat die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle leicht zu färben. Andererseits läßt sich das Dinaphtazin durch Sulfurieren und Verschmelzen mit Alkalien in ein gut charakterisiertes *Oxy-naphtazin* überführen, das ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Darst. von Farbstoffen verwendbar ist.

Kl. 12 p. Nr. 165 282 vom 7/2. 1903. [14/11. 1905].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung fester, wasserlöslicher, Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate.** Das Verf. zur Herst. fester, wasserlöslicher Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate besteht darin, daß man wasserlösliche Quecksilberoxydulsalze in Ggw. von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprod. in Lsg. mit Halogensalzen umsetzt und aus der entstandenen Lsg. die kolloidalen Halogenquecksilberoxydulsalze in geeigneter Weise, z. B. durch Eindunsten, abscheidet. Das wasserl. *Quecksilberchlorür* ist ein weißgraues Pulver, welches sich in W. im Verhältnis 1 : 50 zu einer milchähnlichen Fl. l. In A., A. und Ä., Bzl., in Chlf. ist es unl. Aus der was. Lsg. fällen SS. einen Nd., der durch Zugabe von Alkali sich wieder zur Lsg. bringen läßt. Das wasserl. *Quecksilberjodür* ist ein grünlichgelbes, geruchloses Pulver, welches sich in W. zu einer gelbgrünen Fl. von neutraler Rk. l. Das *Quecksilberbromür* besitzt ähnliche Eigenschaften. Die Prodd. vereinigen bei der therapeutischen Verwendung die Vorzüge der Löslichkeit u. der darauf beruhenden leichten Assimilierbarkeit mit der Reizlosigkeit der unl. Quecksilberoxydulsalze.

Kl. 12 q. Nr. 164 791 vom 10/3. 1901. [2/11. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten sekundärer Alkylaminoanthrachinone.** Läßt man auf die nach dem Verf. des Pat. 144 634 (vgl. C. 1903. II. 750) erhältlichen sekundären Alkylderivate oder deren Sulfosäuren Halogene einwirken, so erhält man neue Halogenderivate, welche ein Halogenatom in p-Stellung zur Alkyldogruppe enthalten. Die Rk. verläuft also hier nicht wie die Halogenisierung der nicht alkylierten Aminoanthrachinone, bei denen zunächst das Halogenatom in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt, sondern man erhält in erster Linie p-Halogenalkyldoanthrachinone. Von der bekannten Halogenisierung der Aryldoanthrachinone ist die vorliegende Rk. dadurch verschieden, daß nicht, wie es bei den Aryldoanthrachinonen meistens der Fall ist, zuerst die Seitenkette, sondern der Anthrachinonkern substituiert wird. Die so erhaltenen p-Halogenalkyldoanthrachinone sind als Ausgangsmaterialien zur Darst. einer neuen Gruppe von außerordentlich wertvollen Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Solche Farbstoffe werden beispielsweise erhalten durch Erhitzen der Halogenderivate mit aromatischen Aminen (gemäß Pat. 107 730, vgl. C. 1900. I. 1180) oder durch Einw. rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (gemäß den Patenten 110 768 und 110 769,

vgl. C. 1900. II. 510). — *1-Methylamino-4-bromanthrachinon* (*p-Brommonomethylaminoanthrachinon*),  $C_8H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_2H_2(NH \cdot CH_3)^1 \cdot Br^4$ , aus *1-Monomethylaminoanthrachinon* durch Einw. molekularer Mengen Brom, rotbraune Nadeln, F. 194°; Lsg. in Pyridin rot, in Salzsäure fast farblos, weißes Salz, auf Zusatz von W. granatrote Fällung; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in 40%ig. Oleum blau. Beim Erhitzen mit *p-Toluidin* erhält man einen schönen, grünblauen Farbstoff *1,4-p-Tolylamino-methylaminoanthrachinon*. — Bei Anwendung der doppelten Menge Brom wie vorstehend erhält man das Dibromderivat *1-Methylamino-2,4-dibromanthrachinon*, rote Kristalle, F. 158°; Lsg. in Pyridin gelbrot, Lsg. in konz. Salzsäure fast farblos, auf Zusatz von W. rote Fällung, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in 40%ig. Oleum gelb. Beim Verschmelzen mit *p-Toluidin* liefert es einen röteren Farbstoff. — *1-Methylamino-4-brom-β-methylanthrachinon*,  $C_{14}H_6 \cdot O_2(NH \cdot CH_3)^1 \cdot Br^4 \cdot (CH_3)_\beta$ ; Lsg. in Pyridin rot, Lsg. in Salzsäure gelblich, auf Zusatz von W. kein Nd., Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, Lsg. in 40%ig. Oleum olivgrün. — *Symm. 1,5-Dimethyldiamino-4,8-dibromanthrachinon*,  $Br^8(NH \cdot CH_3)^5 \cdot C_8H_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Br^4 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$ , aus *symm. 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon*, rotbraune Nadeln mit Messingglanz, Lsg. in Pyridin blaurot, Lsg. in konz. Salzsäure fast farblos, auf Zusatz von W. violette Fällung, in 20%iger Salzsäure fast unl., Lsg. in konz. Schwefelsäure hellgelb, in 40%ig. Oleum grünlichgelb; gibt beim Verschmelzen mit *p-Toluidin* einen schönen grünen Farbstoff. — *Symm. 1,8-Dimethyldiamino-4,5-dibromanthrachinon*,  $(NH \cdot CH_3)^3 Br^5 \cdot C_8H_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Br^5 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$ , aus *symm. 1,8-Dimethylaminoanthrachinon*; Lsg. in Pyridin rotviolett, Lsg. in konz. Salzsäure schwach rötlich, auf Zusatz von W. violette Fällung, Lsg. in konz. Schwefelsäure hellgelb, Lsg. in 40%ig. Oleum gelb. — *1-Methylamino-4,5-bromnitroanthrachinon*,  $NO_2^5 \cdot C_8H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Br^4 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$ , aus *1,5-Nitromethylaminoanthrachinon*; Lsg. in Pyridin blaurot, wl. in konz. Salzsäure, auf Zusatz von W. rotviolette Fällung, Lsg. in konz. Schwefelsäure hellgelb, Lsg. in 40%ig. Oleum violett. — *1-Methylamino-4-brom-6-anthrachinonsulfosäure*,  $(SO_3H)^6 \cdot C_8H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Br^4 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$ , aus *1-Methylaminoanthrachinonsulfosäure* (aus *1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure*); Lsg. in Pyridin rot, wl. in konz. Salzsäure, Lsg. in konz. Schwefelsäure wenig gefärbt, Lsg. in 40%ig. Oleum gelb; färbt ungebeizte Wolle in bläulichroten Nuancen. — *1-Methylamino-4-chloranthrachinon*,  $C_8H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Cl^4(NH \cdot CH_3)^1$ , aus *1-Methylaminoanthrachinon* durch Einw. von molekularen Mengen von in Eg. gel. Chlor; Lsg. in Pyridin gelbrot, Lsg. in konz. Salzsäure fast farblos, auf Zusatz von W. ziegelrote Fällung, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, Lsg. in 40%ig. Oleum violettblau. — Lässt man auf *1-Methylaminoanthrachinon* die doppelte Menge Chlor, z. B. in Form einer Mischung von 15%ig. Salzsäure u. chloraurem Kalium, einwirken, so erhält man das Dibromderivat entsprechende *1-Methylamino-2,4-dichloranthrachinon*,  $C_8H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2 \cdot Cl_2^4 \cdot (NH \cdot CH_3)^1$ ; Lsg. in Pyridin gelbrot, Lsg. in konz. Salzsäure gelblich, auf Zusatz von W. granatrote Fällung, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, Lsg. in 40%ig. Oleum gelb.

Kl. 18 a. Nr. 165 229 vom 2/12. 1904. [7/11. 1905].

Ernst Schmatolla, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Flußseisen aus flüssigem, kohlenstoffreichem Eisen und überhitzten Eisenerzen nebst Zuschlägen im Martinofen*. Das in bekannter Weise durch Übergießen der Erze und Zuschläge mit dem fl.

kohlenstoffreichen Eisen erhaltene Eisenbad wird nun zwecks Reduktion weiterer Erzmengen außerhalb des Martinofens von neuem gekohlt, was so oft wiederholt wird, bis eine das Fertigmachen des Einsatzes zu gebrauchsfähigem Flußeisen lohnende Eisenmenge erzielt ist. Dabei kann man auch so verfahren, daß nur ein Teil des erhaltenen Eisenbades fertig gemacht wird, während der Rest zur Verarbeitung weiterer Erzmengen dient.

**Kl. 18b. Nr. 165492** vom 15/10. 1903. [9/11. 1905].

**Walther Mathesius**, Berlin, *Verfahren zur Entphosphorung von Roheisen*. Um Roheisen von mittlerem Phosphorgehalt entphosphoren, werden zu dem Eisenbade nun die *Metalle der alkalischen Erden* oder ihre Legierungen, z. B. im Eisenmischer zugesetzt; dieselben verbinden sich mit dem Phosphor bezw. setzen sich mit den Phosphiden des Eisens zu Phosphiden der alkalischen Erden um und scheiden sich als solche vom Eisenbade mechanisch ab und erscheinen in Form eines Steines an der Oberfläche des ruhenden Eisenbades. Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die Metalle der alkal. Erden gleichzeitig mit dem Eisen im Hochofen, und zwar vorteilhaft durch Elektrolyse des im Gestell des Hochofens bestehenden, gegebenenfalls durch geeignete Zuschläge an Verbb. der alkal. Erden angereicherten Metallschlackenbades erzeugt. Dabei bildet das im Gestell des Hochofens angesammelte Eisen die Kathode, während die Anode innerhalb oder oberhalb der Schlackenschicht an einer Stelle angeordnet sind, wo sich die Beschickung des Ofens in elektrisch leitfähigem Zustande befindet.

**Kl. 21b. Nr. 165232** vom 28/10. 1903. [11/11. 1905].

**Joseph Bijur**, Borough of Manhattan (V. St. A.), *Aus Streifen zusammengesetzte Elektrodenplatte für Sammler mit Plantéformation*. Bei dieser aus Streifen zusammengesetzten Elektrodenplatte für Sammler mit Plantéformation liegen die zu formierenden Streifen in durch den aus inaktiver M. gebildeten Rahmen u. die von ihm ausgehenden, aus gleichem Material bestehenden Rippen gebildeten Plattenfeldern u. werden durch mit dem Rahmen bezw. mit den Rippen verbundene Querstege getragen. Um nun ein Werfen der Platten beim Schwellen der wirksamen M. zu verhindern, werden die Stege nachgiebig gestaltet u. die Streifen mit ihren beiderseitigen Enden nicht bis an den Rahmen herangeführt, so daß sie eine Bewegung in der Längsrichtung ausführen können. Wenn die wirksame M. zu schwellen beginnt, krümmen sich die Querstege in der Ebene der Platte, ohne seitlich auszuweichen oder aus der Rahmenebene herauszutreten, indem sie bei der Ausdehnung der an ihren Enden freibeweglichen Streifen nachgeben. Da außerdem die Platte durch Rippen unterteilt ist, so wird ein Werfen der ganzen Platten verhindert.

**Kl. 21b. Nr. 165233** vom 3/8. 1904. [7/11. 1905].

**Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen**, Kalk b. Köln a. Rh., *Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Stromsammler unter Verwendung von Zellulosederivaten*. Die Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Sammler kann nicht wie die bei sauren Sammlern verwendeten Diaphragmen aus der aus nitrierter Zellulose gebildeten Kunstseide bestehen, da diese von der Lauge in kürzester Zeit zerstört werden würde. An Stelle derselben wird nun die Kunstseide verwendet, welche durch Ausfällen der Zellulose aus ihrer Kupferoxydammoniaklsg. mittels Schwefelsäure in Fadenform gewonnen wird. Aus dieser kann man entweder Gewebe bilden, oder die losen Fäden können zu dünnen Lagen zusammengepreßt werden, oder es kann auch die Elektrodenplatte mit den Fäden umwickelt werden. Die Kunstseide quillt dann in der Lauge auf und gewährt bei ganz

geringem Gewicht eine vorzügliche Stromleitung und vollkommene Sicherheit des Einbaues auch bei geringem Plattenabstande.

**Kl. 21h. Nr. 164802** vom 23/12. 1903. [9/11. 1905].

**Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg und Walther Nernst, Göttingen, Elektrischer Heizkörper aus Silicium, Titan, Zirkon oder Thor und einem geeigneten Bindemittel.** Während z. B. Heizkörper aus Titan oder Silicium wegen der leichten Angreifbarkeit dieser Elemente durch den Sauerstoff und den Stickstoff der atmosphärischen Luft bei hoher Temperatur zu leicht zerstört werden, übertreffen Legierungen oder Verb. aus diesen beiden Elementen diese selbst bei weitem in ihrer Feuerbeständigkeit in freier Luft und bzgl. ihres F-; da sie außerdem den Vorteil einer positiven Charakteristik auch bei starken elektrischen Beanspruchungen besitzen, so sind sie als Heizkörper vorzüglich geeignet. Zur Herst. solcher *elektr. Heizkörper aus Titansilicium*, welches durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten oder durch einen geeigneten chem. Prozeß gewonnen werden kann, wird dieses in fein gepulvertem Zustande mit Porzellan, Titanoxyd oder sonstigen nicht leitenden Metalloxyden als Bindemittel in geeignete Form gebracht und durch energisches Brennen gehärtet. In Gestalt dünner Fäden können diese Heizkörper insbesondere auch als *Vorwärmer für Nernstlampen* dienen. Anstatt Silicium und Titan können auch *Zirkon* oder *Thor* verwendet werden, dagegen nicht Kohlenstoff, vermutlich weil er ein gasförmiges Verbrennungsprodukt liefert.

**Kl. 22a. Nr. 164989** vom 27/7. 1904. [9/11. 1905].

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen.** Die im Pat. 21178 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 449) beschriebenen Kombinationen von 2-Anthrol mit dem gewöhnlichen (unsulfierten u. sulfierten) Diazoverbindungen haben keine Bedeutung erlangt, da sie mit den entsprechenden Naphtolfarbstoffen nicht zu konkurrieren vermochten. Durch Kuppelung des *Anthrols* mit den Sulfosäuren des o-Diazophenols, denjenigen des 1-Diazo-2-naphtols, sowie des 2-Diazo-1-naphtols (vgl. die Pat. 145906, 148881, 148882, 153298, 156440, 157325, 163053, 160536 und 162009, C. 1903. II. 1099; 1904. I. 619; II. 750 und 1675; 1905. I. 481; II. 1143; I. 1678 und II. 730), und den Derivaten (Chlor- bzw. Nitroderivaten) dieser Verb. werden nun Farbstoffe erhalten, deren rote, blau-rote bis violette Nuancen auf Wolle beim Nachchromieren blau- bis gelbgrüne Färbungen liefern, welche allen heute bei Chromierzarbstoffen dieser Art erfordernten Echtheitseigenschaften in vorzüglicher Weise entsprechen.

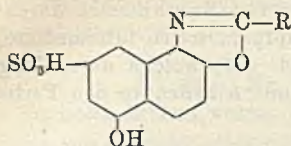
**Kl. 22a. Nr. 164990** vom 19/11. 1904. [10/11. 1905].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle.** Nitro-m-phenylendiamin ist bisher zur Darstellung von Wollfarbstoffen nicht verwendet worden. Durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der *Benzidin-* bzw. *Tolidin-m-disulfosäuren* mit 2 Molekülen Nitro-m-phenylendiamin gelangt man nun aber zu gelben Wollfarbstoffen, die bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle wolkerecht sind. Ebenfalls gelbe bis orange Farbstoffe mit denselben wertvollen Eigenschaften werden auch erhalten, wenn man eines der beiden Moleküle des Nitro-m-phenylendiamins durch *Phenylmethylpyrazolon*, *Methylketol* ( $\alpha$ -*Methylindol*) oder  $\beta$ -*Naphtol* ersetzt. Der Farbstoff aus der Benzidindisulfosäure und 2 Molekülen Nitro-m-phenylendiamin unterscheidet sich von dem isomeren, unter dem Namen *Pyraminorange R* im Handel befindlichen, rotorangen Baumwollfarbstoff nach Pat. 80973 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 674 und C. 95. II. 207), der für die

Zwecke der Wollfärberei praktisch nicht in Betracht kommt, durch seine wertvolle klare gelbe Nuance.

**Kl. 22a. Nr. 165102** vom 26/2. 1904. [11/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Die Naphtoxazoloxysulfosäuren der allgemeinen, neben-



stehenden Formel, in der R Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, liefern durch Kombination mit Diazoverbindungen wertvolle Farbstoffe, die sich durch ihre klaren Nuancen auf Wolle und Baumwolle und ihre Echtheit gegen SS., Alkalien und Licht auszeichnen. Die Naphtoxazoloxysulfosäuren werden

z. B. dargestellt durch die Einw. von Säureanhydriden oder -chloriden auf die 1-Amino-2,5-dioxynaphtalin-7-sulfosäure. So wird durch Einw. von Essigsäureanhydrid daraus die  $\mu$ -Methyl-1,2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure erhalten, die mit den einfachen Diazoverbb. der Benzolreihe klare, rote, Wolle u. Baumwolle rot färbende Farbstoffe liefert. Mit Diazophenoläthern, Diazonaphtalinen und Diazoacetanilid werden blaurote Prodd. erhalten. Die mit m-Nitrobenzoylchlorid aus der obigen Sulfosäure erhaltene  $\mu$ -Nitrophenyl-1,2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure gibt etwas roter, bzw. blauer färbende Farbstoffe. So färben z. B. die Farbstoffe aus Tolidin oder Dianisidin und 2 Mol. dieser S. ungebeizte Baumwolle blautichig violett. Beim Behandeln mit reduzierenden Agenzien geht die  $\mu$ -Nitrophenyl-1,2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure in die  $\mu$ -Aminophenyl-1,2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure über. Wird diese S. mit Diazoverbb. vereinigt, so entstehen klare, rote bis violette bis blaue Farbstoffe, die die Baumwolle direkt anfärben u. auf der Faser durch aufeinander folgende Behandlung mit salpetriger S. und  $\beta$ -Naphtol in waschechte u. lichtechte, klare, rote bis blaue Farbstoffe übergehen. Der Farbstoff, erhalten durch Kuppeln des Zwischenprod. aus Tolidin und 1 Mol. der  $\mu$ -Aminophenyl-1,2-naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure mit 1 Mol. 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure färbt die Baumwolle blau, derjenige aus der diazotierten Aminoazoverb., die aus Diazobenzolchlorid und 1-Naphtylamin-7-sulfosäure entsteht, und der oben erwähnten Aminophenylloxazoloxysulfosäure färbt violettblau.

**Kl. 22b. Nr. 163646** vom 13/3. 1901. [4/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 1898; vgl. frühere Zus.-Patente 126392. 125698. 126803. 127458. 127459. 131724. 140222. 151512 u. 159129; C. 1905. II. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Die nach dem Verf. der Patentschrift 159129 erhältlichen Alkylaminoalphyridoanthrachinonderivate lassen sich durch Behandeln mit sulfierenden Agenzien in wertvolle blaue bis grüne Farbstoff-sulfosäuren überführen. Letztere zeichnen sich vor den nach Anspruch 2 des Hauptpat. 107730 erhältlichen Farbstoff-sulfosäuren durch ganz erheblich klarere und schönere Nuancen, sowie durch ein bedeutend besseres Egalisierungsvermögen aus. Genannt sind die Sulfosäuren aus Dibrom-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon, 1,4-Methylaminoanilidoanthrachinon, 1,4-Methylamino-o-toluidoanthrachinon, 1,4-Methylamino-p-toluidoanthrachinon, 1,4-Methylaminobenzididoanthrachinon, symm. 1,5-Dimethyldiamino-4,8-di-p-toluidoanthrachinon und symm. 1,8-Dimethyldiamido-4,5-di-p-toluidoanthrachinon.

**Kl. 22b. Nr. 163647** vom 25/2. 1904. [4/11. 1905].

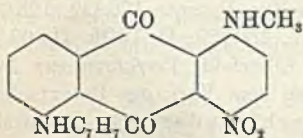
(Zus.-Pat. zu Nr. 103395; vgl. früheres Zus.-Patent 152013, C. 1904. II. 378.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Di-*

*aminodioxyanthrachinondisulfosäuren*. Ersetzt man in dem Verf. des Pat. 103395 die dort verwendeten Ausgangsmaterialien: p-Dinitroanthrarufin und p-Dinitrochryszazin durch das im Pat. 102532 (vgl. C. 99. I. 1232) beschriebene *Dibromdinitroanthrarufin*, sowie durch das in analoger Weise erhältliche *Dibromdinitrochryszazin*, so erhält man gleichfalls *Diaminoanthrarufindisulfosäure*, bezw. *Diaminochryszindisulfosäure*. Während demnach im Verf. des Hauptpat. Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt werden, findet nun ein Ersatz von Bromatomen durch die Sulfogruppe statt; hier, wie auch im Verf. des Hauptpat., treten intermediäre, in W. mit gelbbrauner Farbe l., labile Zwischenprodd. auf, welche durch längere Einw. von Alkalisulfit oder durch kurzes Erwärmen mit Alkalien in den Farbstoff übergeführt werden.

Kl. 22b. Nr. 165139 vom 7/4. 1901. [10/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe*. Lässt man auf die nach Pat. 156759 (vgl. C. 1905. I. 310) erhältlichen Nitroderivate alkylierter Aminoanthrachinone primäre aromatische Amine einwirken, so findet analog Pat. 139581 (C. 1903. I. 679) ein Austausch der Nitrogruppe durch den betreffenden Alkylaminrest statt. Sind mehrere Nitrogruppen vorhanden, so können dieselben successive ersetzt werden (vgl. auch Pat. 126542, C. 1901. II. 1373), wobei verschiedenartige Amine zur Anwendung gelangen können. Man gelangt so zu Verbb., welche je nach der relativen Stellung der Alkylaminogruppe zur Alkylaminogruppe rot, blau bis grün gefärbt sind (vgl. Pat. 127458, C. 1902. I. 506). Diese Verbb. sind identisch mit denjenigen, welche man erhält durch Kondensation der die Substituenten in gleicher Stellung enthaltenden Halogenderivate der Alkylaminoanthrachinone (vgl. die Pat. 139581 u. 159129, C. 1905. II. 92). Auch ist durch das Pat. 139581 die Kondensation aromatischer Amine mit gewissen Nitroalkylaminoanthrachinonen, welche nach anderem Verf. als dem des Pat. 156759 damals schon zugänglich waren, bereits bekannt. Nach dem neuen Verf. wird aus dem *1,4-Nitromethylaminoanthrachinon* und p-Toluidin das *1,4-p-Toluidinmonomethylaminoanthrachinon* (Pat. 159129), aus dem *p-Dinitroderivat des symm. 1,5-Dimethylaminoanthrachinons* (Pat. 156759) mit p-Toluidin der Farbstoff nach Beispiel 3 des Pat. 159129 erhalten. Durch nur partielle Substitution wird aus dem *4,5-Dinitro-1-methylaminoanthrachinon* durch Erhitzen mit p-Toluidin bis zum Violettwerden der Schmelze ein zwl.



Farbstoff vermutlich nebenstehender Konstitution, aus Pyridin in dunkelvioletten Kristallen, das *1-Methylamino-4-nitro-5-p-toluidinoanthrachinon*, erhalten. Es ist wl. in Methyl- und Äthylalkohol, ll. in Chlf. und Pyridin mit violetter Farbe, unl. in Salzsäure. Die Lsg. in konzentrierter

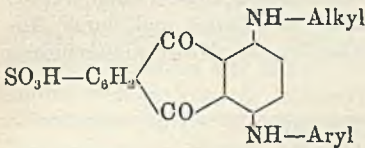
Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen graublau. Die in der Verbindung noch erhaltene Nitrogruppe kann durch die Aminogruppe (durch Reduktion), durch Alkylamin- und Arylaminreste ersetzt werden, wodurch eine große Zahl neuer, blauer bis grünblauer Farbstoffe erhalten werden kann.

Der Ersatz der zweiten Nitrogruppe durch den Toluidinrest kann natürlich auch durch weiteres Erhitzen der obigen Schmelze bis zum Grünblauwerden oder dadurch, dass man den vorstehenden Farbstoff der gleichen Behandlung unterwirft, erfolgen. Man erhält dann das *1-Methylamino-4,5-di-p-toluidinoanthrachinon* aus Pyridin + Methylalkohol in dunkelblauen Kristallen mit Metallglanz, die sich in Chlf. u. Pyridin mit grünblauer, in konz. Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe l. Letztere Lsg. wird beim Erwärmen violettrot, indem eine Sulfosäure entsteht, welche gebeizte oder ungebeizte Wolle in grünblauen Nuancen anfärbt. Aus dem *4,8-Dinitro-*

*1-methylaminoanthrachinon* werden die den beiden vorbeschriebenen Farbstoffen Isomeren, ein rotvioletttes Mono- und ein grünblaues Diarylidderivat, indem zunächst die Nitrogruppe in 8- und dann die in 4-Stellung durch den p-Toluidinrest ersetzt wird, erhalten. Ein in dunkelgrünen Nadeln kristallisierender, in organischen Solvenzien grün, in konz. Schwefelsäure gelb l. Farbstoff wird endlich erhalten, wenn man das durch starkes Nitrieren von  $\alpha$ -Monomethylaminoanthrachinon (Pat. 156759) erhaltliche Dinitroderivat mit p-Toluidin erhitzt, bis die Schmelze eine rein grüne Farbe angenommen hat.

Kl. 22b. Nr. 165140 vom 13/4. 1904. [10/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe*. Analog dem Verf. des Pat. 125666 (vgl. C. 1901. II. 1190) werden durch Klarheit und Schönheit ihrer Färbungen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Säurefarbstoffe erhalten, wenn man *1,4,6-Alkyldiooxyanthrachinonsulfosäuren* mit aromatischen Aminen kondensiert. Entsprechend dem Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Arylidogruppe kommt den Farbstoffen die nebenstehende Konstitution zu. Der hiernach mit p-Toluidin erhaltene Farbstoff l. sich in h. W. grünblau, in konz. Schwefelsäure blau, in Eg. u. Pyridin grünblau; ungebeizte Wolle wird in klaren grünblauen Tönen angefärbt.



Kl. 22c Nr. 164320 vom 4/4. 1905. [4/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 108550 vom 12/1.0 1898; vgl. früheres Zus.-Pat. 138763; C. 1903. I. 485.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel und Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine*. Die *Leukogallocyanine* des Hauptpat. lassen sich nun auch erhalten, wenn man die Reduktion der *Gallocyanine* statt mit chemischen Mitteln im elektrolytischen Bade bewirkt. Die dabei erhaltenen Prodd. sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften identisch mit den nach dem Hauptpat. erhaltenen. Die elektrolytische Reduktion hat gegenüber der rein chemischen außer der großen Einfachheit den Vorteil, daß man in die Reduktionsfl. keine fremden Substanzen zu bringen braucht, welche später wieder entfernt werden müssen. Man erhält vielmehr sofort Lsgg., welche eine weitere Reinigung erübrigen. Zur Ausführung des Verf. suspendiert man die Farbstoffe in verd. SS. und elektrolysiert unter Rühren im Kathodenraum einer durch Diaphragma geteilten Zelle. Als Kathodenmaterial kann man alle Leiter I. Klasse verwenden, die in der betreffenden S. unl. sind. Ein Zusatz von sog. Wasserstoffüberträgern, z. B. Zinn- und Titansalzen, ist nicht erforderlich.

Kl. 22e. Nr. 165149 vom 28/8. 1904. [7/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen*. Chlorierte Indigofarbstoffe in guter Ausbeute werden nun erhalten, wenn man trocknes Indigweiß in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert, mit der berechneten Menge Chlor, also z. B. 6 Atomen zwecks Herst. von *Dichlorindigo*, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, z. B. Jod, behandelt. An Stelle von Jod können auch andere Überträger, wie z. B. Eisenoxydulsalze, ferner an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff andere indifferente, wasserfreie Verdünnungsmittel verwendet werden.

Kl. 221. Nr. 165142 vom 10/6. 1903. [9/11. 1905].

Sylvain Levy, Mutzig i. E., *Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse für Zementwandungen*. Zur Herst. einer Füllmasse, welche sich sowohl mit der Oberfläche von Zement, als auch mit der Oberfläche von Metall verbindet und nach der Verb. elastisch genug bleibt, um Fugen in Zementarbeiten vollständig gegen W. abzudichten, mischt man *Braunstein*, *Bleinennige*, *Bleiglätte*, *Leinöl* und *Terpentin* und kocht diese Mischung etwa 6 Stunden lang. Hierbei verflüchtigt sich das Terpentin, und es bleiben nur seine festen Bestandteile, nämlich Harz, zurück. Der derart vorbehandelten Mischung wird dann Guttapercha zugesetzt, u. hierauf wird die ganze M. nochmals etwa 12 Stunden lang gekocht. Man erhält auf diese Weise ein schwarzes, zäh elastisches Prod., welches vor jedesmaligem Gebrauch, ohne Zusatz von Fl., über starkem Feuer erhitzt werden muß, um in einen mehr oder weniger dünnflüssigen Zustand übergeführt zu werden, in welchem es in die zu schließenden Fugen von Zementwandungen eingegossen wird. Größere Fugen können, nachdem sie mit der M. in einer Dicke von einem oder mehreren cm ausgefüllt sind, an der Oberfläche mit Zement oder Zementmörtel zugestrichen werden. Auch können metallene Gegenstände in Zement eingebettet und durch Ausfüllen der Trennungsfugen mit der neuen Füllmasse wasserdicht abgeschlossen werden.

### Bibliographie.

- Bertels, K., *Die Denkmittel der Physik*. Berlin 1905. 8. 72 SS. Mark 1,60.  
 Harbord, F. W., *Metallurgy of Steel*. With section on mechanical treatment of Steel. Revised edition. London 1905. 8. 792 pg. with figures. cloth. Mark 26.  
 Holleman, A. F., *Lehrbuch der organischen Chemie*. Deutsche Ausgabe. 4., verbesserte Auflage. Leipzig 1905. gr. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 10.  
 Kerr, W. R., *Peat and its Products*. London 1905. 8. 334 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,20.  
 Krone, H., *Über radioaktive Energie vom Standpunkte einer universellen Naturanschauung*. Halle 1905. 8. Mark 1.  
 Le Verrier, U., *Métallurgie générale. Procédés métallurgiques et étude des Métaux*. Paris 1905. 8. 407 pg. av. figures.  
 Löb, W., *Die Elektrochemie der organischen Verbindungen*. 3., erweiterte u. umgearbeitete Auflage von: *Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen*. Halle 1905. gr. 8. Mark 8.  
 Lorenz, R., *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*. Teil I: *Verbindungen und Elemente*. Halle 1905. gr. 8. mit 9 Abbildungen. Mark 8.  
 Nies, A. und Düll, E., *Lehrbuch der Mineralogie und Geologie für höhere Lehranstalten*. Stuttgart 1905. FRITZ LEHMANN'S Verlag. Preis geb. Mark 3.  
*Realencyklopädie der gesamten Pharmazie*. Begründet von E. GEISSLER und J. MÖLLER. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von J. Möller u. H. Thoms. Band V. Wien 1905. gr. 8. VII u. 724 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.  
 Zay, C., *Dizionario Tedesco-Italiano dei termini più usati nella Chimica e Mercologia*. Torino 1905. 12. 136 pg. Mark 1,50.

Schluss der Redaktion: den 4. Dezember 1905.